

# **D O S S I Ê T É C N I C O**

**Tecnologia dos compostos elastoméricos  
carregados com sílica**

**Vinícius Oliveira**

**Centro Tecnológico de Polímeros  
SENAI-RS**

**Janeiro  
2012**



## Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>3</b>
<b>2 FORMULAÇÃO E VULCANIZAÇÃO DE COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS .....</b>	<b>4</b>
<b>3 PROCESSAMENTOS DE COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS.....</b>	<b>7</b>
<b>4 CARGAS DE REFORÇO .....</b>	<b>8</b>
<b>4.1 Negro de fumo .....</b>	<b>8</b>
<b>4.2 Sílica.....</b>	<b>9</b>
4.2.1 Modificação superficial da sílica.....	10
4.2.2 Modificações da superfície da sílica através de organosilanos .....	10
<b>5 PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS .....</b>	<b>12</b>
<b>5.1 Efeito <i>Payne</i>.....</b>	<b>13</b>
<b>5.2 Avaliação de banda de rodagem utilizando <math>Tan \delta</math> .....</b>	<b>15</b>
<b>6 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS REFORÇADOS COM SÍLICA.....</b>	<b>16</b>
<b>6.1 Influências de outros insumos na reação de silanização.....</b>	<b>17</b>
<b>6.2 Reprocessamentos de compostos contendo sílica .....</b>	<b>17</b>
<b>7 Influência da silanização nas propriedades reológicas, físicas e dinâmicas .....</b>	<b>18</b>
<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>18</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>19</b>

	<h1>DOSSIÊ TÉCNICO</h1>	
---	-------------------------	---

## Título

Tecnologia dos compostos elastoméricos carregados com sílica

## Assunto

Fabricação de artigos de elastômeros vulcanizados

## Resumo

Demonstra a necessidade dos organosilanos e da tecnologia de produção/processo diferenciada na preparação de compostos elastoméricos carregados com sílica. Focando no processo em misturador tipo *banbury* e na apresentação de conceitos, tais como, efeito *Payne*, tração no molhado e resistência ao rolamento em produtos pneumáticos e o impacto que a silanização gera nas propriedades físicas, dinâmicas e reológicas.

## Palavras-chave

Dióxido de silício; elastômero; organosilano; polímero; processamento

## Conteúdo

### 1 INTRODUÇÃO

A sílica (dióxido de silício) é uma importante carga de reforço devido ao seu pequeno tamanho de partícula. No entanto o processamento de compostos elastoméricos carregados com sílica requer um processo diferenciado para se obter compostos de qualidade.

Segundo Braum (2006) e Leblanc (2002), a sílica apresenta energia superficial elevada e caráter polar devido à grande concentração de grupos silanóis (-Si-O-H) em sua superfície. Devido a essas características, a sílica apresenta difícil dispersão na matriz elastomérica e tem forte tendência de formar aglomerado, ou seja, a interação carga-carga é muito elevada. Para minimizar problemas devido ao uso de sílica em formulações são utilizados agentes de acoplamento tipo organosilanos, que melhoram a interação sílica-polímero, promovendo ligações químicas entre a matriz polimérica e a carga, com redução do número de grupos silanóis livres melhorando a dispersão da carga.

Ainda segundo Braum (2006), a indústria de pneumático que está em constante desenvolvimento no intuito de que seus produtos sejam mais seguros, duráveis e, ainda proporcionem economia de energia. Para alcançar essas metas são necessárias melhorias nas propriedades de resistência à abrasão, aderência em pista molhada e resistência ao rolamento, para isso foram desenvolvidas inúmeras formulações as quais utilizam sílica e silano em sua composição, as chamadas bandas de rodagem de baixa resistência ao rolamento.

Para Braum (2006), as propriedades desejadas em um pneumático possuem caráter antagônico, ou seja, quando há uma melhora, conseqüentemente há prejuízo das outras. Para elucidação do antagonismo e dificuldade em se conciliar estas propriedades, foi proposto o triângulo mágico demonstrado na Figura 1. Como se pode constatar a melhora de uma das propriedades é acompanhada pelo decréscimo das outras.

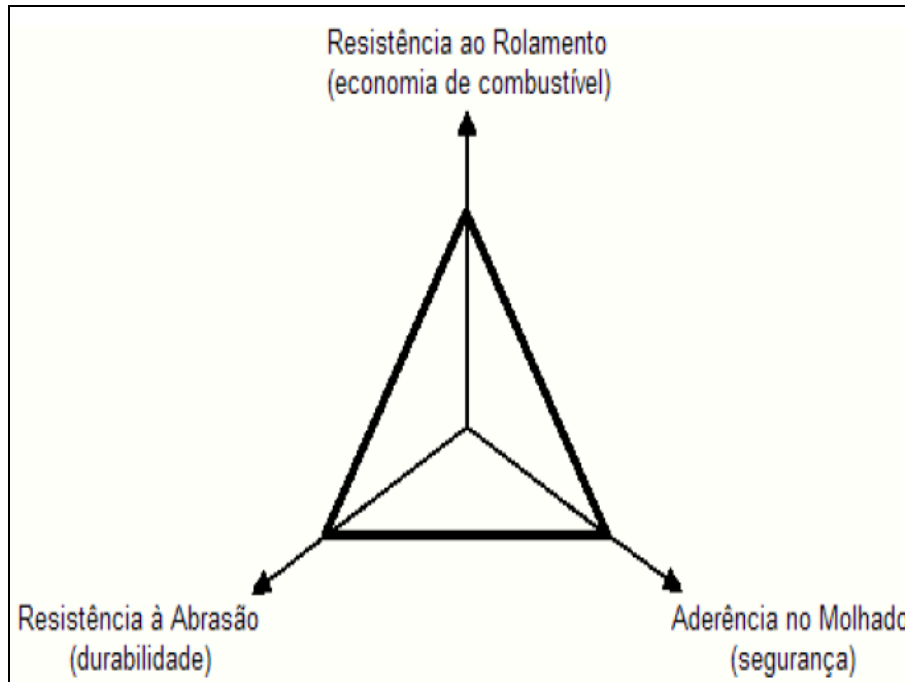


Figura 1 - Triângulo mágico e as características necessárias para bom desempenho de pneumáticos  
Fonte: (BRAUM, 2006, p. 1)

## 2 FORMULAÇÃO E VULCANIZAÇÃO DE COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS

De acordo com Rocha, Lovison e Pierozan (2007) a formulação de um composto elastomérico utiliza-se de vários ingredientes cujo número pode ser superior a dez. A seleção e combinação de um ou mais elastômeros e aditivos afeta diretamente as propriedades físicas, químicas, e dinâmicas do produto ou artefato final. Os objetivos principais de uma formulação são:

- Assegurar ao produto final as propriedades necessárias para que se satisfaçam as exigências de uso;
- Alcançar as características essenciais para a eficiente utilização dos equipamentos disponíveis;
- Obter processabilidade e propriedades desejáveis com o menor custo possível. (ROCHA, LOVISON E PIEROZAN, 2007).

A composição de um composto de borracha ou elastômero é dada em phr (*parts for hundred of rubber*), que significa partes do insumo por cem partes do elastômero. O Quadro 1 demonstra alguns dos ingredientes utilizados em formulações de borracha e suas respectivas funções.

Formulação	
Função	Exemplos
Elastômeros	NR, SBR, NBR
Ativadores da vulcanização	óxido de zinco, ácido esteárico
Aceleradores	MBTS, MBT, TMTD, TMTM
Agentes de cura ou vulcanização	enxofre, peróxidos orgânicos
Agentes de proteção	antioxidantes fenólicos ou amínicos
Auxiliares de processo	sabões de ácidos graxos ou ésteres
Cargas	negro de fumo, sílica precipitada, argilas
Plastificantes	óleos minerais, ftalatos
Outros ingredientes	pigmentos, agentes de expansão, retardadores

Quadro 1 - Ingredientes utilizados em formulações de borracha e suas funções

Fonte: (BRITO, 2009, p. 16)

Segundo Brito (2009) e Akiba e Hashim (1997), a reação de vulcanização de elastômeros somente acontece em polímeros ou macromoléculas que possuam instaurações, cujo processo consiste na reticulação das cadeias do elastômero com formação de uma rede tridimensional devido às ligações covalentes cruzadas. O processo de vulcanização altera as propriedades do elastômero, que muda de um comportamento predominantemente plástico para um comportamento elástico. A Figura 2 mostra de forma esquemática modificação física que ocorre no elastômero durante a reação de vulcanização, devido à formação de uma rede tridimensional.

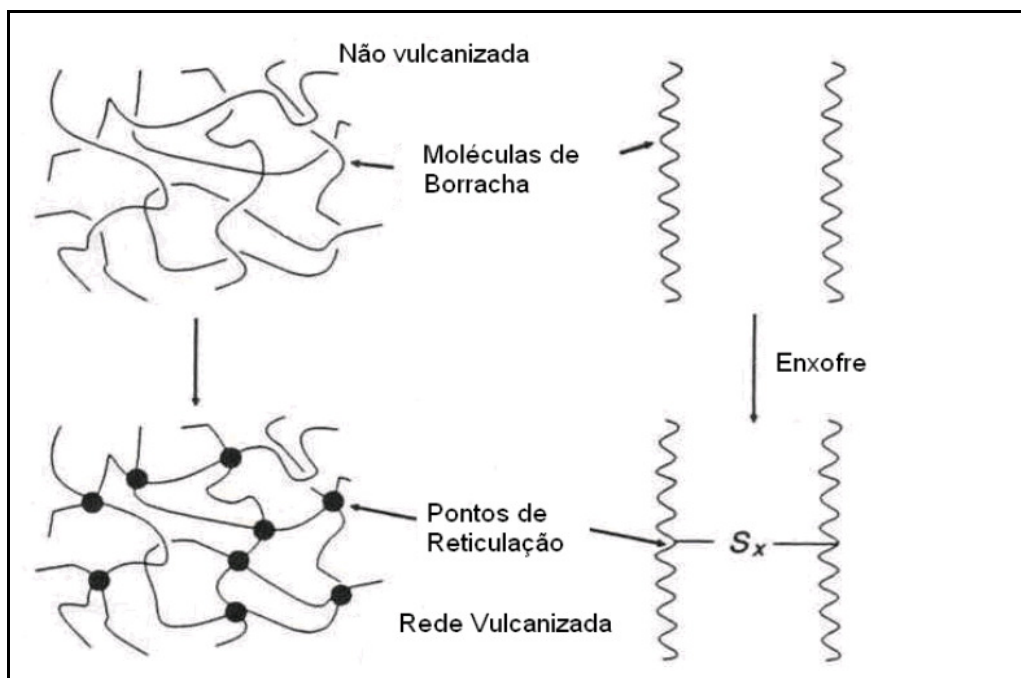


Figura 2 - Esquema ilustrativo da formação da rede elastomérica tridimensional devido a reação de vulcanização

Fonte: (BRITO, 2009, p. 18)

Brito (2009) ressalta que o processo de vulcanização é responsável pela formação de ligações entre as cadeias por pontes de enxofre, sendo que esta ligação pode ser mono-, di-, ou polisulfídica. A eficiência e a velocidade da reação de vulcanização são fortemente dependentes da utilização de ativadores e aceleradores, que atuam de forma efetiva sobre a mesma.

Conforme Akiba e Hashim (1997) os ativadores normalmente utilizados em formulações de borracha são o óxido de zinco e o ácido esteárico, que quando combinados reduzem o tempo de vulcanização e melhoram as propriedades da borracha. Os ácidos graxos como o ácido esteárico, são utilizados para a solubilização do zinco no sistema, deixando assim disponíveis íons zinco livres que irão formar complexos com os aceleradores.

Segundo Brito (2009) os precursores da reticulação são formados através da reação do complexo zinco-acelerador com os hidrogênios alílicos da cadeia insaturada formando dessa forma um intermediário de borracha ligada que pode reagir com outros intermediários de borracha ligada, ou com outras cadeias de polímero formando uma rede tridimensional através da ligação de diferentes cadeias.

Muitas ou quase todas as propriedades são afetadas pela densidade de reticulação, isto é, com o número de reticulações formadas. A Figura 3 ilustra os efeitos da densidade de reticulação sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados.

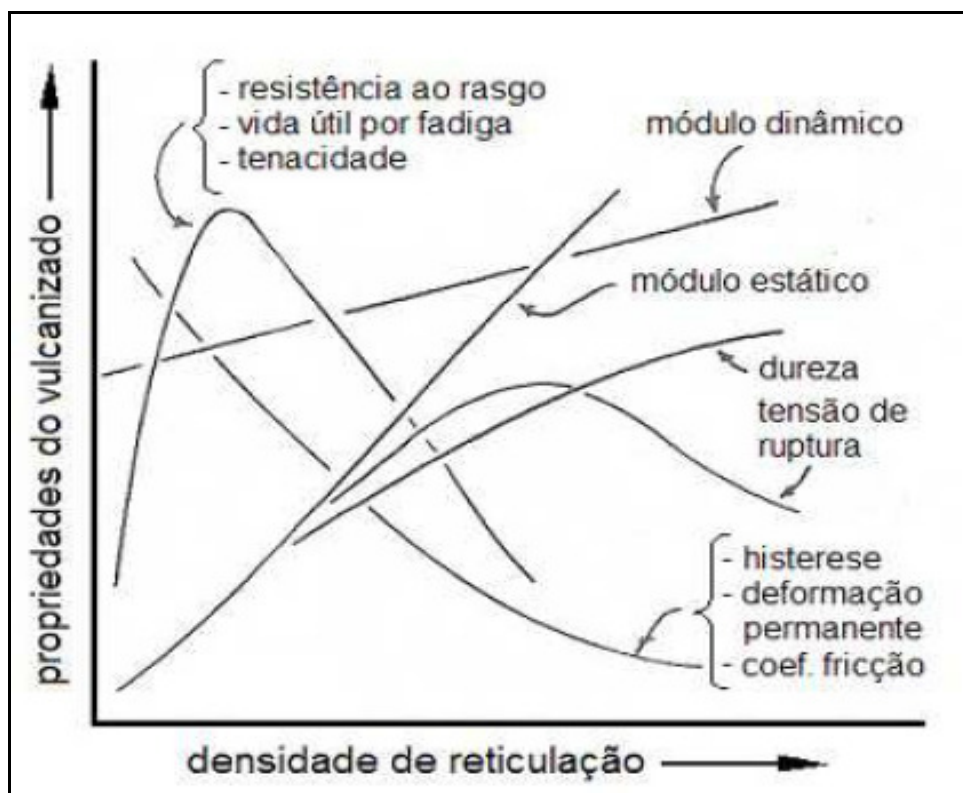


Figura 3 - Efeitos da densidade de reticulação sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados  
Fonte: (BRAUM, 2006, p. 14)

Braum (2006) ressalta que, tanto a resistência ao rasgo, quanto a vida útil por fadiga e tenacidade aumentam rapidamente com uma pequena densidade de reticulação, mas acabam diminuindo com o subsequente aumento do número de ligações cruzadas. Estas propriedades estão relacionadas com a energia de ruptura. A histerese é uma medida da energia de deformação que não é armazenada na rede do reticulado, mas convertida em calor, observa-se que esta propriedade diminui com o aumento do número de cadeias elasticamente efetivas.

Segundo Coran (1995) as propriedades relacionadas com a energia de ruptura aumentam com o grau de reticulação, e elas acabam apresentando um máximo para densidades de reticulação intermediárias.

Segundo Braum (2006) os módulos estáticos, que é uma medida da resposta elástica, e dinâmica, o qual pode ser decomposto em uma componente elástica e viscosa, aumentam com a densidade de reticulação. Esta variação dos módulos demonstra a mudança do comportamento plástico ou viscoso para o elástico, que ocorre durante o processo de vulcanização. Assim, é possível observar a dependência da densidade de reticulação nas propriedades físicas e propriedades dinâmico-mecânicas dos compostos elastoméricos.

### 3 PROCESSAMENTOS DE COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS

Segundo Dierkes (2005) a mistura de compostos elastoméricos é um processo complexo onde componente de estrutura, viscosidade e comportamento reológicos diferentes devem ser homogeneizados. Os processos físicos, por exemplo, a adsorção dos polímeros ou outros componentes na superfície de cargas e o aprisionamento de polímero dentro dos espaços vazios dos aglomerados e agregados da carga, são fenômenos necessários e ocorrem durante o processo de mistura.

De acordo com Rocha, Lovison e Pierozan (2007), o principal objetivo do processo de mistura é produzir a incorporação completa e a dispersão uniforme de todos os ingredientes da fórmula. O processo da mistura consiste em três etapas simultâneas chamadas de mistura simples, mistura laminar e mistura dispersiva. A mistura simples consiste em envolver o movimento de uma partícula de um ponto a outro, sem mudar sua forma física. O aumento na desordem é também chamado de mistura extensiva ou distributiva. Assim, se as forças de cisalhamento forem suficientemente grandes, as partículas poderão fraturar.

A Figura 4 demonstra as quatro mudanças físicas do ponto de vista dos ingredientes que ocorrem durante o ciclo de mistura.

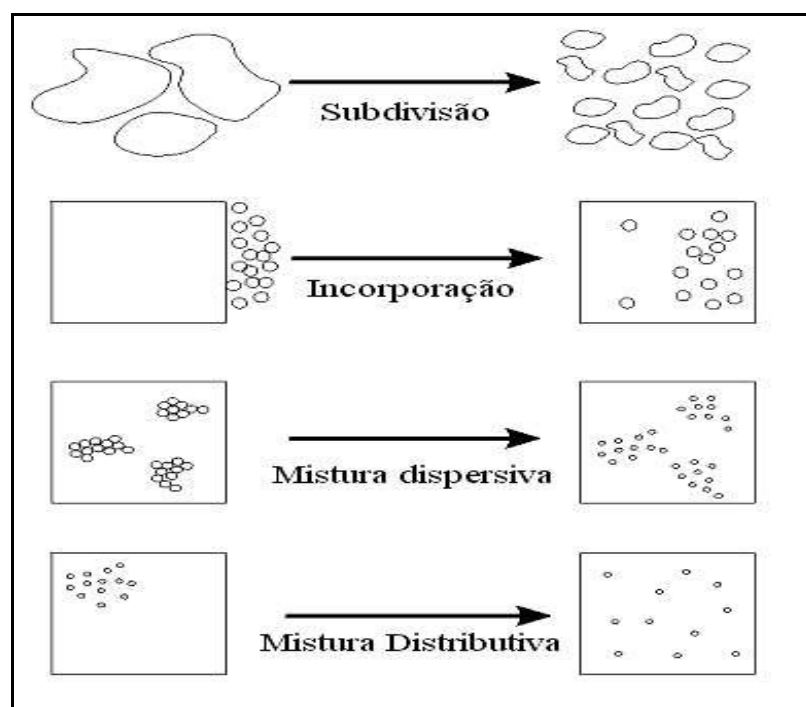


Figura 4 - Esquema das transformações físicas que ocorrem durante o processo de mistura

Fonte: Adaptado de (DIERKES, 2005, p. 20)



As cinco mudanças físicas segundo Dierkes (2005) são:

- **Subdivisão:** redução de tamanho dos ingredientes (antes da mistura) aumenta a eficiência e qualidade da operação posterior.
- **Incorporação:** a borracha é forçada a passar na área entre os rotores, entre as paredes da câmara no caso de um misturador fechado, e entre os cilindros de um misturador aberto. A incorporação ocorre quando os ingredientes unem-se à borracha. Ainda é importante lembrar que nessa etapa há a quebra dos aglomerados.
- **Dispersão:** ao final da incorporação a carga apresenta-se em aglomerados, então esses são quebrados, distribuídos e dispersos por simples mistura. A dispersão implica em dissipar, separar as partículas até uma última distribuição de partículas primárias cujas dimensões são relativamente pequenas.
- **Distribuição:** aumento da homogeneização (ocorre durante todo ciclo de mistura). Nessa fase não há alteração do tamanho e aparência física das partículas.
- **Plastificação:** as propriedades reológicas são modificadas para ajustar as subseqüentes operações. Essas alterações podem ser atribuídas à degradação da matriz polimérica, que ocorre durante a mistura pelos esforços de cisalhamento e também pela elevação da temperatura durante o processo. (DIERKES, 2005).

## **4 CARGAS DE REFORÇO**

Leblanc (2002) e Dierkes (2005) ressaltam que a borracha não é simplesmente um elastômero que sofreu um processo de reticulação das cadeias formando uma rede tridimensional. Existe ainda, uma grande variabilidade nos ingredientes como agentes de processo, de cura e quantidades consideráveis de cargas. As cargas utilizadas em elastômeros são caracterizadas geralmente pelo seu efeito de reforço, podendo essas ser ativas ou inativas. A designação ativa ou reforçante se refere à influência da carga na viscosidade do composto e nas propriedades mecânicas, tal como a tensão na ruptura, dureza, abrasão e resistência ao rasgo.

De acordo Luginsland, Frölich e Wehmeier (2004) os principais fatores que influenciam no reforço de elastômeros com cargas são: área superficial, quantidade, estrutura e atividade superficial da carga. A inserção de cargas traz consigo alterações nas propriedades dinâmicas como módulos viscosos, módulo elástico e o fator de perda, tendo efeitos diretos no desempenho de pneumáticos.

Conforme Leblanc (2002) as duas cargas que vem apresentando melhores capacidades de reforço em elastômeros são os negros de fumo e as sílicas. As técnicas de obtenção dessas cargas permitem o controle da estrutura e do tamanho de partículas, as quais têm influência direta no grau de reforço obtido através da inserção delas na matriz elastomérica.

### **4.1 Negro de fumo**

De acordo com Leblanc (2002) o negro de fumo é comumente utilizado na indústria da borracha, sendo constituído de um arranjo de partículas elementares esféricas, as quais apresentam diâmetro de 10 a 90 nm. Essas partículas apresentam-se em agregados de variadas formas dependendo do processo de manufatura. Existem quatro formas de agregados que podem ser reconhecidas, entre elas estão: esferoidal, elipsoidal, linear e ramificada. A partir dessas formas é possível realizar correlações entre a estrutura do agregado e a



capacidade de reforço da carga. Contudo, não há uma relação entre a forma do agregado e o padrão de classificação do negro de fumo, podendo vários formatos coexistir em um determinado *grade*.

Segundo Dierkes (2005) e Dick (2001) vários agregados formam uma estrutura maior, as quais são conhecidas como aglomerados, entretanto ao contrário dos agregados que não são quebrados durante o processo de mistura, os aglomerados são rompidos pelas forças cisalhantes presentes no processo de mistura, sendo assim os agregados são a menor unidade dispersível do negro de fumo.

De acordo com Leblanc (2002) existem classificações normatizadas para o negro de fumo. A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) utiliza quatro dígitos, Nxyz, para classificar o negro de fumo. O dígito “N” significa normal, ou seja, essa carga não irá interferir na reação de vulcanização. O segundo dígito “x” tem relação com o diâmetro da partícula elementar, e esse é inversamente proporcional a sua área superficial. Os dois últimos dígitos, “yz”, possuem relação com a estrutura do agregado, quanto mais elevado o valor desses dois dígitos maior será a complexidade do agregado, sendo apresentada assim uma maior capacidade de reforço.

## 4.2 Sílica

Leblanc (2002) ressalta que a sílica é uma importante carga de reforço devido seu pequeno tamanho de partícula. Assim com o negro de fumo a sílica apresenta uma similar complexidade partindo de partículas elementares esféricas para agregados e aglomerados. Como no negro de fumo os agregados da sílica não podem ser que quebrados, porém essa carga apresenta uma forte tendência à formação de aglomerados, através de pontes de hidrogênio resultando em fortes interações carga-carga, e a adsorção de materiais polares na superfície.

Conforme Leblanc (2002) e Dierkes (2005) a sílica atribui um grau de reforço menor do que o negro de fumo devido sua pobre interação entre polímero-carga. Isso ocorre devido à presença de grupos silanóis (-Si-O-H) em sua superfície os quais podem ser visualizados na Figura 5.

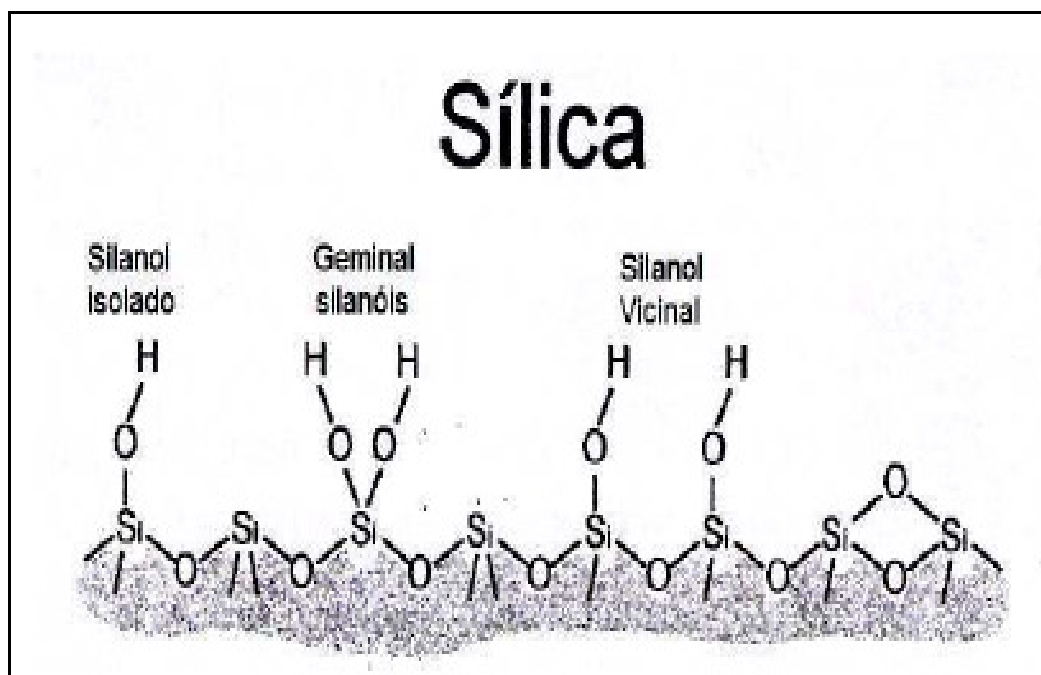


Figura 5 - Desenho esquemático de grupos silanóis na superfície da sílica

Fonte: (LEBLANC, 2002, p. 4)

De acordo com Braum (2006) e Leblanc (2002) os grupos silanóis atribuem à superfície da carga uma alta energia superficial e um caráter polar o que dificulta a dispersão da sílica gerando um produto final com propriedades físicas abaixo do esperado. Para solucionar esse problema a superfície dessa carga passou a ser tratada reduzindo assim sua energia livre superficial, permitindo a esta uma melhora na dispersão. Os tratamentos de superfície consistem em modificações físicas ou químicas.

#### 4.2.1 Modificação superficial da sílica

De acordo com Braum (2006) a modificação física da superfície da sílica consiste na adsorção de substâncias químicas através de interações do tipo dispersiva polar, ácido base e ligações de hidrogênio. Exemplos incluem glicóis, glicerol, trietanolamina, aminas secundárias e os acelerantes difenilguanidina (DPG) e di-otoluilguanidina (DOPG). Geralmente os grupos polares destas substâncias são dirigidos para a superfície da sílica e os menos polares para a matriz, aumentando assim a afinidade com o polímero e inibindo a formação de rede de carga. Este tipo de modificação superficial, entretanto, apresenta como inconvenientes o fato destes agentes serem extraídos por solventes ou evaporados a altas temperaturas. Além disso, sua aplicação deve ser evitada em compostos contendo elevados teores de sílica, devido à pobre interação polímero-carga proporcionada por esses.

Segundo Braum (2006) para modificação química da superfície da sílica são utilizados agentes, os quais podem ser classificados como: agentes monofuncionais, os quais apenas modificam as características superficiais da carga, e os agentes de acoplamento bifuncionais, capazes de reagir também com a borracha. Exemplos do primeiro caso são alguns álcoois e organosilanos monofuncionais, como o octadeciltrimetoxisilano (ODTMS), enquanto que os agentes de acoplamento bifuncionais de uso mais difundido na indústria de pneumáticos são os organosilanos bis (trietoxisililpropil) tetrasulfeto (TESPT) e bis (trietoxisililpropil) di sulfeto (TESPD).

#### 4.2.2 Modificações da superfície da sílica através de organosilanos

Braum (2006) ressalta que a indústria de pneumáticos obteve avanços no sentido de redução da resistência ao rolamento em pneus de passeio através da utilização de agentes de acoplamento bifuncionais, ou seja, organosilanos. Estima-se que a capacidade de economia de combustível proporcionada por tais pneus é de 3 a 4 % em relação àqueles que utilizam negro de fumo como carga reforçante. Estes agentes melhoram as características de processamento através das reduções das interações carga-carga, assim como promovem a melhoria nas propriedades do produto final pela formação de uma rede polímero-carga. Nas Figuras 6 e 7 são representadas as reações de ligação sílica-silano-polímero propostas na literatura

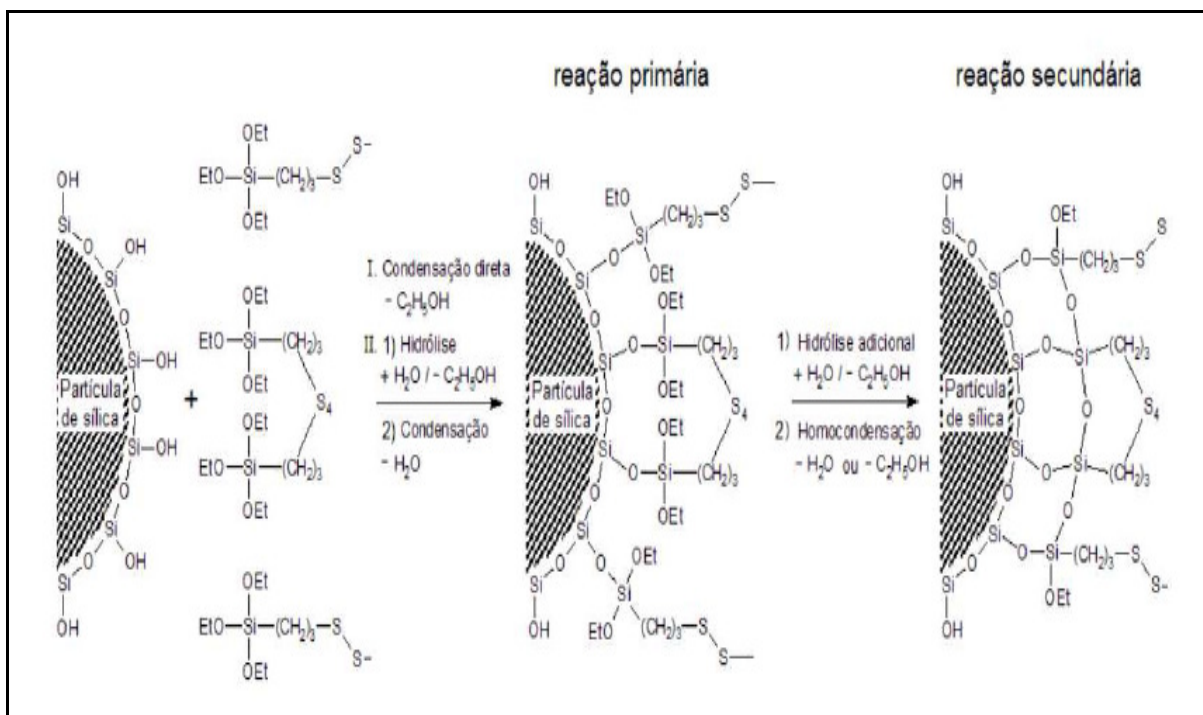


Figura 6 - Representação esquemática da reação primária e secundária da sílica com o silano TESPT  
 Fonte: (BRAUM, 2006, p. 44)

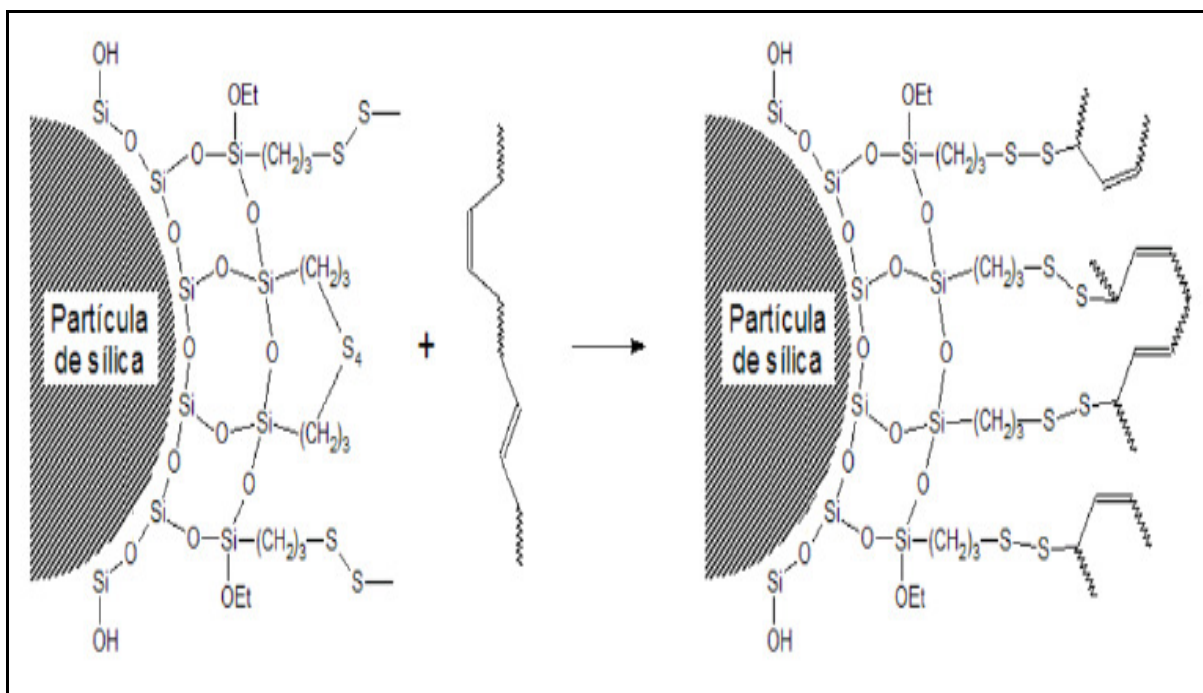


Figura 7 - Representação esquemática da reação do silano TESPT com um polímero Insaturado  
 Fonte: (BRAUM, 2006, p. 44)

Segundo Dierkes (2005) a formação de uma camada hidrofóbica ao redor da partícula da sílica pela reação de sílica-silano previne a formação da rede de carga-carga devido à redução da energia superficial específica. Em uma etapa que antecede a reação do silano com os grupos silanóis da superfície da sílica as moléculas de silano fazem contato com a superfície da carga por adsorção. Em seguida à reação química de sílica com o agente de acoplamento ocorre em duas etapas:

- A primeira etapa ocorre por meio de dois caminhos distintos: O primeiro envolve a condensação direta dos grupos etóxi do silano com os grupos silanóis da sílica, gerando etanol como subproduto. O segundo caminho ocorre através de uma etapa preliminar de hidrólise dos grupos etóxi seguido por uma reação de condensação com os grupos silanóis;
- Na segunda etapa ocorre uma reação secundária que consiste na reação de condensação entre as moléculas de TESPT adjacentes, já ligadas à superfície da sílica, com evolução adicional de etanol. Esta reação é 10 a 20 vezes mais lenta do que a primária e requer a presença de água para ocorrer, haja vista a requerida etapa preliminar de hidrólise. (DIERKES, 2005).

Segundo Görl e colaboradores (1999 apud BRAUM et al., 2006, p. 44), durante o processo de vulcanização ocorre a formação de um intermediário polissulfídico pela reação do TESPT, já ligado à sílica, com o acelerador CBS. Este polissulfeto substitui o átomo de hidrogênio alílico na cadeia polimérica, regenerando o acelerador e estabelecendo uma ligação química com o polímero. Também foi demonstrado que há uma queda na eficiência desta reação para formulações com maiores teores de enxofre, indicando uma competição entre as reações paralelas TESPT/CBS e CBS/S.

## 5 PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS

Conforme Brown (2006) os ensaios dinâmicos consistem em submeter uma amostra a deformações cíclicas, as quais possuem um comportamento senoidal, sob tensão ou deformação controlada. Todavia, quando uma tensão de cisalhamento é imposta de forma senoidal em um elastômero, o qual possui um comportamento viscoelástico, a deformação também será alternada senoidalmente, mas esta não estará em fase.

O Gráfico 1 apresenta um ciclo de tensão e deformação senoidal. Segundo Braum (2006) e Brown (2006) “o comportamento dinâmico de um elastômero pode ser expresso em termos do módulo elástico ou de armazenamento  $G'$ , o qual esta em fase com a deformação, e o módulo viscoso ou de perda  $G''$ , fora de fase em relação à deformação dinâmica.

Ressalta-se, que essas duas componentes são as partes reais e imaginárias do módulo de cisalhamento, quando descritos sob a forma complexa, Equação 1.

$$G^* = G' + iG''$$

Equação 1

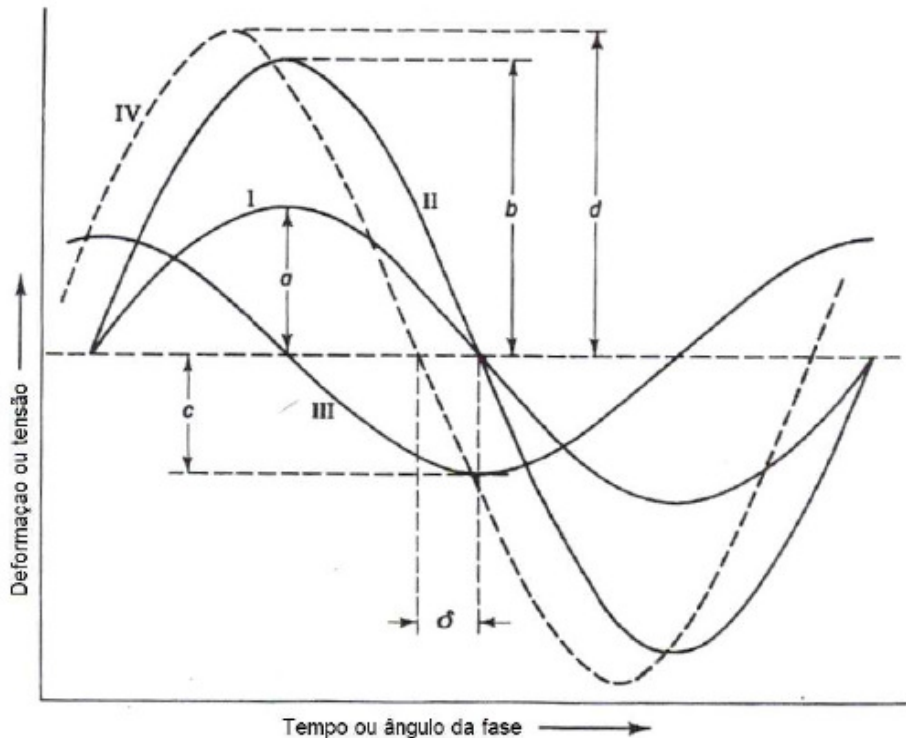


Gráfico 1 - Tensão versus deformação senoidal, I deformação, amplitude “a”; II tensão em fase, amplitude “b”; III tensão fora de fase, amplitude “c”; IV tensão total (resultante de II e III); amplitude “d” é o ângulo de perda

Fonte: (BROWN, 2006, p. 45)

O ângulo de fase pode ser definido em função da razão destes dois módulos, obtendo-se assim a  $\text{Tan } \delta$ , ou seja, a tangente do ângulo  $\delta$  o qual é apresentado no Gráfico 1, que é conhecido como fator de perda e este é muito utilizado na avaliação do comportamento viscoelástico de elastômeros. A Equação 2 demonstra a razão entre o módulo viscoso e o módulo elástico.

$$\text{Tan } \delta = G''/G'$$

Equação 2

De acordo com Braum (2006) e Brown (2006) ambos módulos dependem da temperatura e frequência da deformação aplicada, sendo esta dependência resultado do nível de mobilidade das cadeias poliméricas e seus segmentos.

### 5.1 Efeito Payne

O comportamento viscoelástico é visualizado através das propriedades dinâmico-mecânicas do composto elastomérico. Estas propriedades variam diretamente com o tipo de polímero utilizado nas composições.

Conforme Braum (2006) e Dierkes (2005) além da incorporação as cargas de reforço devem estar bem dispersas na matriz elastomérica, de forma que as interações entre cargas sejam minimizadas obtendo-se uma maior interação entre a carga e o polímero, para que ocorra de fato o efeito de reforço. Na Figura 9 é apresentado o módulo de cisalhamento complexo de borrachas carregadas com negro de fumo e sílica.

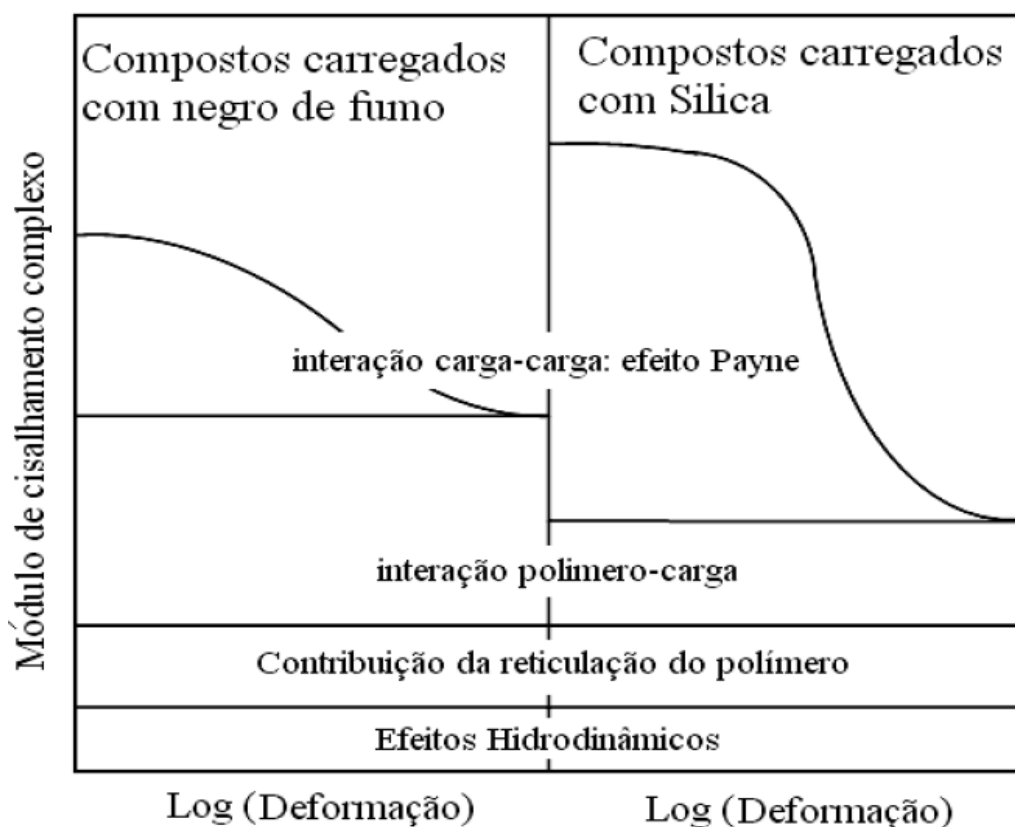


Figura 9 - Contribuições para o módulo de cisalhamento complexo de borrachas carregadas com negro de fumo e sílica [traduzida].  
Fonte: (DIERKES, 2005, p.11)

Segundo Braum (2006) e Dierkes (2005) a partir de determinadas concentrações de carga, as interações entre estas ocorrem predominantemente, ponto de percolação, sendo estabelecida uma rede de carga-carga e as propriedades do material mudam drasticamente. Essas interações entre cargas podem ser detectadas pelo decaimento do valor do módulo de cisalhamento complexo  $G^*$  em função da deformação, fenômeno conhecido por efeito Payne. Essa queda do módulo pode ser atribuída ao colapso da rede de carga-carga presente no composto.

Ainda para Dierkes (2005) a adição de partículas em um fluido viscoso resulta no aumento da viscosidade do fluido, esse efeito é conhecido por efeito hidrodinâmico. As interações polímero-carga também contribuem para o módulo de cisalhamento, esse fator possui influência direta com a estrutura da carga e as interações que esta pode realizar com o polímero. Cabe ainda ressaltar, que essas interações se dão pelo aprisionamento das cadeias do polímero nos vazios presentes nos aglomerados e agregados, ficando imobilizadas e protegidas da deformação. A interação polímero carga pode ser atribuída à interações físicas, como por exemplos forças de *Van der Waals* ou reações químicas, como no caso dos sistemas de sílica e organosilanos. Por fim, existe a contribuição da rede tridimensional criada durante a reticulação do polímero que também contribui para o módulo de cisalhamento complexo.



## 5.2 Avaliação de banda de rodagem utilizando Tangente de $\delta$

De acordo com Braum (2006) e Dierkes (2005) a partir da análise das curvas da Tangente de  $\delta$  específicas é possível realizar uma descrição do comportamento viscoelástico de compostos de banda de rodagem.

Segundo Braum (2006) e Wang (1998) deformações cíclicas do composto de banda de rodagem devido rotação e frenagem podem ser aproximadas com um processo de energia fornecida constante, porém envolvendo diferentes temperaturas e frequências. Desta forma, a resistência ao rolamento estaria relacionada ao movimento do pneu como um todo correspondendo há uma deformação com frequências na faixa de 10-100 Hz e temperatura de 50-80 °C. No caso da derrapagem ou aderência no molhado, a tensão é gerada pela resistência da superfície da pista ao movimento da banda de rodagem em contato com ela. Esse movimento tem relação com a rugosidade da pista, mas acredita que esteja em torno de  $10^4$  a  $10^7$  Hz, à temperatura ambiente. Essas frequências são muito elevadas para realizar medidas, por essa razão é aplicado o princípio da equivalência tempo-temperatura para reduzi-las a um nível mensurável a temperatura mais baixa, sendo estas na faixa de 0 – 30 °C.

Para Braum (2006) e Wang (1998) é possível através da avaliação do nível de  $\tan \delta$ , fazer inferências sobre as propriedades mais importantes de compostos de banda de rodagem como pode ser visto no Gráfico 2.

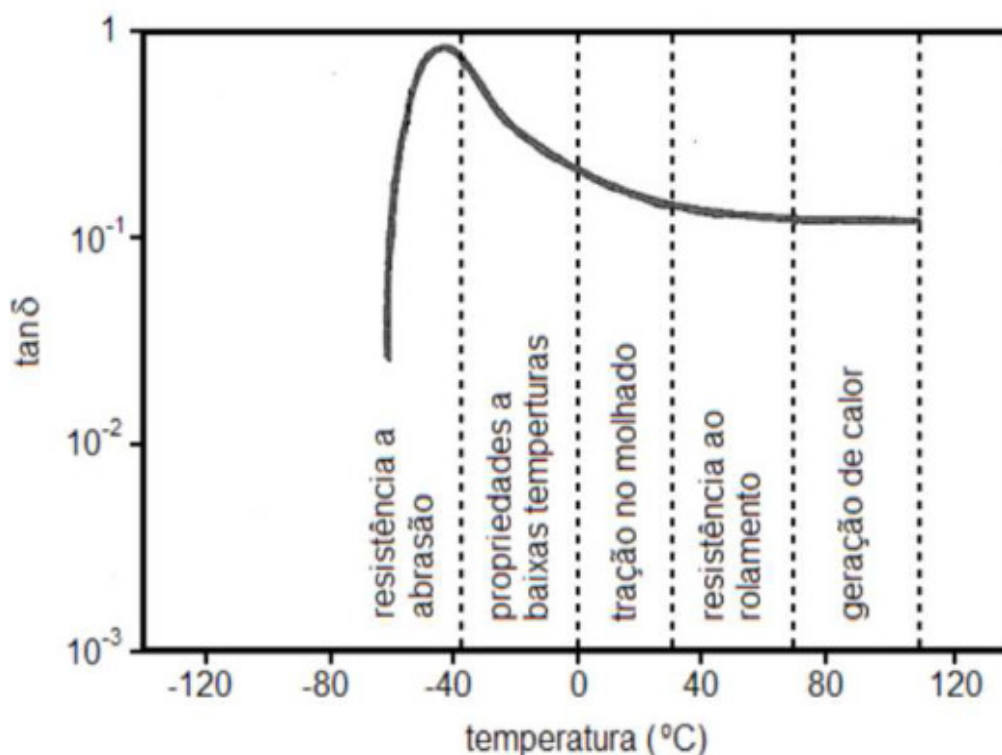


Gráfico 2 - Avaliação das propriedades de um pneumático através do  $\tan \delta$   
Fonte: (BRAUM, 2006, p.26)



## 6 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS REFORÇADOS COM SÍLICA

De acordo com Dierkes (2005), os compostos de sílica são sistemas difíceis em termos de estrutura, bem como o comportamento de processamento. Mistura de sílica com borracha é um desafio, uma vez que estes materiais não são compatíveis em vários aspectos:

- **Energia de superfície:** A energia livre superficial consiste em uma parte dispersiva e uma parte específica. A parte dispersiva da energia livre superficial de partículas de sílica é baixa, resultando em uma fraca interação entre o polímero e a carga, assim, um efeito de baixo reforço. A parte específica da energia livre superficial é alta, como consequência, a interação entre as partículas de carga é muito forte e a viscosidade de compostos de sílica é alta. Durante a mistura de borracha com sílica, as forças interpartículas precisam ser superadas, e uma ligação entre as partículas de sílica e do polímero tem que ser estabelecida;
- **Solubilidade:** uma boa condição de mistura é aquela em que existe um contato intenso entre partículas de carga e de polímeros, bem como uma distribuição homogênea dos agregados da carga dentro da matriz. O primeiro aspecto, o contato intenso entre a superfície da carga e da matriz de polímero, depende da molhabilidade da superfície da carga. A molhabilidade é determinada pela diferença dos parâmetros de solubilidade dos dois componentes, o que é bastante significativo no caso da sílica e um polímero não-polar;
- **Estrutura da carga:** a sílica possui uma elevada área superficial e uma alta porcentagem de volume vazio dentro de sua estrutura. Como a interação direta entre a carga e o polímero é bastante baixa, as cadeias de polímero podem ser conectadas a carga apenas por processos físicos. O polímero é preso nos vazios da estrutura resultando em borracha oclusa;
- **Propriedades viscoelásticas:** o polímero e a carga de sílica são materiais com propriedades inteiramente diferentes: O polímero não carregado é um material viscoelástico, e a carga consiste de partículas rígidas. Durante a mistura, a adição de sílica resulta em um forte aumento da viscosidade do composto, devido ao efeito hidrodinâmico, seguido por uma diminuição da viscosidade durante a mistura devido ao rompimento da estrutura da carga e liberação de borracha ocluída. A adição de sílica em elastômeros causa um forte aumento da viscosidade, por essa razão a carga deve ser adicionada em duas porções, sendo a primeira adição com o agente de acoplamento somado a sílica.

Segundo Braum (2006) e Dierkes (2006) estas deficiências na compatibilidade entre a carga e o polímero podem ser superadas pela aplicação de agentes de acoplamento, os quais formam uma ligação química entre a carga e o polímero. Os agentes mais comumente utilizados são organosilanos, eles reagem com a carga formando uma ligação do grupo silanol com o polímero através de uma ligação de enxofre. A aplicação de um agente de acoplamento melhora muito o comportamento de processamento, reduzindo a energia de superfície específica e o parâmetro de solubilidade de sílica, e ainda melhora as propriedades do produto final por um aumento da componente dispersiva da energia de superfície. No entanto, essas melhorias são acompanhadas por outros problemas:

- **Formação de etanol:** durante a mistura o silano deve reagir com grupos silanol na superfície da sílica formando etanol como produto. O etanol no sistema compete com o silano na adsorção de sítios de reação na superfície da sílica, resultando em uma redução da eficiência da silanização. Além disso, a condensação de etanol nos paredades da câmara de mistura resulta no deslizamento do composto ao longo das paredes da câmara de mistura, como consequência disso há uma redução da eficiência de mistura;

- Temperatura de processamento: a janela de temperatura do processo de mistura é limitada. No limite inferior a necessidade de ter uma taxa de silanização suficiente e no limite superior devido à baixa estabilidade térmica do silano. Temperaturas e tempos elevados podem promover uma leve reticulação, devido à degradação do silano, elevando a viscosidade do composto. As temperaturas da mistura devem estar entre 145 °C a 155 °C para obter uma boa silanização e evitar uma pré-reticulação;
- Influência de outros fatores: a cinética das reações de silanização são complicadas, pois dependem de inúmeros fatores, como estrutura da superfície da carga, as características do agente de acoplamento, a composição do composto, bem como os equipamentos. Em termos de equipamento de mistura, o *banbury* equipado com rotores interconectados é preferido porque este é caracterizado por um melhor controle de temperatura, o que permite trabalhar mais perto da temperatura de pré-reticulação em comparação com rotores tangenciais.

### 6.1 Influências de outros insumos na reação de silanização

De acordo com Braum (2006) e Dierkes (2005) as condições de reação, como a presença de outros ingredientes que compõem os compostos, temperatura de reação, a entrada de energia e remoção de etanol influenciam a reação silanização. Alguns aditivos concorrem com a reação de silanização, tais como óxido de zinco, ácido esteárico, álcoois e aminas influenciam na cinética da reação de silanização, pois eles bloqueiam sítios ativos na superfície da carga. Aminas, seja como parte da molécula de silano ou adicionados separadamente, têm uma elevada afinidade com a superfície da sílica e são facilmente adsorvidos, mas ao mesmo tempo eles têm um efeito catalítico na reação de hidrólise.

Sendo assim outros aditivos que podem interferir com a reação de silanização deve ser evitado na fase inicial da mistura. Exemplo, óxido de zinco que deve ser adicionado durante a etapa final de mistura juntamente com os aditivos de cura.

### 6.2 Reprocessamentos de compostos contendo sílica

Conforme Nijman e Leblanc (2008) o processamento de compostos elastoméricos carregados com sílica requer processo diferenciado e dispendioso, exigindo etapas de descarga, resfriamento e reprocessamento, para obter compostos de qualidade. As reações de silanização geralmente necessitam de tempos e temperaturas elevadas, sendo que essas temperaturas não podem exceder 160 °C em função da estabilidade térmica do silano. Portanto são necessários um ou dois reprocessamentos dos compostos para concluir o processo de silanização.

Ainda acordo com Nijman e Leblanc (2008) em função da necessidade de um melhor controle de temperatura são desejáveis misturadores com rotores interconectados. Durante a reação de silanização é liberado etanol sendo então necessário levantar o pilão durante a mistura.

Através dos dados obtidos no estudo desenvolvido por Nijman e Leblanc (2008) é possível visualizar a redução da queda do módulo elástico em função da deformação dinâmica, efeito *Payne*, em função do número de reprocessamentos que um composto é submetido. A redução do efeito *Payne* em compostos reprocessados foi atribuída nesse estudo à dispersão de aglomerados de sílica remanescentes nos processamentos anteriores, seguido do processo de silanização.

## **7 INFLUÊNCIA DA SILANIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS, FÍSICAS E DINÂMICAS**

Para Dierkes (2005) a modificação da superfície da sílica através de organosilanos acarreta em diversas alterações nas propriedades finais dos compostos e do artefato final. O nível de reforço proporcionado por uma carga a um composto elastomérico depende de muitas variáveis, dentre as quais a mais importante é a qualidade das interações polímero-carga que se estabelecem.

Conforme Ten Brinke (2003) a viscosidade do composto é influenciada pela silanização, esta é reduzida pela adição de silanos devido à redução na componente específica da energia livre superficial da sílica, o que leva a uma redução na interação entre as cargas possibilitando melhores dispersões e uma maior interação polímero-carga o que conseqüentemente reduz a viscosidade dos compostos.

Ten Brinke (2003) ressalta que a redução da viscosidade ocorre devido à reação dos grupos etóxi presentes nos silanos com os grupos silanóis da sílica, que torna a sílica mais compatível com a matriz elastomérica, e assim o molhamento das partículas, pelo polímero, é facilitado. Sendo assim a utilização de silanos promove a desaglomeração, molhabilidade e dispersão da sílica, o que reduz a viscosidade dos compostos.

Para Choi (2002), a presença da sílica nos compostos elastoméricos resulta em tempos de vulcanização mais longos e densidade de reticulação inferiores ao esperado. Esse comportamento ocorre em virtude da energia livre superficial presente na sílica, a qual adsorve os aceleradores que são responsáveis pela criação dos precursores de reticulação levando assim a tempos de cura mais longos e densidade de reticulação inferiores quando comparados aos compostos carregados com somente negro de fumo. A silanização reduz o número de grupos silanóis presentes na superfície da sílica diminuindo assim a adsorção de aceleradores gerando uma maior densidade de reticulação e tempos de vulcanização inferiores.

Conforme Braum (2006) Devido a melhor interação polímero-carga e a maior densidade de reticulação proporcionado pela utilização de organosilanos é possível observado um incremento nas propriedades físico-mecânicas como abrasão, resistência à tração, resistência ao rasgamento quando comparados a compostos carregados com sílica que não utilizam agente de acoplamento.

De acordo com Dierkes (2005) a aplicação de agentes de acoplamento resulta na formação de redes de carga-polímero. Esta estrutura fornece características especiais em termos de propriedades dinâmicas consideradas importantes no produto final: um pneu, uma menor resistência ao rolamento e melhor aderência em piso molhado.

### **Conclusões e Recomendações**

A sílica é uma importante carga de reforço devido seu pequeno tamanho de partícula. Contudo essa atribui um grau de reforço menor do que o negro de fumo devido sua pobre interação entre polímero-carga. Isso ocorre devido à presença de grupos silanóis na superfície da carga.

Estas deficiências na compatibilidade entre a carga e o polímero podem ser superadas pela aplicação de agentes de acoplamento, do tipo organosilano, os quais formam uma ligação química entre a carga e o polímero. Entretanto a utilização dos agentes de acoplamento em composto carregados com sílica requer processo diferenciado e dispendioso, exigindo etapas de descarga, resfriamento e reprocessamento, para obter compostos de qualidade. As

temperaturas da mistura devem estar entre 145 °C a 155 °C para obter uma boa silanização e evitar uma pré-reticulação.

É importante ainda salientar que alguns aditivos concorrem com a reação de silanização, tais como óxido de zinco, ácido esteárico, álcoois e aminas, os quais influenciam na cinética da reação de silanização, pois eles bloqueiam sítios ativos na superfície da carga. Sendo assim estes deve ser evitado na fase inicial da mistura.

## Referências

AKIBA, M.; HASHIM, A.S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Progress in Polymer Science**, Pittsburgh, n. 3, v. 22, p. 475-521, abr. 1997.

BRAUM, M. V. **Melhoria da interação polímero-carga através do uso de borracha de polibutadieno epoxidada**. 131 f. 2006. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Química, Porto Alegre, 2006.

BRITO, K. J. S. **Nanocompósitos de borracha SBR com nanoargila organicamente modificada**. 86 f. 2009. Dissertação (Mestrado)-Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

BROWN, R. **Physical testing of rubber**. 4. ed. London: Springer, 2006.

CHOI, S.S. Influence of storage time and temperature and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene-butadiene rubber compounds. **Polymer Testing**, Darmstadt, v. 21, n. 2, p. 201-208, fev. 2002.

CORAN, A. Y. Vulcanization: conventional and dynamic. **Rubber Chemistry & Technology**, Akron, v. 68, n. 3, p. 351-375, jul. 1995.

DICK, J. S. **Rubber technology**: compounding and testing for performance. Munich: Hanser, 2001.

DIERKES, W. **Economic mixing of silica-rubber compounds**: interaction between the chemistry of the silica-silane reaction and the physics of mixing. 248 f. 2005. Thesis (Ph. D)-University of Twente, Enschede, 2005. Disponível em: <[http://doc.utwente.nl/50743/1/thesis\\_Dierkes.pdf](http://doc.utwente.nl/50743/1/thesis_Dierkes.pdf)>. Acesso em: 25 jan. 2012.

LEBLANC, J.L. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. **Progress in Polymer Science**, Pittsburgh, n. 4, v. 27. p.627-687, maio 2002.

LUGINSLAND, H.D.; FRÖLICH, J.; WEHMEIER, A. Influence of different silanes on the reinforcement of silica-filled rubber compounds. **Rubber World**, Akron, n. 7, v. 229, p. 30-35, abr. 2004.

NIJMAN, G.; LEBLANC, S. L. Engineering performance and material viscoelástico analyses along a compounding line for silica based compounds. Part 1: mixing line performance analysis. In: FALL RUBBER COLLOQUIUM, 8, 2008, Hannover. **Anais...** Hannover: Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V., 2008. p. 87-89.

ROCHA. E. C.; LOVISON, V. M. H. P.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. 2. ed. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI CETEPO, 2007.

TEN BRINKE, J. W. et al. The influence of Sulfur and carbon rank on processing of a silica reinforced tire tread compound. **Composites Science and Technology**, Newark, v. 63, n. 8, p. 1165-1174, jun. 2003.

WANG, Meng-Jiao. **Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates**. Indianápolis: Rubber Division, American Chemical Society, 1998. *Paper* N°. 48. Disponível em: <<http://www.cabot-corp.jp/wcm/download/en-us/rb/CRP-213-292.pdf>>. Acesso em: 25 jan. 2012.

#### **Nome do técnico responsável**

Vinícius Oliveira – Engenheiro de Materiais / Técnico de Laboratório

#### **Nome da Instituição do SBRT responsável**

SENAI-RS / Centro Tecnológico de Polímeros SENAI

#### **Data de finalização**

26 jan. 2012