

DOSSIÊ TÉCNICO

Análise das Propriedades Dinâmico-Mecânicas em
Compostos de Borracha

Jordão Gheller Jr.
Frederico Salomão Hackbart

SENAI-RS

Centro Tecnológico de Polímeros
SENAI CETEPO

Novembro
2007

Sumário

1 INTRODUÇÃO	3
2 OBJETIVO	3
3 CONCEITOS	4
4 CONCEITO DE VISCOELASTICIDADE E DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS.....	5
5 Efeito DAS variáveis DO COMPOSTO nas propriedades dinâmicas DOS MATERIAIS ELASTOMÉRICOS	13
5.1 Efeito da temperatura	14
5.2 Influência do peso molecular e distribuição do peso molecular.....	15
5.3 Efeito das cargas.....	16
5.4 Efeito do grau de cura	18
5.5 Efeito dos plastificantes	19
6 Métodos de teste	20
6.1 Métodos de vibração livre	20
6.2 Métodos de Vibração Forçada	20
7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	20
Referências	21

 <p>BRT Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas</p>	<p>DOSSIÊ TÉCNICO</p>	 <p>FIERGS SENAI</p>
--	-----------------------	---

Título

Análise das propriedades dinâmico-mecânicas em compostos de borracha

Assunto

Fabricação de resinas termoplásticas

Resumo

Propriedades dinâmicas em materiais elastoméricos são características importantes para vários produtos de engenharia. Ensaio dinâmico podem ser realizados tanto no composto cru como no composto vulcanizado. Informações valiosas a cerca das propriedades e estrutura destes materiais podem ser obtidas através destes ensaios. O presente dossiê está focado na avaliação das propriedades dinâmico-mecânicas dos materiais já vulcanizados.

Neste dossiê são apresentados os conceitos de viscoelasticidade aplicados em polímeros, as formas de determinação sob condições dinâmicas e uma avaliação da influência de diferentes parâmetros de processo e composição que afetam nas propriedades dinâmicas dos materiais elastoméricos.

Palavras-chave

Elasticidade; elástico; polímero; propriedade mecânica

Desenvolvimento do Conteúdo

1 INTRODUÇÃO

Borrachas são materiais viscoelásticos, sendo o resultado da combinação das propriedades viscosas e elásticas do material. A contribuição de cada propriedade é dependente do tempo, temperatura, tensão e deformação. A correta avaliação das propriedades dinâmicas de um material elastomérico são de fundamental importância para uma seleção adequada do tipo de material com o qual a peça será produzida.

2 OBJETIVO

É aceito hoje que sistemas poliméricos quando utilizados dinamicamente são submetidos a cargas, deformações, frequências e temperaturas variadas. O conhecimento destes fatores é de grande importância para o projetista ou engenheiro do produto, de forma que ele possa avaliar a performance do material em condições dinâmicas semelhantes às encontradas na prática. Sendo assim, os engenheiros e formuladores da indústria deverão ter sempre clara a relação entre as propriedades dinâmicas do material e a performance do produto final, e devem trabalhar de forma a desenvolver um produto com desempenho compatível.

3 CONCEITOS

As propriedades dinâmicas dos elastômeros sempre foram um fator importante e um diferencial para este tipo de material. Desde a época do descobrimento da América pelos europeus a resiliência da borracha era um fator importante na sua aplicação como bolas utilizadas em jogos indígenas. Do lado oposto, mas não menos importante, está a propriedade de absorção de vibração observada em materiais elastoméricos, muito útil na fabricação de vagões de trem no século 19. Nos dias atuais, as propriedades dinâmicas dos elastômeros são muito importantes em algumas aplicações que a borracha se destina, tais como:

- Buchas;
- Coxins;
- Pneus;
- Batentes.

Sendo assim, é de suma importância que os técnicos da indústria da borracha e os usuários destes artefatos saibam como as propriedades dinâmicas são medidas e interpretadas.

Algumas vezes, em função do tempo e custos, ensaios quase-estáticos são utilizados para aprovação de lotes ou produtos. Como exemplo, um produtor de buchas para automóveis pode considerar para controle de qualidade e qualificação do produto, a dureza Shore A e o módulo a 300 %. Esta avaliação pode ser considerada arriscada, pois as condições de uso da bucha influenciarão positivamente ou não nas propriedades do material. Se pega um exemplo da influência do tipo de negro-de-fumo no módulo estático, dinâmico e na dureza Shore A de um composto de borracha, conforme apresentado na (TAB. 1). Efeitos significativos são indicados pelo sinal "+". Efeitos considerados pouco significativos ou inexistentes são indicados com o símbolo "0".

Tabela 1. Efeito do tipo e teor de negro-de-fumo nas propriedades dos compostos

Propriedade	Área superficial do negro-de-fumo	Estrutura do negro-de-fumo	Teor de negro-de-fumo
Módulo a 300%	0	+	+
Dureza Shore A	+	+	+
Módulo dinâmico a baixas deformações	+	0	+
Módulo dinâmico a altas deformações	0	+	+

Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI CETEPO, 2007.

Uma rápida comparação dos efeitos dos diferentes negros-de-fumo nas propriedades dos polímeros mostra que existem inconsistências entre as medidas estáticas e dinâmicas. A lição que se tira desta análise é a necessidade da realização de medidas dinâmicas nos compostos que irão trabalhar sob este tipo de solicitação, caso contrário, desagradáveis surpresas poderão aparecer na performance do artefato no meio do caminho.

O tipo de ensaio dinâmico-mecânico a ser realizado dependerá das exigências do artefato bem como dos recursos disponíveis para a realização do mesmo. Além da disponibilidade de recursos técnicos para a realização dos testes, os parâmetros de teste também têm fundamental relevância nos resultados a serem obtidos. Faz-se necessário testar o material em temperaturas, frequências, deformações relevantes para o material ou artefato a que se destina o composto analisado.

No entanto, antes de se definir as condições de teste, devem-se conhecer e entender os resultados a serem obtidos através de uma revisão dos conceitos de viscoelasticidade.

4 CONCEITO DE VISCOELASTICIDADE E DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS

Ao analisar peças ou conjuntos de peças submetidas a alguma forma de excitação, variável com o tempo, com a intenção de determinar a resposta destas peças, nos deparamos com o objetivo básico da parte da mecânica dos meios contínuos conhecida por mecânica vibratória (GROEHS, 2005). Este conceito básico sobre a análise de respostas de sistemas a esforços dinâmicos independe do material dos quais estes são compostos, entretanto é importante ficar bem claro que materiais diferentes normalmente possuem propriedades e apresentarão respostas diferentes às excitações neles impostas. Neste dossiê a viscoelasticidade será abordada sob o ponto de vista da mecânica vibratória.

Ao realizar a análise de um sistema mecânico no qual é aplicada uma condição de contorno (de força ou de deslocamento) variável com o tempo, além da excitação três forças são importantes para a determinação da resposta deste, sendo estas as seguintes:

- Forças de inércia: relacionadas tanto com a massa dos componentes quanto com a suportada pelo sistema. Esta força se apresenta da seguinte maneira:

$$F_i = m \times a \quad (1)$$

Onde F_i é a força de inércia, m é a massa equivalente do sistema e a é a aceleração deste. Chamando de x o deslocamento do sistema e sabendo que a derivada segunda do deslocamento é a aceleração, a equação anterior pode ser escrita em termos de deslocamento da seguinte forma:

$$F_i = m \times \ddot{x} \quad (2)$$

- Forças reativas: relacionadas com o amortecimento existente no sistema, ou seja, com a dissipação de energia que ocorre no movimento deste. O amortecimento pode ser viscoso ou por atrito, sendo do nosso interesse o amortecimento viscoso que é calculado com a fórmula abaixo.

$$F_R = c \times \dot{x} \quad (3)$$

Onde F_R é a força reativa, c é o coeficiente de amortecimento e \dot{x} é a velocidade do sistema. Usualmente, quando se trata do comportamento de materiais elastoméricos, a questão viscosa (de amortecimento) é abordada através da equação:

$$\sigma = \eta_e \times \dot{\epsilon} \quad (4)$$

Onde σ é a tensão, η_e é o coeficiente de viscosidade Newtoniano em tensão (GENT, 2007) e $\dot{\epsilon}$ é a taxa de deformação. A equação (4) é uma forma alternativa de escrever a equação (3) (GENT, 2007). Tendo em vista a abordagem da viscoelasticidade através da mecânica vibratória, neste dossiê a equação utilizada para definir o amortecimento viscoso será a equação (3).

- Forças restitutivas: relacionadas com a elasticidade (ou seu inverso, a rigidez) do sistema, ou seja, com a capacidade que este possui de armazenar energia

quando necessário, liberando esta posteriormente. O cálculo destas forças é realizado através da conhecida Lei de Hooke, apresentada a seguir.

$$F_r = k \times x \quad (5)$$

Onde F_r é a força restitutiva, k é a constante de mola (ou rigidez) do sistema e x é o deslocamento deste.

Desta forma, sistemas mecânicos podem conter uma, duas ou as três forças (inercial, reativa e restitutiva) juntas. Para facilitar a compreensão destas, considere a configuração apresentada na FIG. 1.

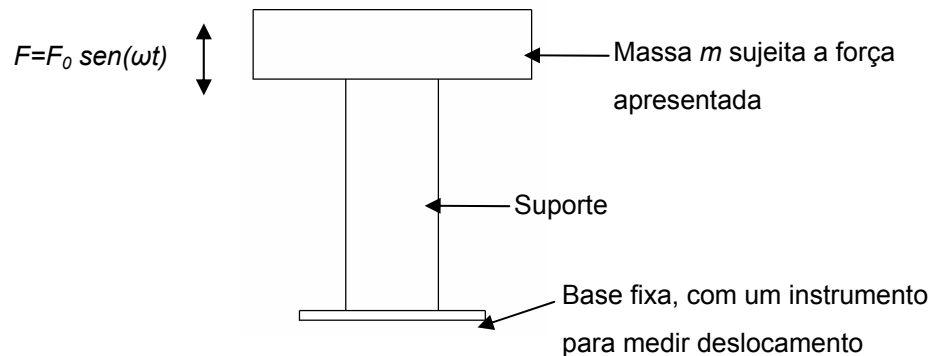


Figura 1 - Sistema mecânico excitado por força harmônica.
Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI CETEPO, 2007.

O sistema acima é composto por uma massa, um suporte e uma base, sendo que se deseja saber como a base responde à excitação harmônica aplicada na massa. Conforme a FIG 1, a excitação aplicada na massa é:

$$F = F_0 \text{ sen}(\omega t) \quad (6)$$

Normalmente, na realização de ensaios dinâmicos, o corpo-de-prova é submetido a esforços senoidais semelhantes ao da equação (6). Esta excitação harmônica (que está representada graficamente na FIG 2) é representada pela função:

$$f(x) = A \cdot \text{sen}(\omega t) \pm B \quad (7)$$

Onde A é a amplitude, B é o valor médio e ω é a frequência da excitação em rad/s, que está relacionada com o período (T) através da fórmula:

$$T = \frac{2 \times \pi}{\omega} \quad (8)$$

A FIG. 2 mostra o esforço cíclico aplicado em ensaios dinâmicos.

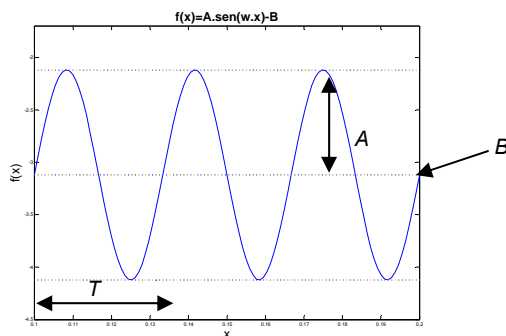


Figura 2 - Esforço cíclico normalmente aplicado em ensaios dinâmicos.
 Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI CETEPO, 2007.

A excitação aplicada ao componente pode ser controlada:

- Pela força, obtendo uma resposta em termos de deslocamento;
- Pelo deslocamento, obtendo uma resposta de força.

Uma observação importante neste ponto é que, para generalizar os resultados obtidos, tanto a força quanto o deslocamento utilizados são relativos, sendo a força relativa a área do componente (grandeza chamada de tensão) e o deslocamento relativo ao tamanho inicial do componente (grandeza chamada de deslocamento). Assim, fica fácil concluir que as unidades de medida de tensão são expressas em $\frac{\text{força}}{\text{área}}$, e que a deformação é adimensional

$$\left(\frac{\text{comprimento}}{\text{comprimento}} \right).$$

Voltando ao sistema da Figura, será feita a comparação da resposta da base para duas situações: suporte feito de aço-carbono e suporte feito de um material elastomérico. Considere inicialmente a resposta obtida na base quando o suporte é feito de aço-carbono.

Como se pode observar na Figura, a excitação e a resposta estão em fase, ou seja estão alinhadas, apesar de terem amplitudes diferentes. Esta figura apresenta o comportamento de um sólido elástico perfeito que possui somente a força restitutiva (elástica) e, conseqüentemente, não possui força reativa (de amortecimento).

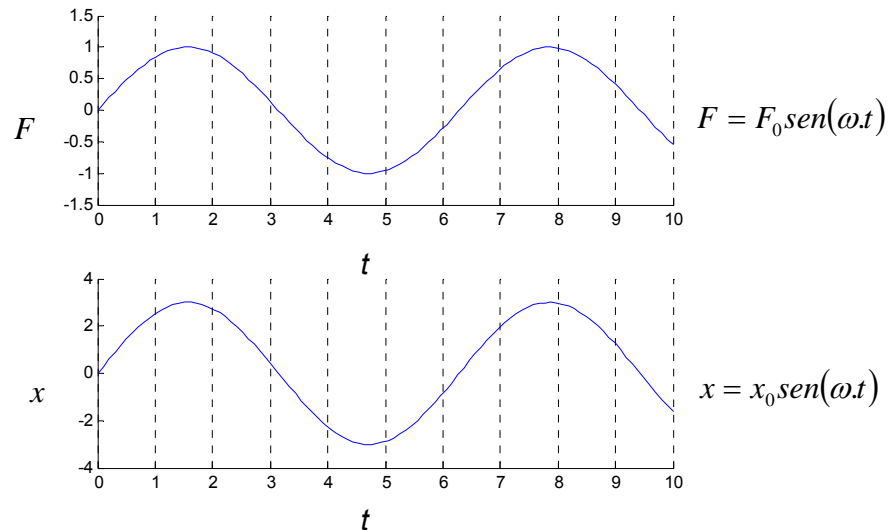


Figura 3 - Excitação (Gráfico Superior) e resposta (Gráfico Inferior) da base em função do tempo, com suporte feito de aço-carbono.

Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI CETEPO, 2007.

Na prática, o suporte de aço-carbono não teria uma resposta tão perfeita quanto a apresentada na Figura, mas os efeitos de amortecimento nestes materiais normalmente são desprezados e eles são considerados materiais 100 % elásticos.

Na Erro! Fonte de referência não encontrada. está a representação esquemática do sistema mecânico (

Figura) quando o suporte é constituído de aço-carbono (ou outro material considerado 100 % elástico).

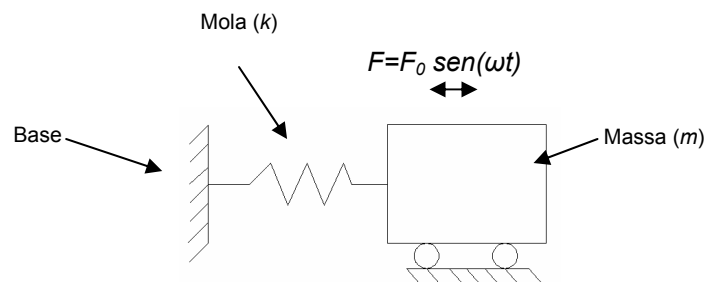


Figura 4 - Representação do sistema com suporte constituído de material elástico

Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI CETEPO, 2007.

Sabendo que a mola exerce uma força na massa em movimento (força restitutiva – Equação (5)), e considerando a inércia do sistema (força inercial – Equação (2)) e a força de excitação, podemos fazer um balanço das forças que atuam neste (GROEHS, 2005) e deduzir que a equação que o descreve é:

$$m\ddot{x} + kx = F_0 \text{sen}(\omega.t) \quad (9)$$

Observe agora na Figura 1 a resposta da base quando o suporte usado é constituído de um material elastomérico.

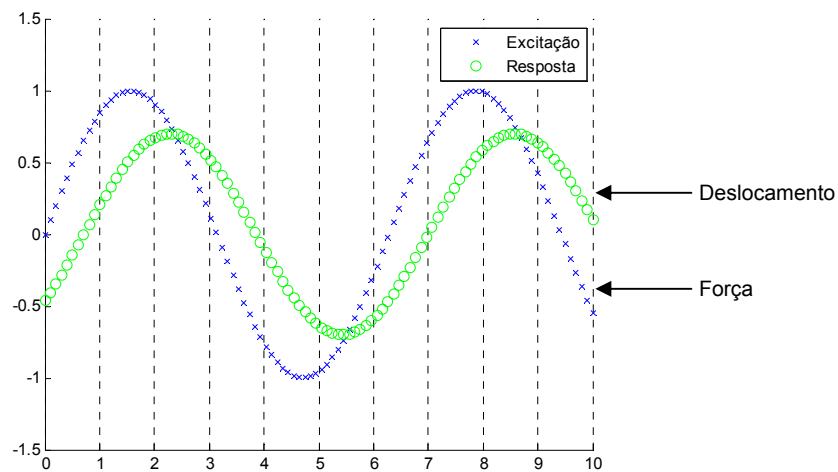


Figura 1 - Excitação e resposta da base com suporte feito de material elastomérico.
Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI CETEPO, 2007.

Neste caso é possível notar que, além das amplitudes diferentes, a excitação e a resposta estão defasadas. A equação da excitação continua igual (equação (6)), entretanto a da resposta fica:

$$x = x_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \delta) \quad (10)$$

Onde x_0 é a amplitude de deslocamento, ω é a frequência angular, t é o tempo e δ é a fase, que está relacionada a defasagem obtida entre a excitação e a resposta.

Aplicando um pouco de trigonometria na função da resposta obtida, podemos entender melhor o que ocorre no sistema. Este tratamento matemático está demonstrado a seguir.

A função

$$x = x_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \delta) \quad (11)$$

pode ser reescrita da seguinte forma:

$$x = x_0 [\text{sen}(\omega \cdot t) \cdot \cos \delta + \cos(\omega \cdot t) \cdot \text{sen} \delta] \quad (12)$$

Sendo δ uma constante (obtida através da defasagem entre a excitação e a resposta), define-se o seguinte:

$$\cos \delta = \text{cte} = A \text{ e } \text{sen} \delta = \text{cte} = B \quad (13)$$

Substituindo na equação anterior:

$$x = x_0 [A \cdot \text{sen}(\omega \cdot t) + B \cdot \cos(\omega \cdot t)] = x_0 A \text{sen}(\omega \cdot t) + x_0 B \cos(\omega \cdot t) \quad (14)$$

E considerando:

$$x_1 = x_0 A \sin(\omega t) \quad \text{e} \quad x_2 = x_0 B \cos(\omega t) \quad (15)$$

Obtemos:

$$x = x_1 + x_2 \quad (16)$$

Desta forma, pode-se dizer que a resposta obtida para o sistema é a soma de duas componentes. A componente x_1 está em fase com a excitação (já que ela também possui somente a função seno) e, devido à semelhança desta com a resposta de materiais elásticos, é denominada componente elástica da resposta. Já a componente x_2 está defasada 90° em relação a excitação, sendo denominada a componente viscosa da resposta. Os gráficos das duas estão apresentados a seguir (FIG. 6).

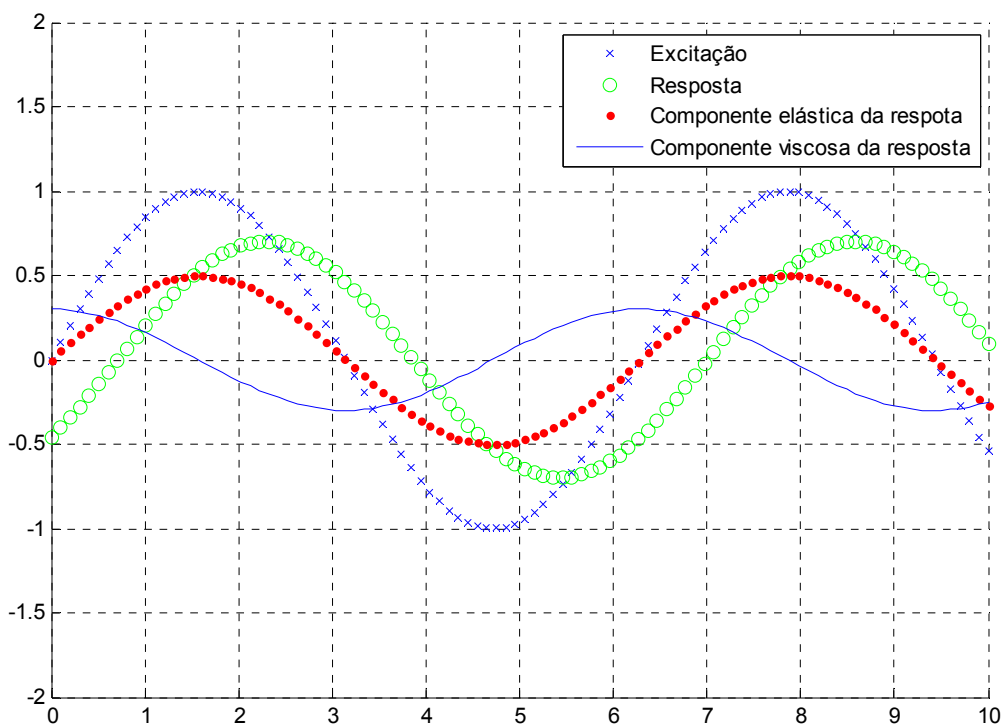


Figura 2 - Excitação, resposta e componentes da resposta.
Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI CETEPO, 2007.

Visto que a resposta do sistema usando como suporte um material elastomérico possui uma componente viscosa e uma componente elástica, estes materiais são classificados como **viscoelásticos** (GENT, 2007; SCHAEFER, 2006). Nestes há dissipação de energia, que está relacionada à defasagem obtida entre a excitação e a resposta, sendo então um sistema mecânico composto por uma mola e um amortecedor, conforme apresentado nas **Figura 3** e **Figura 4**.

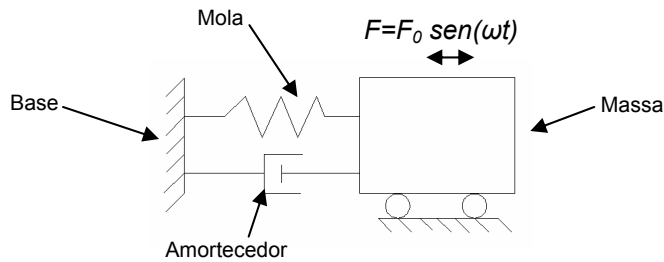


Figura 3 - Representação do sistema: suporte de material viscoelástico (Kelvin Voigt)
 Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI CETEPO, 2007.

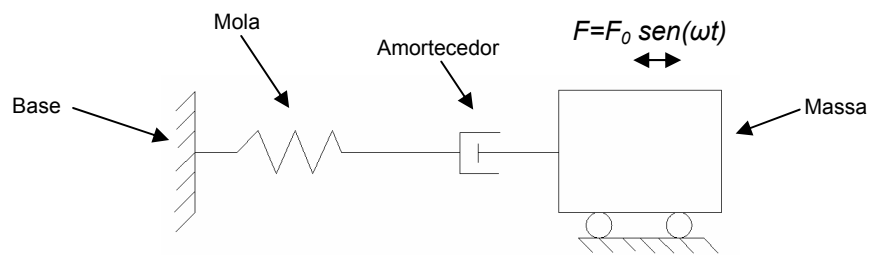


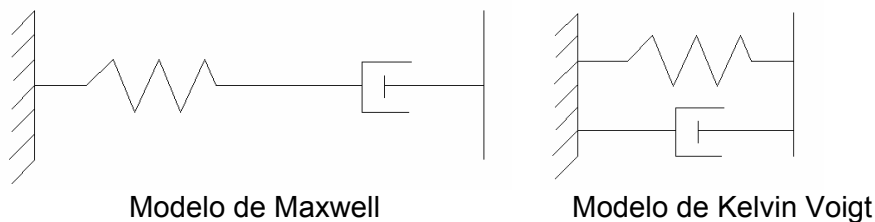
Figura 4 - Representação do sistema: suporte de material viscoelástico (Maxwell).
 Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI CETEPO, 2007.

Neste caso, a resposta do sistema está relacionada ao comportamento de três componentes, que são a massa (força inercial – Equação (2)), o amortecedor viscoso (força reativa – Equação (3)) e a mola (força restitutiva – Equação (5)). Fazendo um balanço de forças no sistema obtendo-se a equação que os descreve sistemas das Figura 3 e Figura 4 (GROEHS, 2005):

$$m\ddot{x} + c\dot{x} + kx = F_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (17)$$

Sendo a equação (17) que relaciona as forças de inércia, reativa e constitutiva do sistema, com a excitação imposta.

Nas Figura 3 e Figura 4 estão os dois modelos mais simples usados para simular o comportamento dos materiais viscoelásticos (GENT, 2007), entretanto quando somente o comportamento do suporte interessa, a massa pode ser suprimida, restando o esquema da Figura 5.



Modelo de Maxwell Modelo de Kelvin Voigt
 Figura 5 - Modelos viscoelásticos
 Fonte: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI CETEPO, 2007.

Conforme Schaefer (2006), molas e amortecedores são freqüentemente usados em modelos teóricos para ilustrar a interação entre a elasticidade e a viscosidade. Como podemos ver na FIG. 9 em ambos os modelos estão presentes a mola e o amortecedor, sendo que a diferença entre eles está no fato de que o modelo de Maxwell considera os dois componentes em série (a força aplicada é a mesma em ambos) e o modelo de Voight considera os dois componentes em paralelo (o deslocamento é igual em ambos).

Outra forma de apresentar a viscoelasticidade é através de relações trigonométricas, já que os materiais com essa classificação (como os elastômeros) apresentam na resposta uma força reativa (de amortecimento viscoso) e uma força restitutiva (elástica) defasadas de 90° entre si, podemos representá-las da seguinte forma:

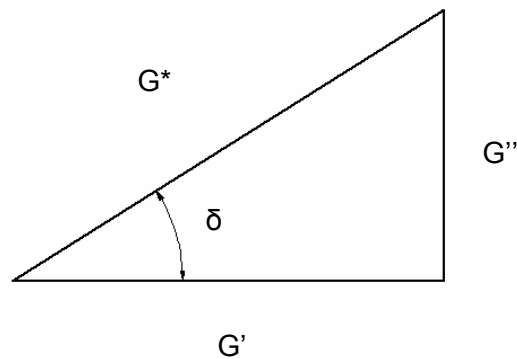


Figura 6. Resposta na forma fasorial
Fonte: Gent, 2007.

Sendo G^* a resposta complexa (chamada de módulo complexo de cisalhamento (FERRY, 1970), G' a componente elástica da resposta, G'' a componente viscosa desta e δ o ângulo de perda. Estas grandezas todas são relacionadas através das seguintes equações:

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (18)$$

$$G^* = G' + G''i \quad (19)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'} \quad (20)$$

$$G' = G^* \cdot \cos \delta \quad (21)$$

$$G'' = G^* \cdot \operatorname{sen} \delta \quad (22)$$

Neste caso foram apresentadas as equações para cisalhamento, entretanto as mesmas valem para tração (E^* , E' e E'') e compressão volumétrica (K^* , K' e K'').

É importante ressaltar que a $\operatorname{tg} \delta$, também conhecida como $\tan \delta$ e *tandei*, está diretamente relacionada com a dissipação de energia do material sendo, por isso, também chamada de fator de perda (*loss factor*). Materiais com alto valor de *tandei*, e conseqüentemente com alta defasagem entre a excitação e a resposta – δ – possuem uma componente viscosa elevada, dissipando mais energia do que materiais que possuam valores menores de *tandei*.

Este efeito da dissipação viscosa dos materiais viscoelásticos aparece também quando submetemos o material a um carregamento cíclico e fazemos um gráfico de tensão dinâmica x

deformação dinâmica em um ciclo completo. Este gráfico que é chamado de *loop de histerese* possui o formato de uma elipse (FIG. 11). Este fenômeno é chamado de histerese e a área da elipse corresponde a perda de energia ocasionada pela dissipação viscosa no ciclo. Desta forma, quanto maior a $\tan \delta$, maior será a área do loop de histerese.

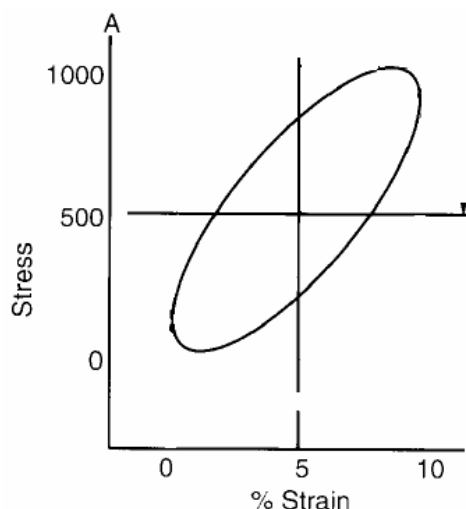


Figura 7 - Loop de histerese.
Fonte: Schaefer, 1970.

Histerese pode ser entendida também como dissipação da energia mecânica como calor (ULMER; HESS; CHIRICO, 1974).

5 EFEITO DAS VARIÁVEIS DO COMPOSTO NAS PROPRIEDADES DINÂMICAS DOS MATERIAIS ELASTOMÉRICOS

Atualmente, as mais diferentes condições dinâmicas são solicitadas para artefatos de borracha, sendo importante que o material apresente uma boa performance dinâmica quando solicitado em altas frequências por exemplo. A correta manipulação das variáveis dos compostos levam a uma otimização da performance dos materiais elastoméricos. Utilizando-se conhecimentos já adquiridos, dados da literatura, os compostos de borracha poderão ser formulados para atingirem determinados níveis de amortecimento (ou o inverso da $\tan \delta$), conforme exemplificado na Tabela 2.

Tabela 2 - Variáveis do composto para ajuste do amortecimento⁰

Variável	Para baixo amortecimento	Para alto amortecimento
T_g do elastômero	Baixo	Alto
Peso molecular do elastômero	Alto	Baixo
Grau de cura	Alto	Baixo
Teor de negro-de-fumo	Baixo	Alto
Tipo de plastificante	Ésteres	Aromáticos

Fonte: Gent, 2007.

Para atingir maiores valores no amortecimento, deve-se trabalhar buscando uma aumento na $\tan \delta$. Já, quando se deseja atingir valores superiores de amortecimento, devem-se buscar valores baixos na $\tan \delta$.

Através das informações apresentadas na TAB. 2 é possível de se observar que o estudo e desenvolvimento das propriedades dos materiais elastoméricos deverá, impreterivelmente, passar pela análise de cada componente da formulação e processo do material em questão.

5.1 Efeito da temperatura

Muitas propriedades dos elastômeros são relacionadas à temperatura de transição vítrea (T_g) do material, conforme apresentado na Figura 8. Mais especificadamente, as propriedades dinâmicas do material são dependentes da diferença entre a T_g do material e a temperatura de teste. Em temperaturas substancialmente maiores que a T_g do material, o módulo de armazenamento é menor e a histerese (ou amortecimento) também decresce. Na medida em que se diminui a temperatura de teste, o módulo de armazenamento aumenta e o módulo viscoso e a tan delta atingem um valor máximo, próximos à temperatura de transição vítrea. Dependendo do grau de mobilidade molecular das macromoléculas, a histerese dos compostos de borracha apresentará uma forte dependência da temperatura.

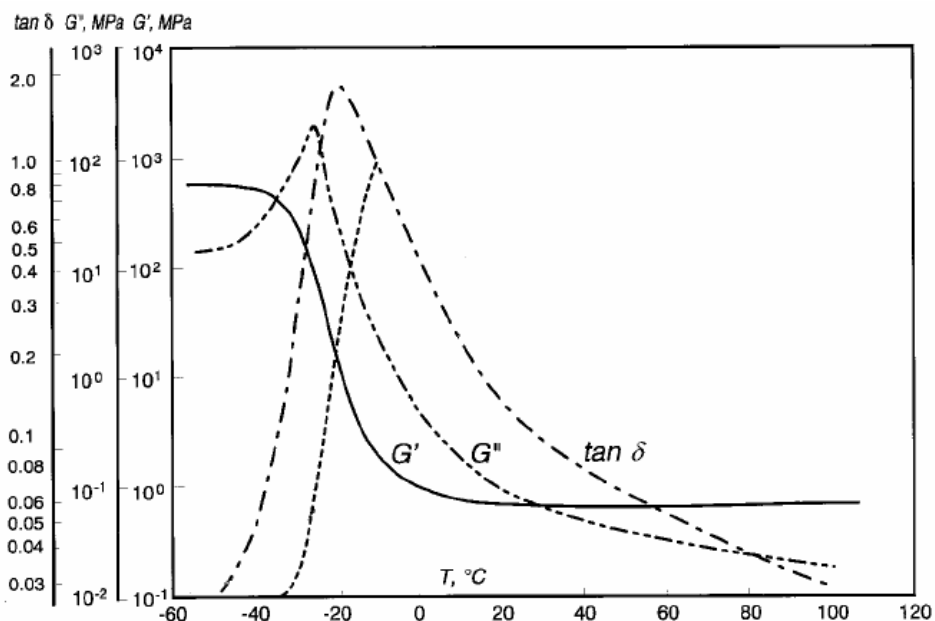


Figura 8 - Propriedades dinâmicas de um SBR (5% de deformação, 10Hz) em função da temperatura
Fonte: Wang, 2003.

Em temperaturas suficientemente baixas, a tan delta é bastante baixa pois a viscosidade do polímero é tão alta e o volume livre para os segmentos dos polímero se movimentarem é tão pequeno que a viscosidade do polímero aumenta significativamente resultando em uma estrutura bastante rígida, com baixa dissipação/absorção de energia. Este é o chamado estado vítreo do polímero, com um módulo elástico bastante alto.

Com o aumento da temperatura o movimento dos segmentos do polímero também aumenta. Quando a temperatura alcança um certo nível, o volume livre do polímero aumenta mais rapidamente que o volume de expansão das moléculas, facilitando a movimentação dos segmentos. Este ponto é conhecido como a temperatura de transição vítrea, T_g .

De acordo com Wang (2003), compostos a serem utilizados na fabricação de pneumáticos, de forma a alcançar uma alta performance, devem apresentar uma baixa tangente de delta nas temperaturas de 50-80 °C com o objetivo de economizar o gasto de energia no rolamento. O mesmo material, deverá apresentar uma alta histerese a baixas temperaturas, por exemplo, de -20 a 0 °C, de forma a se obter uma boa aderência do composto durante o rolamento, conforme apresentado na Figura 9.

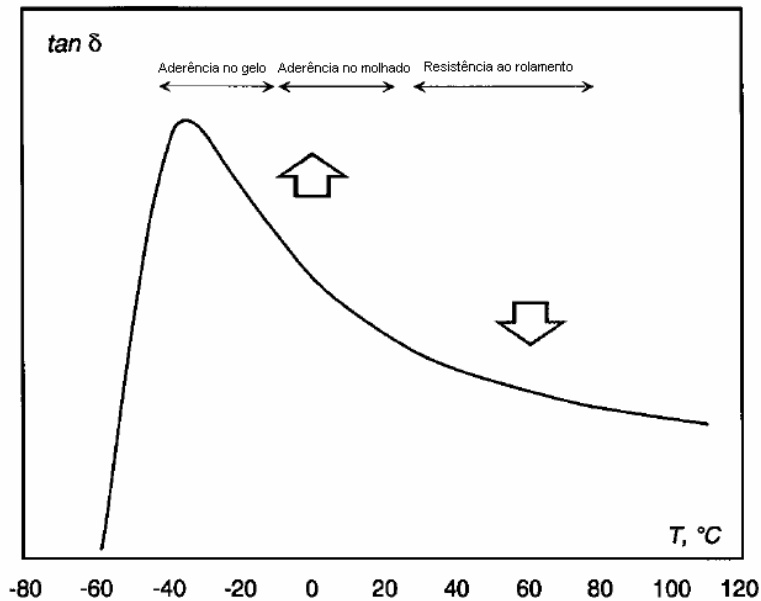


Figura 9 - Performance de um composto para pneumáticos a 1Hz em diferentes temperaturas.
Fonte: Wang, 2003.

Comparações das propriedades dinâmicas realizadas entre elastômeros com diferentes temperaturas de transição mostram que o composto com a menor T_g é aquele que apresentou a menor histerese.

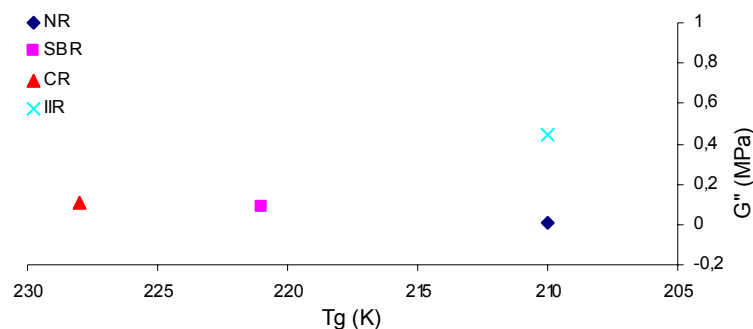


Figura 10 - Efeito do tipo de elastômero na T_g e na histerese das borrachas vulcanizadas.
Fonte: Wood, 2005.

Verifica-se que o IIR é, notadamente, o polímero com maior histerese e, conseqüentemente, o polímero com maior módulo viscoso - G'' .

5.2 Influência do peso molecular e distribuição do peso molecular

A distribuição do peso molecular do polímero pode afetar nas propriedades dinâmicas do polímero. Moléculas de baixo peso molecular na matriz funcionam como lubrificantes internos que promoverão o fluxo ou deslizamento intermolecular, diminuindo o módulo elástico do material. Por outro lado, moléculas de alto peso molecular ocasionam um aumento do módulo elástico. Compostos com elastômeros de alto peso molecular apresentam menor histerese que aqueles com menor peso molecular.

5.3 Efeito das cargas

Cargas, quando adicionadas em sistemas poliméricos, acarretam em consideráveis alterações nas propriedades dinâmicas dos compostos, tanto nos módulos elástico e viscoso como também na sua taxa (tangente delta). Em termos práticos, a absorção ou perda de energia de produtos de borracha durante deformações dinâmicas são de grande importância. Como exemplo pode-se citar sistemas elastoméricos de absorção de vibração em automotores, que, na medida em que são submetidos à deformações cíclicas, podem ter sua vida útil diminuída em função do desenvolvimento de calor ocasionado por valores elevados do módulo viscoso.

Elastômeros vulcanizados apresentam uma histerese bastante dependente do teor de carga a ser adicionada no material.

As características importantes das cargas para o reforço da borracha são: área superficial, estrutura da partícula, tamanho do agregado, interação carga-borracha e interação carga-carga. Estas características também influenciam nas propriedades viscoelásticas dos compostos.

Um aumento na área superficial, mantendo o teor de carga, acarreta em um aumento na rede de cargas, conforme comprovado por Payne em seu estudo e também apresentado por Ronald J. Shaefer (1995).

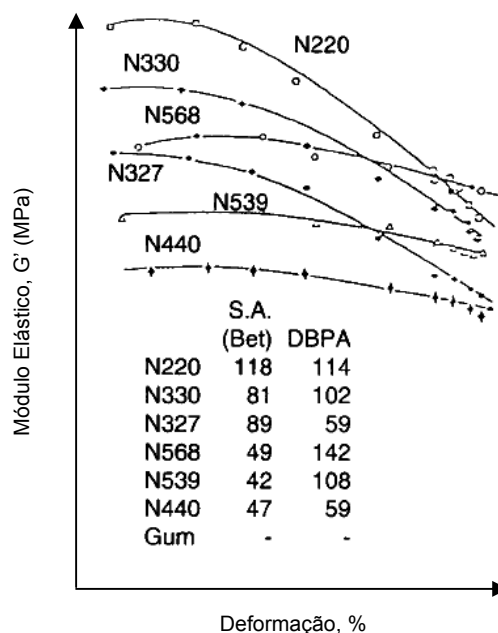


Figura 11 - Efeito da área superficial e da estrutura do negro-de-fumo no módulo elástico em um composto de borracha carregado com 50phr de diferentes tipos de carga.

Fonte: Shaefer, 1995.

É importante observar que o número “BET” corresponde à área superficial da partícula determinada por absorção de nitrogênio e o “DBPA” corresponde à estrutura do negro de fumo determinada por absorção de di-butil ftalato.

Observa-se que, em baixas deformações, a área superficial é um parâmetro que influencia significativamente no módulo elástico, porém, em deformações maiores, a estrutura é que direciona para um maior ou menor valor do módulo elástico.

A presença das cargas em compostos de borracha acentua a dependência do módulo dinâmico em função da deformação. Payne (1965) em seu estudo sobre a influência do teor de

negros-de-fumo nas propriedades dos polímeros, comprovou sua tese. Em seus estudos, além das propriedades dinâmicas, a condutividade elétrica do sistema foi medida simultaneamente. Observa-se na Figura 12 que, na medida em que a deformação aumenta, a condutividade máxima e mínima do sistema (em função da deformação senoidal aplicada) decai de maneira semelhante ao módulo elástico, comprovando a existência de uma “rede de carga” que é desfeita na medida em que a deformação aumenta.

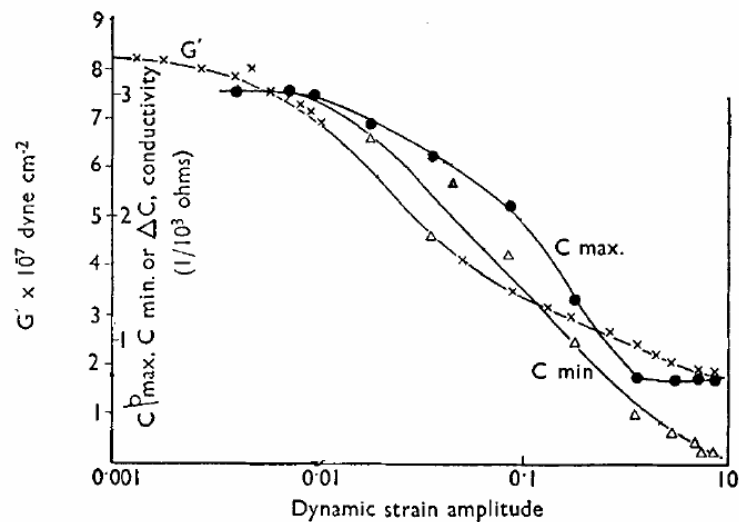


Figura 12 - Variação no G' e na condutividade máxima e mínima em um composto de borracha natural carregado com 60phr de negro-de-fumo tipo HAF em função da deformação
Fonte: Payne, 1965.

Wang (2003), em seu estudo das interações dinâmicas de compostos vulcanizados, provou que a concentração da carga negro-de-fumo N234 influencia no módulo elástico de um SBR, quando testado sob condições dinâmicas de torção a 10 Hz. O módulo viscoso também é influenciado e a taxa entre ambos (tangente delta) também sofre influência (Figura 13). Observa-se porém, que o efeito da adição de carga não é o mesmo para diferentes temperaturas (Figura 14). Em altas temperaturas, baixos teores de cargas fornecem um valor baixo de tangente de delta (Figura 15). Em baixas temperaturas observa-se o oposto, altos valores de carga fornecem valores mais baixos de tangente de delta.

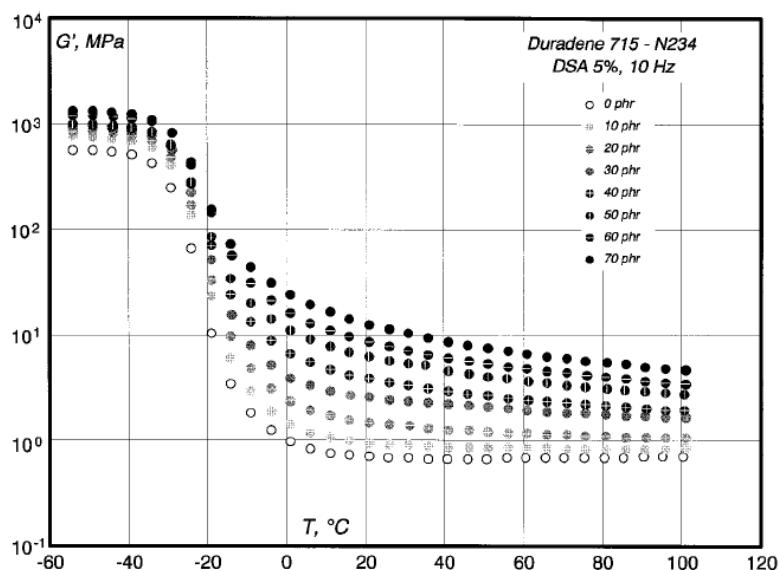


Figura 13 - Dependência do G' em função da temperatura em um SBR com diferentes teores de N234.
Fonte: Wang, 2003.

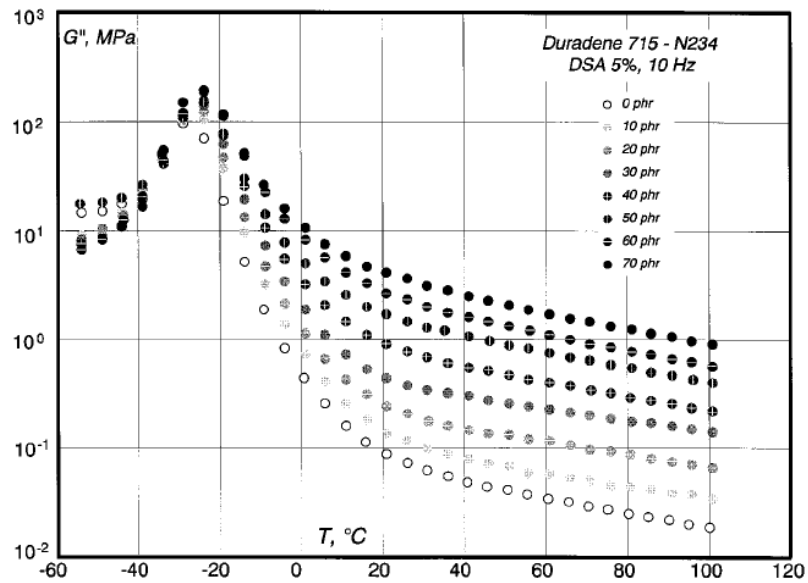


Figura 14 - Dependência do G'' em função da temperatura em um SBR com diferentes teores de N234. Fonte: Wang, 2003.

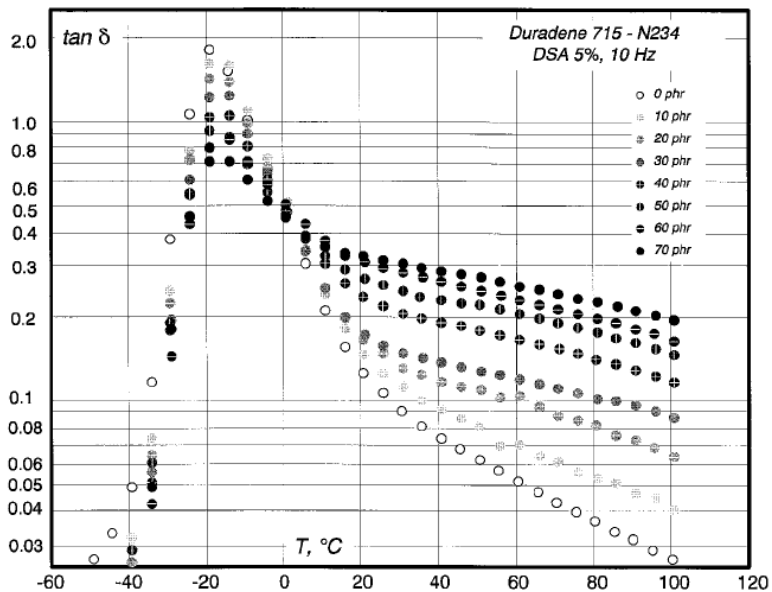


Figura 15 - Dependência do tangente delta em função da temperatura em um SBR com diferentes teores de N234. Fonte: Wang, 2003.

Em aplicações que envolvam frequências muito altas para serem medidas, o princípio de sobreposição de curvas de William, Landel e Ferry pode ser aplicado (MARK; ERMAN; EIRICH, 1968).

5.4 Efeito do grau de cura

O grau de cura possui efeitos significativos nas propriedades dinâmicas. Por exemplo, um aumento no teor do agente de cura (no caso o enxofre) em compostos carregados com negro-

de-fumo aumenta o módulo elástico do composto elastomérico (PAYNE, 1965). Na TAB. 3 são apresentados alguns valores do módulo elástico obtidos de compostos a base de borracha natural vulcanizados com diferentes teores de enxofre:

Tabela 3. Variação do módulo elástico em função do teor de enxofre em um composto a base de borracha natural

Teor de enxofre, %	Módulo Elástico, G' a baixas deformações (dyna-cm ⁻²)
0,1	8,1
0,5	9,2
1,0	9,5
5,0	15,3

Fonte: PAYNE, 1965.

Pode-se fazer uma analogia com o aumento na rede de ligações cruzadas com a rede de negro-de-fumo indicada por Payne. Em ambos os casos pode-se afirmar que ocorre um aumento da rede tridimensional (uma na rede do polímero e outra rede de carga), com um incremento no módulo elástico do material.

5.5 Efeito dos plastificantes

Plastificantes, quando adicionados em compostos de borracha, podem ter efeito variado nas propriedades dinâmico-mecânicas do material. Avaliando-se o módulo elástico de um composto com dois tipos de plastificantes (MEYER; SOMMER, 1971) observa-se uma dependência do valor do módulo em compostos aditivados com óleo em função da temperatura (Figura 16).

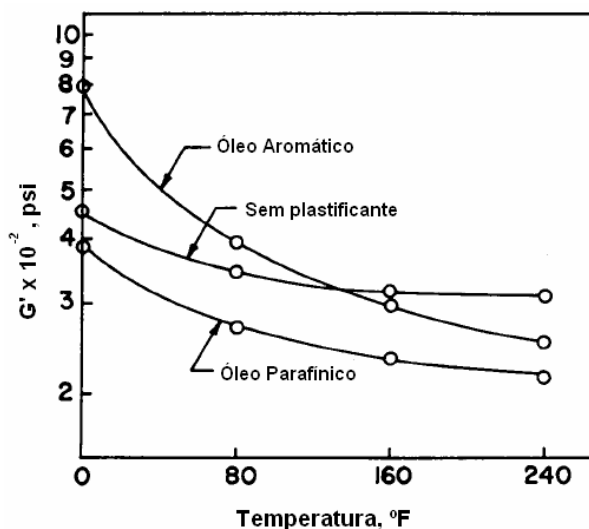


Figura 16 - Variação do módulo elástico dinâmico em função da temperatura para diferentes tipos de óleo em um composto de SBR e BR

Fonte: Meyer; Sommer, 1971.

Para o composto sem plastificante, observa-se uma pequena variação no módulo elástico em função da temperatura. Já, nos compostos aditivados com óleo, observa-se uma maior variação do módulo elástico em função do aumento na temperatura.

Pode-se concluir também através dos dados obtidos por Meyer e Sommer (1971) que o tipo de plastificante adicionado também apresenta influência positiva ou negativa no módulo elástico. Plastificantes do tipo aromático tendem a aumentar o módulo elástico, já plastificantes do tipo parafínicos, tendem a diminuir o módulo elástico.

6 MÉTODOS DE TESTE

6.1 Métodos de vibração livre

Nos métodos de vibração livre, a borracha é colocada para oscilar em uma frequência natural determinada pelas dimensões do corpo-de-prova, pelas características viscoelásticas e de inércia. Em função do amortecimento de borracha a amplitude da deformação decai com o tempo, e, com a taxa de decaimento e frequência de oscilação as propriedades dinâmicas da borracha podem ser deduzidas.

Métodos de vibração livre têm a vantagem de serem bastante simples quando comparados aos métodos de vibração forçada.

O método é restrito a pequenas vibrações sendo interessante para o conhecimento das propriedades dinâmicas do material, e não para a geração de dados para a engenharia de produto.

6.2 Métodos de Vibração Forçada

Existem diversos métodos para a avaliação das propriedades dinâmicas utilizando-se métodos de vibração forçada, eles podem se divididos em métodos de deformação cíclica ou força cíclica, sendo o primeiro o mais comum. As faixas de frequência utilizadas nos testes podem ser classificadas de três formas:

- baixa frequência: <1Hz
- média frequência: 1 a 100Hz
- alta frequência: >100Hz

Outra forma de classificação dos métodos de vibração forçada é o tipo de equipamento, que pode realizar um trabalho de oscilação por:

- métodos mecânicos, como é o caso do Rubber Process Analyzer da Alpha Technologies (DICK, 1993);
- métodos eletromagnéticos; como é o caso do DMTA;
- processo servo-hidráulico, como é o caso dos equipamentos da marca MTS ou Instron;
- métodos de propagação de onda ultra-sônica, como é o caso dos equipamentos de microondas, para atingir altas frequências, na ordem de MHz, conforme descrito por Gerspacher em seu artigo (GERSPAHCER, 1996).

7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O conhecimento das propriedades dinâmicas dos elastômeros é de grande importância para prever a performance de materiais elastoméricos nestas condições. Para tanto, além de se desenvolver um composto com boas propriedades físico-mecânicas o engenheiro do produto deverá também saber avaliá-las adequadamente. Na TAB. 4 são apresentados alguns protocolos de teste retirados da literatura (GROEHS, 2005), que poderão auxiliar na definição dos parâmetros de teste para a avaliação dos materiais.

Tabela 4. Sugestões para protocolos de testes

Artefato	Propriedade	Propriedade dinâmica correspondente	Condições recomendadas para avaliação
Pneu	Alta velocidade	Tan delta (baixo)	1-10Hz, 1-10% deformação
	Resistência ao rolamento	Tan delta (baixo)	70° a 110°C
	Resistência no molhado	Tan delta (baixo)	30° a 70°C
	Tração no gelo	Tan delta (baixo)	-60° a 0°C
	Resistência à abrasão	Tan delta (baixo)	-100° a -60°C
Suportes (coxins)	Amortecimento	Tan delta (baixo) G' (baixo)	10Hz, 2% deformação, 25°C
Vedantes	Recuperação	G' (constante)	0,001 a 300Hz, <1%deformação, 25°C

Fonte: Baranwal, 2005.

Referências

BARANWAL, Krishna C. **Elastomer Technology Special Topics**. Rubber Division American Chemical Society. 1º Ed. 2005.

BROW, Roger. **Physical Testing of Rubber**. USA: Kluwer Academic Publishers, 1996.

DICK, John S. **Applications of The Rubber Process Analyzer in Predicting Processability and Cured Dynamic Properties of Rubber Compounds**. Apresentação do encontro da Rubber Division, American Chemical Society, 1993.

FERRY, John D. **Viscoelastic Properties of Polymers. USA: JOHN Wiley and Sons, 1970.**

GENT, Alan N. **Engineering with Rubber**. Hanser Verlag, 2007.

GERSPAHCER, M. High Frequency Viscoelasticity of Carbon Black Filled Compounds. **Rubber Chemistry and Technology**. v.69, 1996.

GROEHS, Ademar G. **Mecânica Vibratória**. São Leopoldo: UNISINOS, 2005.

MARK, James E., ERMAN, Burak; EIRICH, Frederick R. **The Science and Technology of Rubber**, 3.ed, 1968.

MEYER D. A., SOMMER, J. G. The Effect of Compositional and Testing Variations of the Dynamic Properties of Compounds Based on Styrene-Butadiene and Polybutadiene Elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 44, 1971

PAYNE, A. R. Study of Carbon Black Structures in Rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v 38, 1965

ROCHA, Tatiana A. **Influência da Modificação Química de Polidienos sobre suas Propriedades Finais**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2003)

SHAEFER, Ronald J. Dynamic Properties of Rubber. **Rubber World and Technology**, v.14, pág. 16, jun. 1995

SCHAEFER, Ronald J. **Dynamic properties of rubber**. USA: RAPRA, 2006.

ULMER, J. D., HESS, W. M., Chirico V. E. The Effects of Carbon Black on Rubber Hysteresis. **Rubber Chemistry and Techonolgy**. V. 47, 1974.

WANG, Meng-Jiao. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions of Dynamic Properties of Filled Vulcanized. **Rubber Chemistry and Technology**, v.7, p.675-687, 2003.

WOOD, L. A. Physical Constants of Different Rubbers. **Rubber Chemistry and Technology**, v.12, p.524-568, 2005.

Nome do técnico responsável

Jordão Gheller Jr
Frederico Salomão Hackbar

Nome da Instituição do SBRT responsável

SENAI-RS / Centro Tecnológico de Polímeros

Data de finalização

01 nov. 2007