

**UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU***  
**EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO 1,3 BIS (CITRACONIMIDOMETIL)BENZENO EM  
FLUORELASTÔMEROS**

**Autor: Marcelo Eduardo da Silva**

**Orientador: Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa**

**Itatiba – SP**

**2008**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU***  
**EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO 1,3 BIS (CITRACONIMIDOMETIL)BENZENO EM  
FLUORELASTÔMEROS**

**Autor: Marcelo Eduardo da Silva**

**Orientador: Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa**

**Itatiba – SP**

**2008**

**UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU***  
**EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO 1,3 BIS (CITRACONIMIDOMETIL)BENZENO EM  
FLUORELASTÔMEROS**

**Autor: Marcelo Eduardo da Silva**

**Orientador: Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa**

Dissertação de mestrado apresentada à Banca Examinadora, do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais, da Universidade São Francisco, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Itatiba - SP

2008

## FICHA CATALOGRÁFICA

620.192  
S581a

Silva, Marcelo Eduardo da.  
Avaliação do efeito 1,3 bis  
(citraconimidomental) benzeno em compostos  
de fluorelastômeros / Marcelo Eduardo  
da Silva. -- Itatiba, 2008.  
92 p.

Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-  
Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia e Ciência  
dos Materiais da Universidade São Francisco.  
Orientação de: Derval dos santos Rosa.

1. Fluorelastômero. 2. Perkalink 900. 3. DSC.  
4. Bis(citraconimidometil) benzeno. 5. TGA.  
I. Rosa, Derval dos Santos. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelas bibliotecárias do Setor de  
Processamento Técnico da Universidade São Francisco.

**UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU***  
**EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO**  
**1,3 BIS(CITRACONIMIDOMETIL)BENZENO EM COMPOSTOS DE**  
**FLUORELASTÔMEROS**

**Autor: Marcelo Eduardo da Silva**

---

**Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa**  
**Orientador e Presidente da Banca Examinadora**

---

**Prof. Dr. Marly Antonia Maldaner Jacobi**

---

**Prof. Dr. Silmara das Neves**

## **PUBLICAÇÕES GERADAS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA DISSERTAÇÃO**

Ao longo dos trabalhos desenvolvidos durante esta dissertação foram geradas as seguintes publicações:

Artigo em preparação

1- Avaliação do Efeito do 1,3 Bis(Citraconimidometil)Benzeno em Compostos de Fluorelastômeros

Trabalhos publicados/submetidos em eventos científicos

1- Silva, Marcelo Eduardo; Rosa, Derval dos Santos. Avaliação do Efeito do 1,3 Bis(Citraconimidometil)Benzeno em Compostos de Fluorelastômeros. In: 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 7 à 11 outubro, 2007, Campina Grande, Paraíba

2- Silva, Marcelo Eduardo; Rosa, Derval dos Santos. Avaliação do Efeito do 1,3 Bis(Citraconimidometil)Benzeno em Compostos de Fluorelastômeros, 12º Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha, 5 à 7 maio, 2008

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho a minha esposa Fátima e aos meus filhos Natan e Tamires



## **Agradecimentos**

Este trabalho não poderia ser realizado sem a colaboração de diversas pessoas às quais presto meus agradecimentos:

Aos meus pais que com muito sacrifício me ajudaram a chegar onde estou.

À Fátima, minha esposa, que sempre coloca a aprendizagem em primeiro lugar.

Ao Prof. Dr. Derval da pela orientação e paciência.

À Profa. Dra. Marly Jacobi que com o seu vasto conhecimento em borracha muito contribuiu para o aprimoramento desta dissertação.

À Profa. Dra. Silmara das Neves pela amabilidade e por me receber na Universidade

À Profa. Cristina Guedes pela ajuda dada no 9º Congresso Brasileiro de Polímeros e pela paciência e orientação dada ao ouvir a prévia da minha qualificação.

À amiga Maira Rezende que me mostrou o caminho durante as matérias cursadas no mestrado .

À amiga Renata Martins que até o último momento fez tudo pelo amigo.

À Nitriflex representada pela amiga Marcia Valeria da que prontamente se ofereceu em fazer os testes de DSC e TGA apresentados nesse trabalho.

À 3M do Brasil representada pela amiga Eliana do Nascimento da por também realizar os testes de DSC e TGA apresentados nesse trabalho.

À Solvey Solexis representada pela amiga Cibele Tonin, que gentilmente me ofereceu as amostras de fluorelastômeros e trabalhos técnicos para a minha pesquisa biográfica.

À Associação Brasileira de Tecnologia da Borracha (ABTB), por me permitir realizar minha pesquisa biográfica em sua atualizada biblioteca.

À Flexsys Ind. e Com. Ltda por disponibilizar recursos, produtos e seu laboratório para a realização deste trabalho

*“São os mais ocupados os que arranjam sempre mais uns minutos para fazer algo mais.”*

*Dr. Paulo Mendo*

Silva, Marcelo Eduardo, *Avaliação do efeito do 1,3 bis(citraconimidometil)benzeno em compostos de fluorelastômeros*, Itatiba, 2008, Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade São Francisco, 2008, 89 p., Exame de Qualificação de Mestrado.

## Resumo

A demanda atual da indústria da borracha está focada na busca de compostos de fluorelastômeros (FKM) com melhor resistência química e ciclos de cura mais curtos. Usualmente para atender estes requisitos os produtores de FKM trabalham na modificação da estrutura do FKM e no aumento do teor de fluor no polímero. Estes tipos de mudanças levam à produção de um elastômero mais caro. Neste trabalho, foi avaliado o uso do 1,3 bis(citraconimidometil)benzeno (BCI-MX) para atender essas solicitações, sem alterar a estrutura básica do fluorelastômero. Por meio do uso do reômetro MDR 2000 (DMTA) em conjunto com as técnicas de DSC e TGA foram analisadas as variações causadas nas características de cura, onde observou-se uma redução no tempo de segurança de processamento ( $t_{s1}$ ) e uma diminuição do tempo ótimo de cura ( $T_{90}$ ), além de um aumento no torque máximo ( $M_H$ ) significando um aumento da densidade de reticulação nas formulações de fluorelastômeros testadas. O efeito do BCI-MX sobre as propriedades mecânicas nas amostras sem pós-cura mostraram uma melhora. Com a pós-cura e o envelhecimento acelerado as propriedades mecânicas apresentaram uma igualdade de resultados. A resistência ao fluido de teste GME L0003, mostrou que a adição de 3 phr de BCI-MX reduz em 17,7% o inchamento nas amostras sem pós-cura e 10,7% nas amostras com pós-cura.

Palavras-chaves: Fluorelastômeros, Bis(citraconimidometil)benzeno, Perkalink<sup>®</sup> 900, Vulcanização, DSC, TGA.

## Abstract

The current demand of the rubber industry is focused on the search for fluoroelastomer compounds (FKM) with better chemical resistance and shorter cure cycles. Usually to meet these requirements the FKM producers work on modifying the FKM structure and in the increasing of the fluorine content in the polymer. These types of modifications lead to the production of an more expensive elastomer. In this work, it was evaluated the use of (1,3-bis(citraconimidomethyl)benzene (BCI-MX) to meet these demands, without changing the basic structure of the fluoroelastomer. Through the use of MDR 2000 rheometer (DMTA) in conjunction with the techniques of DSC and TGA were analyzed variations caused in cure characteristics. It was observed that there was a reduction in the scorch time ( $t_{s1}$ ) and a decrease in the optimum time cure ( $T_{90}$ ). An increase in maximum torque (MH) meaning an increase in the crosslink density in formulations of fluoroelastomer tested was observed too. The effect of BCI-MX on the mechanical properties in the samples without post-curing showed an improvement due to this crosslink density increase. After the post-cure and the aging the mechanical properties showed similar results. The resistance to the fluid test GME L0003, demonstrated that the addition of 3 phr of BCI-MX reduces the swelling in 17.7% in the samples without post-curing and 10.7% in samples with post-cure.

Keywords: Fluoroelastomers, Bis(citraconimidomethyl)benzene, PERKALINK ® 900, Cure, DSC, TGA.

# Índice

<b>Índice.....</b>	<b>i</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de tabelas.....</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Siglas e Símbolos .....</b>	<b>xi</b>
<b>Equações .....</b>	<b>xiv</b>
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisão bibliográfica.....</b>	<b>9</b>
2.1. Desenvolvimento histórico dos fluorelastômeros .....	9
2.1.1. Tecnologia de produção dos fluorelastômeros .....	13
2.1.1.1. Controle do peso molecular e agentes de transferência de cadeia .....	15
2.1.1.2. Composições especiais .....	16
2.1.2. Mecanismo da vulcanização .....	17
2.1.2.1. Vulcanização com diaminas .....	18
2.1.2.2. Vulcanização com bisfenóis .....	19
2.1.2.3. Vulcanização com peróxidos .....	21
2.1.3. Pós-cura .....	25
2.1.4. Formulações .....	26

2.2. O 1,3-bis(citraconimidometil)benzeno .....	35
2.2.1. Introdução .....	35
2.2.2. Mecanismo de ação – compensação de ligações .....	37
2.2.3. Aplicação em borracha butílica .....	40
2.2.4. Aplicação em borracha butílica halogenada .....	42
2.2.5. Aplicação em borracha nitrílica .....	44
<b>3. Materiais e métodos.....</b>	<b>47</b>
3.1. Materiais .....	47
3.2. Formulações preparadas .....	47
3.3. Preparação dos corpos-de-prova .....	49
3.4. Pós-cura .....	49
3.5. Características de vulcanização (reometria) .....	50
3.6. Ensaio mecânicos .....	52
3.7. Dureza .....	53
3.8. Resistência química .....	54
3.9. Deformação permanente a compressão .....	54
3.10. Análise termogravimétrica (TGA) .....	56
3.11. Calorimetria exploratória diferencial .....	57
<b>4. Resultados e discussões .....</b>	<b>59</b>

4.1. Propriedades reométricas .....	59
4.2. Propriedades mecânicas originais e envelhecimento acelerado .....	61
4.3. Dureza .....	64
4.4. Resistência ao fluido de imersão GME L0003 .....	65
4.5. Deformação permanente a compressão .....	68
4.6. Calorimetria exploratória diferencial .....	69
4.7. Análise termogravimétrica (TGA) .....	74
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>80</b>
<b>6.0 Trabalhos futuros .....</b>	<b>81</b>
<b>7. Referências bibliográficas.....</b>	<b>82</b>

## Lista de Figuras

Figura 1.1 - Representação, em percentual, do mercado de fluorelastômeros.....	02
Figura 1.2 - Ilustração dos tipos de artefatos fabricados a partir de FKM .....	03
Figura 1.3 - Classificação dos elastômeros em função da resistência ao calor e ao óleo IRM #3 .....	04
Figura 1.4 – Durabilidade em serviço dos fluorelastômeros em diversas temperaturas.....	05
Figura 1.5 – Ilustração da capacidade de retenção de estanqueidade de diversos elastômeros a 150°C.....	05
Figura 1.6 – Classificação dos tipos de fluorelastômeros, segundo a ASTM D 1418-07.....	06
Figura 2.1 – Comportamento a baixa temperatura versus resistência ao metanol .....	12
Figura 2.2 – Diagrama ilustrando as composições VF <sub>2</sub> /HPF/TFE .....	13
Figura 2.3 – Ilustração do efeito do PMVE nas propriedades de flexão a baixa temperatura (TR <sub>10</sub> ) .....	17
Figura 2.4 - Ilustração da estrutura química do bisfenol AF (2,2-bis(4- hidroxifenil)hexafluorpropano) .....	19
Figura 2.5 – Ilustração do mecanismo de reação para a vulcanização bisfenólica: (a) dehidrofluorinação, (b) rearranjo e (c) ataque nucleofílico .....	20
Figura 2.6 - Ilustração da estrutura química do coagente trialilisocianurato (TAIC).....	23



Figura 2.7 - Ilustração do mecanismo de reação da vulcanização peroxídica: (a) Ataque do radical livre ao alil, (b) Extração de iodo das cadeias polimérica e (c) Formação das ligações (3D) .....	24
Figura 2.8 – Ilustração do efeito do tempo de pós-vulcanização em estufa a 232°C na deformação permanente por compressão .....	26
Figura 2.9 - Ilustração do efeito do teor de negro de fumo nas propriedades de resistência à tração na ruptura e alongamento na ruptura do copolímero VF2/HFP. (Fórmula: Tecnoflon FOR 65BI/R = 100; MgO–DE = 3 phr; Ca(OH) <sub>2</sub> = 6 phr; MT N 990 = 0-55 .....	27
Figura 2.10 - Ilustração do efeito do negro de fumo nas propriedades de dureza e deformação permanente a compressão do copolímero VF2/HFP. (Formula: Tecnoflon FOR 65BI/R = 100; MgO–DE = 3 phr; Ca(OH) <sub>2</sub> = 6 phr; MT (N 990) = 0-55 phr) .....	28
Figura 2.11 - Ilustração do efeito do MgO nas propriedades de tensão de ruptura, módulo e alongamento do copolímero VF2/HFP. (Formula: Tecnoflon FOR 65BI/R = 100; MgO–DE = 0-12 phr; Ca(OH) <sub>2</sub> = 6 phr; MT (N 990) = 30 phr) .....	30
Figura 2.12 - Ilustração do efeito do MgO nas propriedades de dureza e deformação permanente a compressão do copolímero VF2/HFP. (Formula: Tecnoflon FOR 65BI/R = 100; MgO–DE = 0- 12 phr; Ca(OH) <sub>2</sub> = 6 phr; MT (N 990) = 30 phr) .....	31
Figura 2.13 - Ilustração do efeito do Ca(OH) <sub>2</sub> nas propriedades de vulcanização do copolímero VF2/HFP. (Formula: Tecnoflon FOR 65BI/R = 100; MgO–DE = 3 phr; Ca(OH) <sub>2</sub> = 3 - 12 phr; MT (N 990) = 30 phr) .....	32
Figura 2.14 - Ilustração do efeito do Ca(OH) <sub>2</sub> nas propriedades de dureza e deformação permanente a compressão do copolímero VF2/HFP. (Formula: Tecnoflon FOR 65BI/R = 100; MgO–DE = 3 phr; Ca(OH) <sub>2</sub> = 3 - 12 phr; MT (N 990) = 30 phr.....	33

Figura 2.15 - Ilustração do efeito do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas propriedades de tensão de ruptura, módulo e alongamento do copolímero VF2/HFP. (Formula: Tecnoflon FOR 65BI/R = 100; MgO-DE = 3 phr; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ = 3 - 12 phr; MT (N 990) = 30 phr) .....	34
Figura 2.16 – Ilustração da estrutura química do BCI-MX .....	35
Figura 2.17 – Ilustração da formação das ligações de enxofre durante a vulcanização.....	37
Figura 2.18 – Ilustração da formação das ligações de BCI-MX durante a reversão .....	38
Figura 2.19 – Comprimento equivalente da ligação do BCI-MX com as ligações de enxofre .....	38
Figura 2.20 - Ilustração das reações do IIR com resinas/exposição ao calor e regeneração das ligações pelo BCI-MX .....	42
Figura 2.21 - Ilustração da reação do BCI-MX com o XIIR em presença de óxido de zinco.....	43
Figura 3.1 - Ilustração da misturador Luxor, MBL 150 utilizado na preparação das formulações .....	48
Figura 3.2 - Ilustração da prensa elétrica de laboratório utilizada na preparação dos corpos-de-prova.....	49
Figura 3.3 - Ilustração do Reômetro MDR 2000 – Alpha Technologies utilizado na determinação das propriedades reológicas.....	50
Figura 3.4 – Ilustração da curva típica obtida pela reometria .....	51
Figura 3.5 – Ilustração da máquina universal de tração da Marca Monsanto T2000 .....	52

Figura 3.6 – Ilustração do durômetro Hampden, Durotech M202 .....	53
Figura 3.7 - Ilustração do dispositivo para teste de deformação permanente à deflexão constante – Método B .....	55
Figura 3.8 - Ilustração do equipamento de análise termogravimétrica – TA Instruments – Modelo 2050.....	56
Figura 3.9 - Ilustração do equipamento de Calorimetria exploratória diferencial (DSC) – TA Instruments - Modelo 2010 .....	58
Figura 4.1 – Curvas reométricas das formulações estudadas .....	60
Figura 4.2 - Valores de resistência à tração na ruptura das amostras sem e com envelhecimento acelerado .....	63
Figura 4.3 - Comparação da % de alongamento na ruptura sem envelhecimento, pós-curado e com envelhecimentos acelerados .....	64
Figura 4.4 - Resultados de dureza Shore A (média de 3 medidas com variação de 1 ponto) .....	65
Figura 4.5 - Efeito da adição de BCI-MX nos compostos de FKM no inchamento em L0003 sem pós-cura.....	66
Figura 4.6 - Efeito da adição de BCI-MX nos compostos de FKM no inchamento em L0003 com pós-cura .....	67
Figura 4.7 - Resultados de deformação permanente a compressão, realizada a 200°C por 70 horas, antes da pós-cura e após a pós-cura.....	69

Figura 4.8 - Ilustração do gráfico de DSC para o composto de FKM sem BCI-MX .....	71
Figura 4.9 - Ilustração do gráfico de DSC para o composto de FKM com 1 phr de BCI-MX .....	72
Figura 4.10 - Ilustração do gráfico de DSC para o composto de FKM com 2 phr de BCI-MX .....	73
Figura 4.11 - Ilustração do gráfico de DSC para o composto de FKM com 3 phr de BCI-MX .....	74
Figura 4.11 - Ilustração do gráfico de TGA e DTA para o composto de FKM sem BCI-MX .....	76
Figura 4.12 - Ilustração do gráfico de TGA e DTA para o composto de FKM com 1 phr de BCI-MX .....	77
Figura 4.13 - Ilustração do gráfico de TGA e DTA para o composto de FKM com 2 phr de BCI-MX .....	78
Figura 4.14 - Ilustração do gráfico de TGA e DTA para o composto de FKM com 3 phr de BCI-MX .....	79

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Ilustração esquemática do desenvolvimento histórico dos Fluorelastômeros, suas estruturas química e os nomes do primeiro fabricante.....	09
Tabela 2.2 - Impacto nas propriedades nas combinações elastoméricas dos diversos monômeros .....	11
Tabela 2.3 - Ilustração da composição típica de uma mistura padrão de FKM .....	19
Tabela 2.4 – Formulação típica usada como referência .....	39
Tabela 2.5 – Distribuição das ligações formadas .....	39
Tabela 2.6 - Formulações típicas utilizadas em modelo de formulação para Bexigas de Vulcanização ( <i>Bladder</i> ) .....	40
Tabela 2.7 - Resultados de vulcanização das Mistura M03 e M04 à temperatura de 190°C .....	40
Tabela 2.8 – Propriedades físicas obtidas quando os ensaios foram realizados na temperatura ambiente, à 190°C e após envelhecimento acelerado (Cura: 190°C/T <sub>90</sub> +2').....	41
Tabela 2.9 – Resistência à quebra por flexão (De Mattia), antes e após o envelhecimento acelerado (Cura: 190°C/T <sub>90</sub> +2').....	41
Tabela 2.10 – Modelos de formulações para revestimento interno de pneus (Innerliners)...	43
Tabela 2.11 – Propriedades físicas e reológicas (cura: 160°C/T <sub>90</sub> ) .....	44
Tabela 2.12 – Formulação típica de formulação para elastômeros do tipo NBR .....	45

Tabela 2.13 – Resultados de vulcanização das Mistura M 09 e M 10 à 170°C .....	45
Tabela 2.14 – Propriedades físicas dos materiais vulcanizados à 170°C por 5 minutos e por 120 minutos .....	46
Tabela 3.1- Formulações preparadas nesta dissertação .....	48
Tabela 4.1 – Propriedades reométricas das formulações à temperatura de 170° C .....	60
Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas originais (cura 4 min. a 170° C) .....	61
Tabela 4.3 – Propriedades mecânicas após pós-cura de 24 horas a 200° C .....	62
Tabela 4.4 – Resultados de inchamento de vários elastômeros em misturas de Fuel C com Metanol e Etanol .....	67
Tabela 4.5 – Deformação permanente 70 horas à 200° C .....	68
Tabela 4.6 – Resultados obtidos das curvas de DSC .....	70
Tabela 4.7 – Análise termogravimétrica das formulações .....	75

## Lista de Siglas e Símbolos

ACM	Borracha Poliacrílica
AEM	Borracha Etileno-Poliacrílica
ASTM	<i>American Society for Testing Material</i>
BAF	Bisfenol AF, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-hexafluorpropano
BCI-MX	Bis(citraconimidometil)benzeno
BR	Borracha de Polibutadieno
BTFB	1-bromo-2,2-difluoretileno e 4-bromo-3,3,4,4-tetrafluorbuteno-1
BTPPC	Cloreto de Benziltrifenilfosfonio
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de Cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
CBS	Ciclobenzosulfenamida
CIIR	Borracha Clorobutilica
CO/ECO	Borracha de Epicloridrina
CR	Borracha de policloropreno
CTFE	Clorotrifluoretileno
DMTA	Análise Termodinâmico-Mecânica (do inglês <i>Dynamic Mechanical Thermal Analysis</i> )
DOP	Diocilftalato
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
E	Etileno
EPDM	Etileno Propileno Dieno Terpolímero
EV	Sistema de Cura Eficiente
FDA	<i>Federal Drugs Administration</i>
FEPM	Copolímeros baseados em TFE/P ou E/TFE/PMVE
FFKM	Copolímeros baseados em TFE/PMVE ou outros perfluor(alquil vinil éter)
FKM	Fluorelastômero
FVMQ	Fluorsilicone
h	Hora

He	Espessura do Espaçador
HF	Fluoreto de Hidrogênio
Hf	Espessura Final do Corpo-de-Prova
HFP	Hexafluorpropileno
HFPE	1-hidro-pentafluor-propeno
Hi	Espessura Inicial do Corpo-de-Prova
HNBR	Borracha Nitrílica Hidrogenada
HVA-2	N,N'-m-fenilenobismaleimida
IIR	Borracha Isopreno-Isobutileno (Borracha Butílica)
IRHD	Unidade Internacional de Dureza da Borracha (do inglês <i>International Rubber Hardness Degree</i> )
IRM	Material de Referência Internacional (do inglês <i>International Reference Material</i> )
Kc	Kilo-ciclos (ciclos x 1000)
MBTS	Mercaptobenzotiazol
MgO	Óxido de Magnésio
MH	Torque Máximo (do inglês <i>High Modulus</i> )
ML	Torque Mínimo (do inglês <i>Minimum Modulus</i> )
MPa	Mega pascal
MT	Negro de Fumo Termal ( do inglês <i>Thermal Medium</i> )
NBR	Borracha Nitrílica
NR	Borracha Natural
ODR	Reômetro de Disco Oscilante (do inglês <i>Oscillating Disc Rheometer</i> )
OTR	Pneu fora de estrada (do inglês <i>out of road</i> )
PP	Polipropileno
PAVE	Perfluor(alquil vinil éter)
PbO	Óxido de Chumbo
PHR	Partes por 100 de Borracha (do inglês <i>Parts per Hundred Rubber</i> )
PMVE	Perfluor(metil vinil éter)
PTFE	Politetrafluoreto de Etileno
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno



SBR	Borracha de Estireno-Butadieno
S-EV	Sistema de Cura Semi-Eficiente
SRF	Negro de Fumo Semi Reforçante fabricado pelo processo fornalha (do inglês Semi-Reinforce-Furnace)
T <sub>90</sub>	Tempo Ótimo de Cura
T <sub>5</sub>	Tempo de segurança de processamento (do inglês <i>Scorch time</i> )
T <sub>50</sub>	50% de cura
TAC	Triálilcianurato
TAIC	Triálilisocianurato
TFE	Tetrafluoretileno
T	Temperatura
T <sub>g</sub>	Temperatura de Transição Vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
TMAIC	Trimetilalil-isocianurato
TMQ	Trimetilquinolina
TMTD	Tetrametiltiuramo disulfeto
TR 10	Temperatura de Retração de 10%
T <sub>S1</sub>	Tempo de Início de Cura
T <sub>S2</sub>	Tempo de Segurança de Processamento
VDF	Monômero de Vinilideno
VF <sub>2</sub>	Fluoreto de Vinilideno
VMQ	Borracha de Silicone
XIIR	Borracha Butílica Hidrogenada
ZnO	Óxido de Zinco
ΔT	Varição de temperatura
ΔV	Varição de Volume
%	Porcentagem
°C	Graus Celcius

## **Lista de Equações**

Equação 3.1 – Cálculo do $T_{90}$ .....	51
Equação 3.2 - Cálculo da deformação permanente à compressão .....	54

# 1. Introdução

Os fluorelastômeros baseados em copolímeros de fluoreto de vinilideno ( $\text{VF}_2$ ) e hexafluorpropileno e terpolímeros contendo tetrafluoretileno foram introduzidos comercialmente no final da década de 1950 e início da década de 1960 [1-8].

Componentes fabricados a partir de fluorelastômeros trouxeram às áreas automotivas, aeroespacial, indústrias de processamento químico e geração de energia, maior confiabilidade e segurança, além destes materiais serem ambientalmente corretos [9,10]. De acordo com a informação divulgada pela DuPont em 09 de outubro de 2007, quando comemorou os 50 anos da comercialização do Viton®, nome comercial do seu fluorelastômero, o mercado mundial de fluorelastômeros é de apenas 20.000 t/ano, mas apresentando um crescimento global considerável de 5-8% ao ano [11].

Os principais fabricantes de fluorelastômeros hoje são a *Dupont Performance Elastomer* (Viton™), a *Solvay Solexis SpA* (Tecnoflon™), a *Dyneon LCC* (3M) (Dyneon™), a *Daikin Industries Ltd.* (Dai-el™) e a *Asahi Glass Co. Ltd.* (Aflas™). Pequenas produções são encontradas também na Rússia, China e Índia[1, 4, 6, 12-15].

Dentre as utilizações dos fluorelastômeros, 60% são usados no mercado automobilístico, 10% para a indústria química e petroquímica, 10% aeroespacial e 20% em outros mercados (Figura 1.1) [1, 5, 6, 16].

### Usos de Fluorelastômeros por Mercado

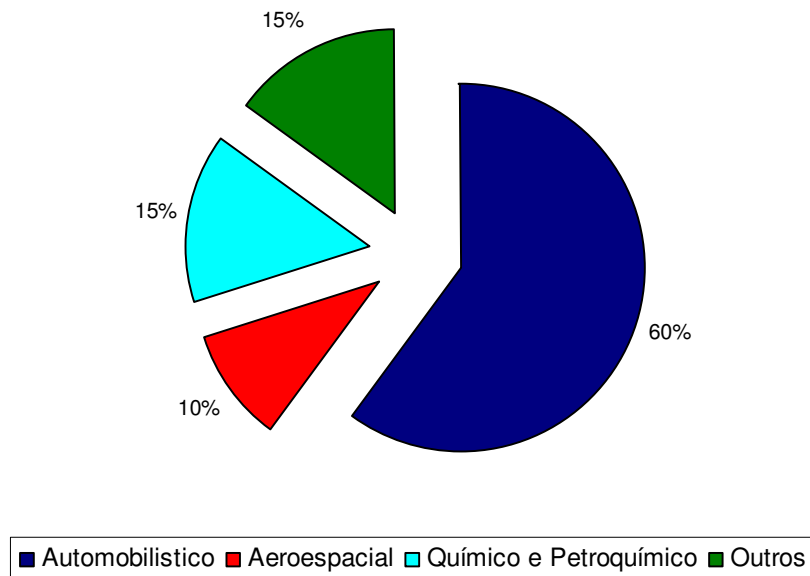


Figura 1.1: Representação, em percentual, do mercado de Fluorelastômeros [1, 5, 6, 16].

No que diz respeito aos tipos de manufaturados, os *o-rings* e as guarnições constituem 40%. Os retentores representam 30%. Os tubos e perfis representam 10% e 20% correspondem a aplicações diversas (Figura 1.2) [1, 6, 17].

## Artefatos Fabricados com Fluorelastômeros

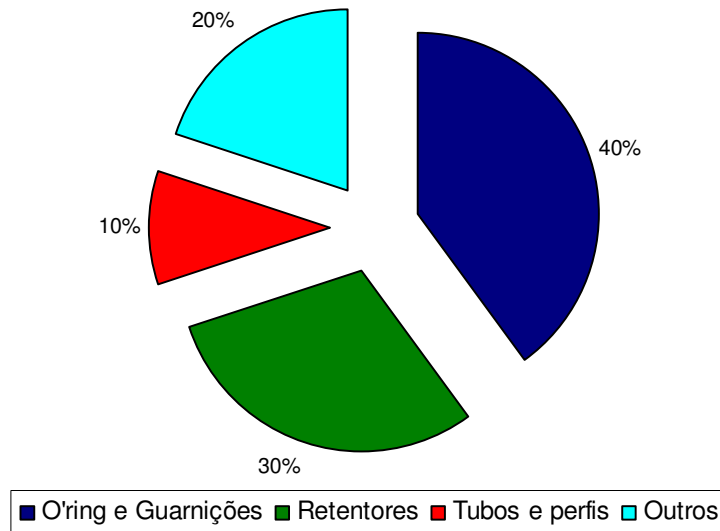


Figura 1.2: Ilustração dos tipos de artefatos fabricados a partir de FKM [1, 6, 17].

No campo automobilístico, os fluorelastômeros são utilizados em retentores, guarnições de hastes de válvula, *o-ring*, guarnições para o cabeçote do motor; diafragmas para bombas de combustível, guarnições para bombas de água, tubos de combustível, guarnições para gases exaustores e para equipamentos de controle de poluição, sanfonas para os circuitos lubrificantes de alimentação do turbo, etc [1, 7, 8, 18-20].

No campo aeroespacial e militar o fluorelastômero é utilizado em retentores, tubos hidráulicos, *o-ring*, conectores elétricos, guarnições, coletores para lubrificantes de motores quentes, reservatórios de combustível, etc [1, 7, 8, 20, 21].

As plantas químicas e petroquímicas utilizam os fluorelastômeros para *o-ring*, juntas de expansão, válvulas, diafragmas, guarnições, tubos, vestes protetoras, luvas, recobrimento de reservatórios, etc [1, 7, 8, 20, 22].

A ASTM-D-2000 [22] classifica os fluorelastômeros (FKM) como materiais da classe HK (Figura 1.3) [23], o que significa que estes materiais envelhecidos durante 70 horas à temperatura 150°C, a sua resistência à tração na ruptura não varia mais que 30%, o alongamento na ruptura

diminui não mais que 50% e a dureza aumenta menos que 15 pontos, com relação as suas propriedades iniciais, e após a exposição durante 70 horas a 150 °C em óleo IRM #3, o inchamento é menor que 10% [19]. Nenhuma outra família de elastômero se aproxima destas características de resistência térmica e resistência a fluidos. Este nível de resistência ao calor traduz a longa durabilidade em serviço dos artefatos fabricados a partir dos fluorelastômeros. Alguns artefatos resistem a mais de 1000 horas de uso em temperaturas de até 260 °C (Figura 1.4) [1, 20, 24]. Comparado a outras classes de elastômeros, os fluorelastômeros exibem um desempenho muito superior em aplicações como selos de vedação a temperaturas elevadas, conforme pode ser visto na Figura 1.5, onde se tem uma comparação da capacidade de estanqueidade do fluorelastômero com borracha nitrílica, poliacrílica e fluorsilicone [1, 25].

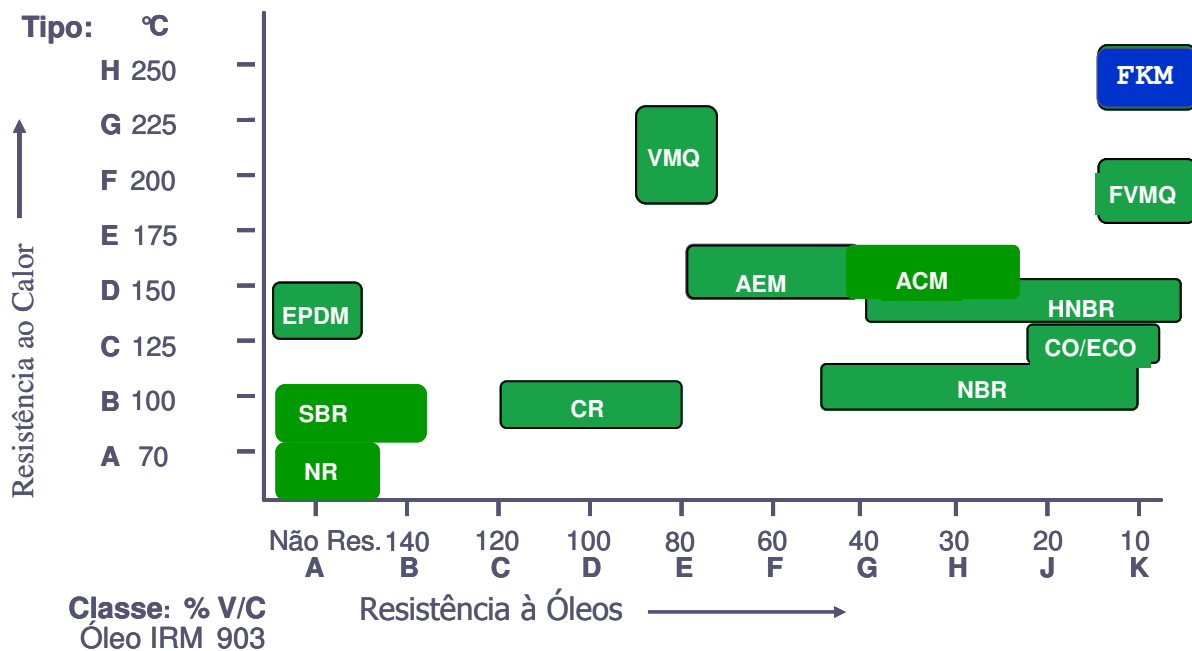


Figura 1.3: Classificação dos elastômeros em função da resistência ao calor e ao óleo IRM #3 [24].

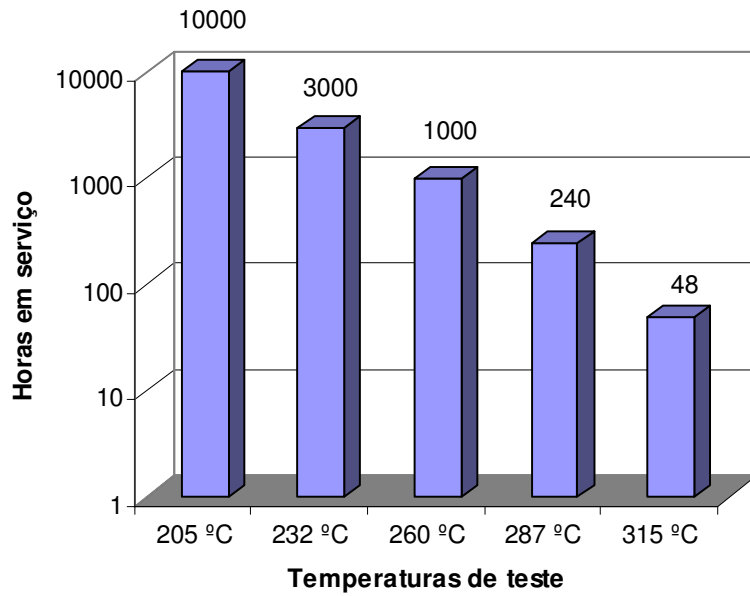


Figura 1.4: Durabilidade em serviço dos fluorelastômeros em diversas temperaturas [1, 20, 24].

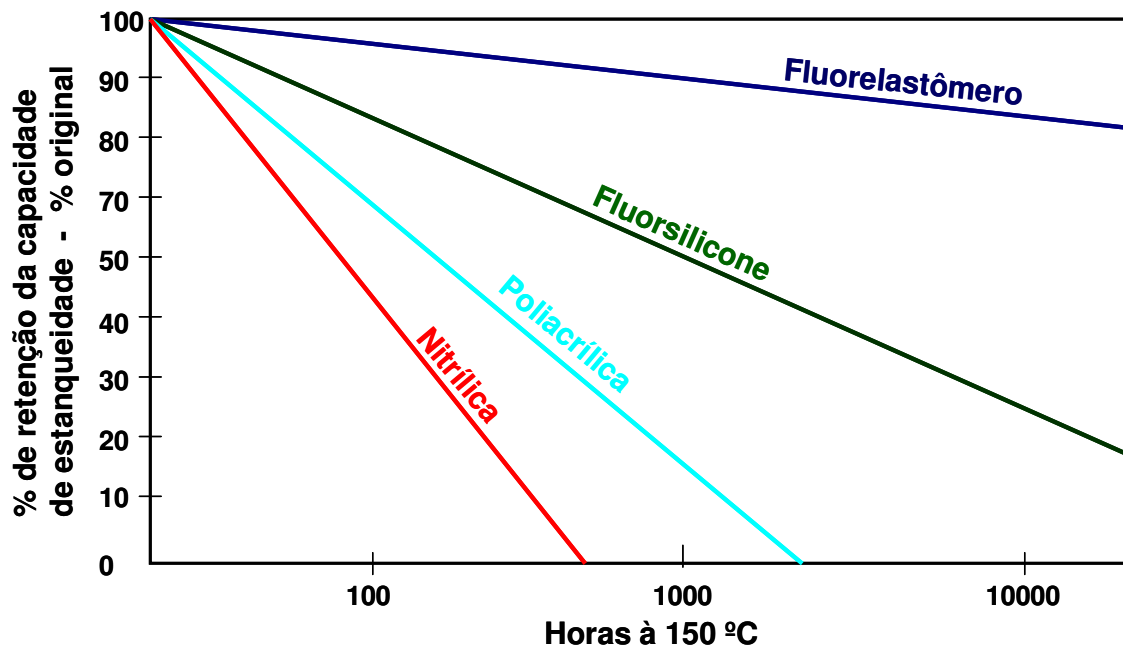


Figura 1.5: Ilustração da capacidade de retenção de estanqueidade de diversos elastômeros a 150°C [1, 25].

A ASTM D1418 – “*Standard Practice for Rubber and Rubber Latices - Nomenclatures*” [26] classifica os fluorelastômeros em três categorias (FKM, FFKM e FEPM) e dá a sua descrição geral. Essas categorias são definidas de acordo com os monômeros usados na polimerização. As categorias, conseqüentemente também definem o uso final do polímero, portanto, a seleção dos monômeros é baseada nas propriedades finais requeridas. O monômero de fluoreto de vinilideno (FKM) tem sido o mais utilizado (80%) [27].

Devido ao crescimento deste tipo de elastômero (FKM) existem atualmente 5 categorias de FKM, diferenciados apenas por seus nomes comerciais [1, 17, 20, 27, 28]. São elas:

- Tipo 1: Copolímero do hexafluorpropileno e fluoreto de vinilideno;
- Tipo 2: Terpolímero do tetrafluoretileno, hexafluorpropileno e fluoreto de vinilideno;
- Tipo 3: Terpolímero do tetrafluoretileno, um fluoreto de vinil-éter e fluoreto de vinilideno;
- Tipo 4: Terpolímero do tetrafluoretileno, propileno e fluoreto de vinilideno;
- Tipo 5: Pentapolímero do tetrafluoretileno, hexafluorpropileno, etileno, um fluoreto de vinil-éter e fluoreto de vinilideno.

A Figura 1.6 ilustra esquematicamente a classificação apresentada.

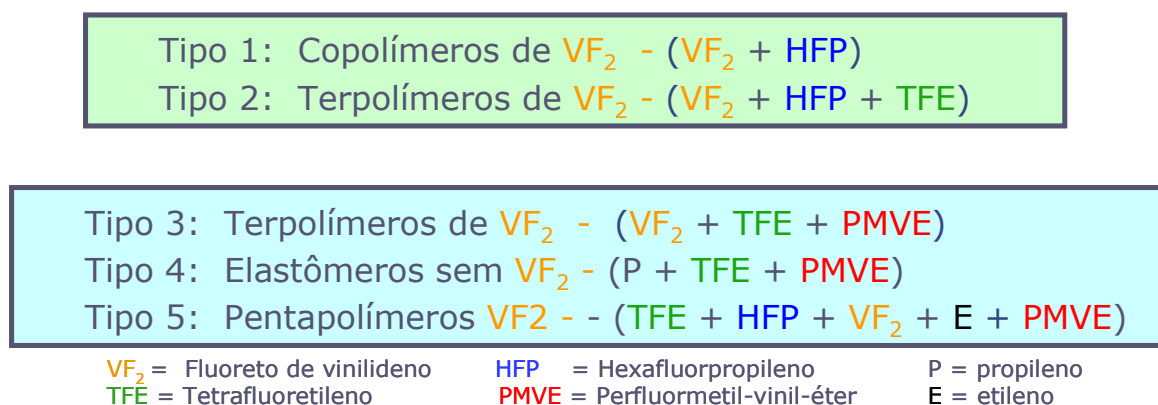


Figura 1.6: Classificação dos tipos de fluorelastômeros, segundo ASTM D 1418-07 [29].



Quando é solicitada uma elevada resistência à baixa temperaturas, utiliza-se o perfluoralquilviniléter (PAVE) ao invés do hexafluorpropileno. A introdução do tetrafluoretileno (TFE) na composição do fluorelastômero contribui para uma melhora na estabilidade térmica e química, em detrimento a flexibilidade à baixa temperaturas. Logo, a resistência química apresentada pelos FKM do tipo 1 foi melhorada com a introdução dos FKM do tipo 2. Seguindo este mesmo raciocínio foram criados os outros tipos, ou seja, conforme a propriedade a ser maximizada se faz a introdução ou substituição de um ou mais monômero.

Outro fator importante na escolha do fluorelastômero está na definição do teor de flúor presente no polímero a ser utilizado. Quanto maior o teor de flúor, maior serão as resistências química e térmica dos polímeros, porém pode-se encontrar maior dificuldade no seu processamento [30, 31]. Este teor pode variar de 62 a 70%.

Voltando novamente as classificações dos FKM, podemos mais especificamente diferenciar essas categorias conforme a aplicação específica [1, 27]:

- Tipo 1: Uso Geral, melhor balanço de propriedades. Teor típico de flúor: 66% em massa;
- Tipo 2: Maior resistência ao calor, melhor resistência a solventes aromáticos comparado ao Tipo 1. Teor típico de flúor: 68% à 69,5% em massa;
- Tipo 3: Melhor desempenho a baixa temperatura e maior custo. Teor típico de flúor: 67% em massa;
- Tipo 4: Melhor resistência a bases, maior inchamento em hidrocarbonetos e pior desempenho em baixa temperatura. Teor típico de flúor: 67% em massa;
- Tipo 5: Melhor resistência a bases, baixo inchamento em hidrocarbonetos e melhor desempenho em baixa temperatura. Teor típico de flúor: 70% em massa.

Assim, fica claro que os fabricantes de fluorelastômeros, no intuito de aprimorar as características de resistência química, colocam seus esforços basicamente na alteração da configuração/estrutura do polímero. O aumento do teor de flúor no polímero e/ou a modificação na estrutura do polímero, tendo como base o tipo 1, leva a um aumento do custo final do polímero.

As características destes elastômeros têm sido utilizadas em diversas aplicações como anéis *o'ring*, guarnições e selos. Entretanto, com o aumento da demanda desses materiais pelas indústrias aeroespacial, automobilística e química, tem sido requerido uma maior resistência à produtos químicos [18, 19, 21, 32], bem como, um aumento da velocidade de produção desses artefatos.

O 1,3-Bis(citraconimidometil)benzeno (BCI-MX) é conhecido no mercado por sua utilização em elastômeros diênicos (NR, SBR, BR, etc.) vulcanizados com enxofre [33, 34]. Sua principal função é como estabilizante de vulcanização. Seu princípio esta baseado na reação do BCI-MX, via Diels Alder, com as ligações duplas e triplas conjugadas, formadas durante o processo conhecido como “reversão” [35]. Nesses elastômeros melhora nos resultados dos ensaios de abrasão, desenvolvimento de calor e fadiga são observados [34, 35].

Trabalhos realizados com borrachas butílicas curadas com resinas, halobutílicas e nitrílicas, apesar de em menor número, também podem ser encontrados na literatura [33, 36-38], entretanto a aplicação deste produto em fluorelastômero é, ainda, uma novidade.

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do 1,3-bis(citraconimidometil)benzeno(BCI-MX) sobre a resistência química e sobre o tempo de cura dos compostos de FKM, buscando atender a atual demanda. Serão avaliadas as propriedades mecânicas antes e após o envelhecimento acelerado, a dureza, a deformação permanente a compressão e a resistência ao fluido GME L0003, assim como a estabilidade térmica por termogravimétrica (TGA) e a variação de temperatura de transição vítrea por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Desenvolvimento histórico dos fluorelastômeros

Os primeiros copolímeros de fluoreto de vinilideno e clorotrifluoretileno (VF<sub>2</sub>/CTFE) produzidos pela M. W. Kellogg apareceram durante meados dos anos 50, por solicitação da indústria militar americana. Trata-se dos primeiros fluorelastômeros disponíveis comercialmente, onde as propriedades dos vulcanizados eram nitidamente superiores às dos elastômeros existentes na época. Pouco depois foram desenvolvidos os copolímeros de fluoreto de vinilideno e hexafluorpropileno (VF<sub>2</sub>/HFP) (DuPont & Kellog), que logo substituíram os copolímeros VF<sub>2</sub>/CTFE. No final dos anos 50 a DuPont introduziu um terpolímero de fluoreto de vinilideno, hexafluorpropileno e tetrafluoretileno (VF<sub>2</sub>/HFP/TFE), com resistência térmica e resistência a solventes superior a dos copolímeros. Nos anos 60 a Montecatini-Edison introduziu os copolímeros de fluoreto de vinilideno e 1-hidro-pentafluor-propileno (VF<sub>2</sub>/HFPE) e os terpolímeros de fluoreto de vinilideno, 1-hidro-pentafluor-propileno e tetrafluoretileno (VF<sub>2</sub>/HFPE/TFE). Estes fluoroelastômeros são inferiores em resistência química e térmica daqueles com composição VF<sub>2</sub>/HFP e VF<sub>2</sub>/HFP/TFE, principalmente pelo conteúdo reduzido de flúor [1, 4, 6-8].

Tabela 2.1: Ilustração esquemática do desenvolvimento histórico dos Fluorelastômeros, suas estruturas química e os nomes do primeiro fabricante.

Ano	Estrutura química	Fabricante
1955	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CF}_2)\text{---}(\text{CF}_2\text{---CF})\text{---}$ <p style="text-align: center;">  Cl</p>	3M
1957	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CF}_2)\text{---}(\text{CF}_2\text{---CF})\text{---}$ <p style="text-align: center;">  CF<sub>3</sub></p>	DuPont

1960	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CF}_2)\text{---}(\text{CF}_2\text{---CF}(\text{CF}_3)\text{---CF}_2\text{---CF}_2)\text{---}$	DuPont
1960	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CF}_2)\text{---}(\text{CHF---CF}(\text{CF}_3)\text{---})\text{---}$	Montecatini Edison
1960	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CF}_2)\text{---}(\text{CHF---CF}(\text{CF}_3)\text{---CF}_2\text{---CF}_2)\text{---}$	Montecatini Edison
1975	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CF}_2)\text{---}(\text{CF}_2\text{---CF}(\text{OCF}_3)\text{---CF}_2\text{---CF}_2)\text{---}$	DuPont
1975	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CF}_2)\text{---}(\text{CF}_2\text{---CF}(\text{OCF}_3)\text{---})\text{---}$	DuPont
1977	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CF}_2)\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH}(\text{CH}_3)\text{---})\text{---}$	Asahi Glass
1990	$\text{---}(\text{CF}_2\text{---CF}_2)\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH}(\text{CH}_3)\text{---}(\text{CH}_2\text{---CF}_2)\text{---})\text{---}$	Asahi Glass/3M
1992	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH}_2)\text{---}(\text{CF}_2\text{---CF}(\text{CF}_3)\text{---}(\text{CH}_2\text{---CF}_2)\text{---})\text{---}$	Ausimont

Na metade dos anos 70 a DuPont introduziu polímeros com composição VF<sub>2</sub>/HFP, VF<sub>2</sub>/HFP/TFE, VF<sub>2</sub>/PAVE/TFE contendo pequenas quantidades de uma olefina com um átomo de bromo que é susceptível à vulcanização. Estes polímeros são vulcanizáveis com dinucleófilos ou peróxidos e têm a vantagem de permitir composições químicas com mais alto teor de flúor (70%, em massa), o que melhora a resistência a solventes, apresentando ainda, adequado desempenho em baixas temperaturas. Na Tabela 2.2 estão relacionados os monômeros utilizados para produzir os elastômeros fluorados e as características impactadas por cada monômero. Três dos monômeros (VDF, TFE e E) contribuem para uma maior cristalinidade ao polímero se incorporados em uma sequência suficientemente longa. Os outros 3 monômeros (HFP, PMVE e P) possuem ramificações numerosas que impedem a cristalização, permitindo a produção de elastômeros amorfos. VDF e PMVE contribuem para a redução da temperatura de transição vítrea e portanto contribuem para uma boa flexibilidade a baixa temperatura. Todos os fluorelastômeros tem boa resistência a hidrocarbonetos. VDF é um grupo polar que, especialmente, quando incorporado adjacente as unidades monoméricas perfluoradas, favorece ao inchamento quando em contato com solventes polares de baixo peso molecular e são susceptíveis ao ataque por bases. Unidades de etileno e propileno contribuem para o inchamento em contato com hidrocarbonetos, entretanto, são resistentes a solventes polares e a bases [1, 4, 6-8].

Tabela 2.2: Impacto nas propriedades nas combinações elastoméricas dos diversos monômeros [1].

Monômero	Fórmula	Contribuição				
		T <sub>g</sub>	Cristalinidade	Resistência a:		
				Hidrocarbonetos	Solventes Polares	Bases
VDF	CH <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>	↓	↑	↓	↓	↓
HFP	CF <sub>2</sub> =CF-CF <sub>3</sub>	↑	↓	↑	↑	—
TFE	CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>	↑	↑	↑	↑	—
PMVE	CF <sub>2</sub> =CF-O-CF <sub>3</sub>	↓	↓	↓	↑	—
E	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	↑	↑	↓	↑	↑
P	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>	↑	↓	↓	↑	↑

↑ aumenta a propriedade; ↓ diminui a propriedade; — não interfere na resistência

A seleção dos monômeros é baseada nas propriedades finais solicitadas. O monômero de fluoreto de vinilideno é sempre utilizado. Quando é solicitada uma resistência superior em baixa temperaturas, utiliza-se o perfluoralquilviniléter ao invés do hexafluorpropeno. A introdução do TFE na composição do fluorelastômero contribui para uma melhora na estabilidade térmica e química, em detrimento a flexibilidade em baixa temperaturas. A Figura 2.1 através do ensaio de retração a baixa temperatura, TR10, que é correlacionado com o ponto de fragilidade a baixa temperatura de vulcanizados baseados em polímeros do mesmo tipo [39], demonstra que o aumento do teor de fluor através da adição do terpolímero (PMVE) melhora a resistência à frio, enquanto que o aumento do teor de fluor, através da adição do terpolímero (TFE) melhora a resistência a solventes (metanol) [9, 40].

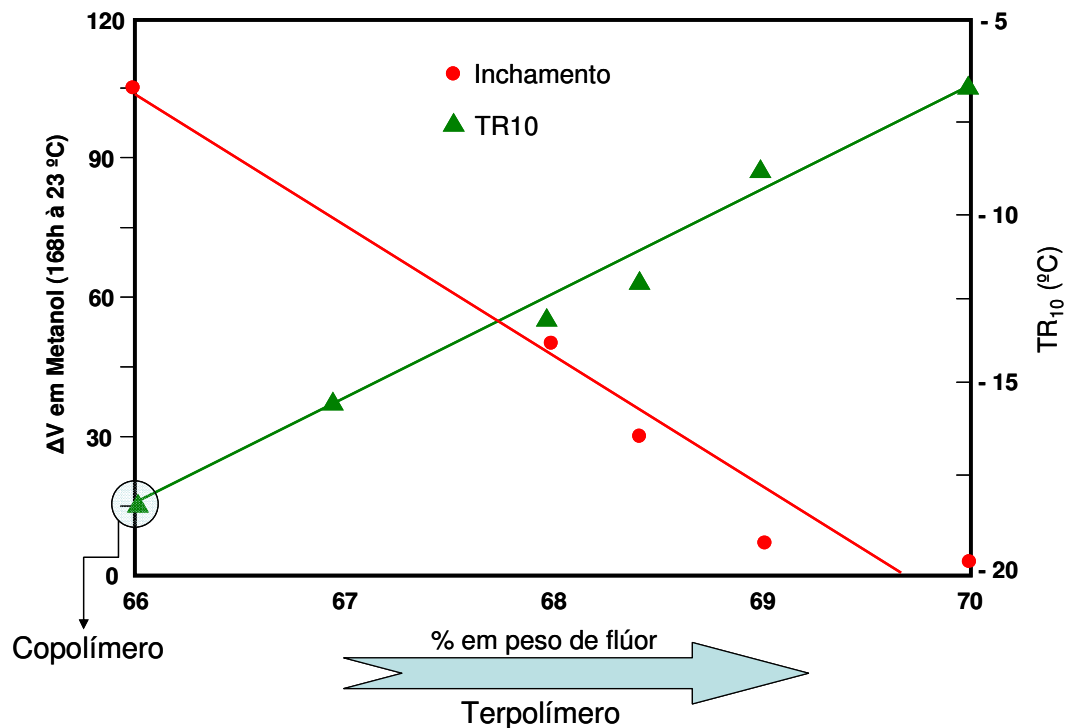


Figura 2.1: Comportamento a baixa temperatura versus resistência ao metanol (TR 10 – temperatura em que a amostra retrai 10%) [9, 40].

### 2.1.1. Tecnologia de produção dos fluorelastômeros

A Figura 2.2 mostra uma variação de composição que fornece uma estrutura elastomérica, relacionada aos três monômeros principais,  $\text{VF}_2$ , HFP e TFE. Sob aspecto molecular é importante ter aproximadamente uma unidade de HFP a cada 2 - 4 das outras unidades monoméricas para prevenir a cristalização do polímero e assegurar um polímero amorfo [4, 9, 421]. As delimitações representadas pela área amarela na Figura 2.2. representa combinações de  $\text{VF}_2$ , HFP e TFE que geram características elastoméricas, enquanto que as combinações de  $\text{VF}_2$ , HFP e TFE representadas pela área branca representam materiais com características plásticas. Os elastoplásticos representados pela área azul são materiais intermediários e não têm, geralmente, propriedades para uso comercial [1].

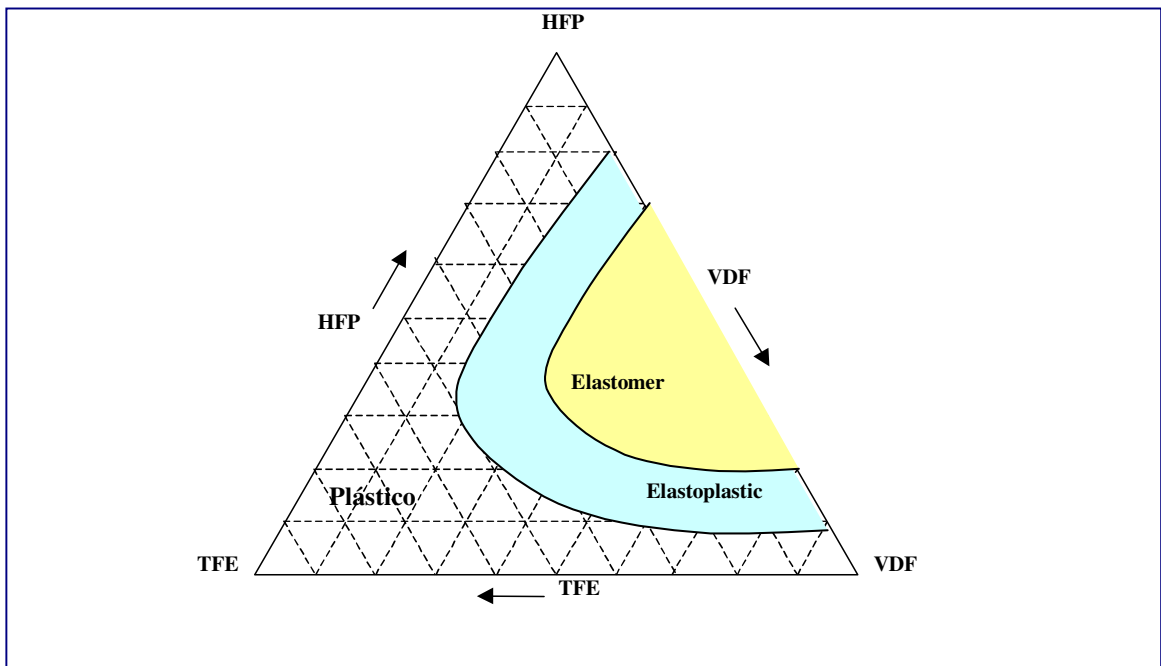


Figura 2.2: Diagrama ilustrando as composições possíveis entre os monômeros  $\text{VF}_2$ /HFP/TFE [4, 9, 41].

Dostal [42], em 1936, mostrou que os fluorelastômeros são produzidos por polimerização de radicais livres em um sistema de emulsão. Os iniciadores de radicais livres mais comuns são os sais solúveis em solução aquosa de persulfatos de amônio ou potássio, ou o sistema redox persulfato/sódio sulfito. Conseqüentemente, os grupos terminais do fluorelastômero são principalmente grupos ácidos resultantes da hidrólise dos sulfatos intermediários. Em quantidades diferentes, estão presentes também os terminais da cadeia não-iônica, resultantes da transferência da cadeia ou desproporção do radical em crescimento.

Os fortes grupos de terminais iônicos agem como tensoativos internos, resultando em emulsões relativamente estáveis [8]. O uso de tensoativos – os mais comuns são sais de ácidos perfluorcarboxílicos C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> – é opcional. Uma alta concentração de grupos terminais iônicos acarreta uma elevada formação de ionômeros, que, como conseqüência, confere altas viscosidades do polímero e da mistura. Ressaltamos que os polímeros de alta viscosidade são difíceis de processar [30, 31].

A concentração de grupos terminais iônicos destes polímeros pode ser minimizada fazendo a polimerização na presença de pequenas quantidades de agentes transferidores de cadeia, como álcoois e ésteres hidrocarbônicos, halogêneos e iodetos fluoralquílicos. Eles reagem com o radical agregando-se nas partículas ou como iniciador na fase aquosa, influenciando a velocidade de polimerização e a massa molar. Por essa razão é importante que para cada sistema de polimerização e combinação de monômeros, o tipo e a quantidade de agente transferidor de cadeia seja escolhido meticulosamente para dar um ótimo balanço entre peso molecular, velocidade de polimerização e concentração de terminais iônicos [1, 8, 9].

A polimerização pode ser conduzida em contínuo, em condições de estado estacionário: monômeros, água, tensoativos, solução tampão e catalisadores são alimentados em contínuo em um reator com agitação nas condições ótimas de temperatura e pressão, enquanto a emulsão resultante é retirada continuamente. Uma técnica alternativa é a polimerização em “batch” ou “semi-batch”, obtida por meio da alimentação dos ingredientes em um reator com agitação, onde fixa-se a temperatura e a pressão por um tempo determinado ou até chegar ao equilíbrio da pressão. Ambos os métodos são utilizados comercialmente [1, 8, 9].



As emulsões obtidas são normalmente coaguladas adicionando eletrólitos. O polímero precipitado é lavado com água e em seguida seco em estufa ou com extrusoras de dupla rosca operadas sob vácuo. Como agentes coagulantes pode-se usar cloreto de sódio, sulfato de magnésio ou alumínio. A quantidade e o tipo de eletrólito a ser utilizado define a estabilidade da emulsão. Uma emulsão pouco estável pode ser coagulada simplesmente por agitação [1, 8, 9, 43].

#### **2.1.1.1. Controle do peso molecular e agentes de transferência cadeia**

Nas polimerizações iniciadas com persulfato, a massa molar aumenta com a redução da quantidade de iniciador. Nas polimerizações “batch” e “semi-batch”, as medidas de viscosidade intrínseca evidenciam uma não linearidade na relação concentração iniciador e a massa molecular para os campos de alto peso molecular, causado pela formação de gel. O uso dos transferidores de cadeia é um método eficaz para eliminar o gel, mediante a eliminação da transferência de cadeia entre o radical polimérico em aumento e a cadeia polimérica. Devido à elevada reatividade dos radicais fluorocarbônicos, quase todos os tipos de compostos são mais ou menos agentes eficazes de transferência de cadeia, exceto aqueles altamente fluorurados[1, 8, 9].

Entre os preferidos são os fluorcarbonetos iodo-substituídos, porque dão vantagens posteriores às cadeias poliméricas com terminais iodados. A reatividade do terminal iodo é aproximadamente a mesma daquela do transferidor de cadeia. Portanto, sucessivas transferências de cadeia do terminal iodo fazem com que o sistema comporte-se como uma polimerização com radicais “living” [9, 44].

Os átomos dos terminais de iodo destes polímeros podem reagir, por exemplo, com olefinas, que são adicionadas através da ligação carbono-iodo.

### 2.1.1.2. Composições especiais

Por meio da copolimerização do tetrafluoretileno (TFE), fluoreto de vinilideno (VF<sub>2</sub>) e perfluoralquilviniléter (PAVE) pode-se produzir diversos tipos de fluorelastômeros com propriedades interessantes.

Normalmente os PAVE muito dificilmente homopolimerizam para dar polímeros de alta massa molar, no entanto, terpolímeros e copolímeros com outros monômeros são fáceis de se obter. Por exemplo, foram polimerizados copolímeros VF<sub>2</sub>/PAVE e terpolímeros TFE/VF<sub>2</sub>/PAVE com diferentes proporções de monômeros. Todos os polímeros deste tipo têm necessidade de um monômero como ponto de cura (*“cure-site monomer”*) para reticulação eficiente. Típicos *“cure-site monomer”* ativáveis por meio do uso de peróxidos são as fluorolefinas bromo-substituídas (por ex. 2-bromoetilviniléter). As vantagens das macromoléculas contendo PAVE é a propriedade de resistência ao frio ser melhor com relação aos FKM standard (Tg de -30 a -40°C contra Tg de -10 a -20°C). Conclui-se que, a presença de PAVE contribui significativamente para a redução da temperatura de transição vítrea, como pode ser observado na comparação representada na Figura 2.3 onde materiais baseados em PAVE apresentam menor temperatura de retração que os materiais baseados em HFP [1, 8, 9, 17].

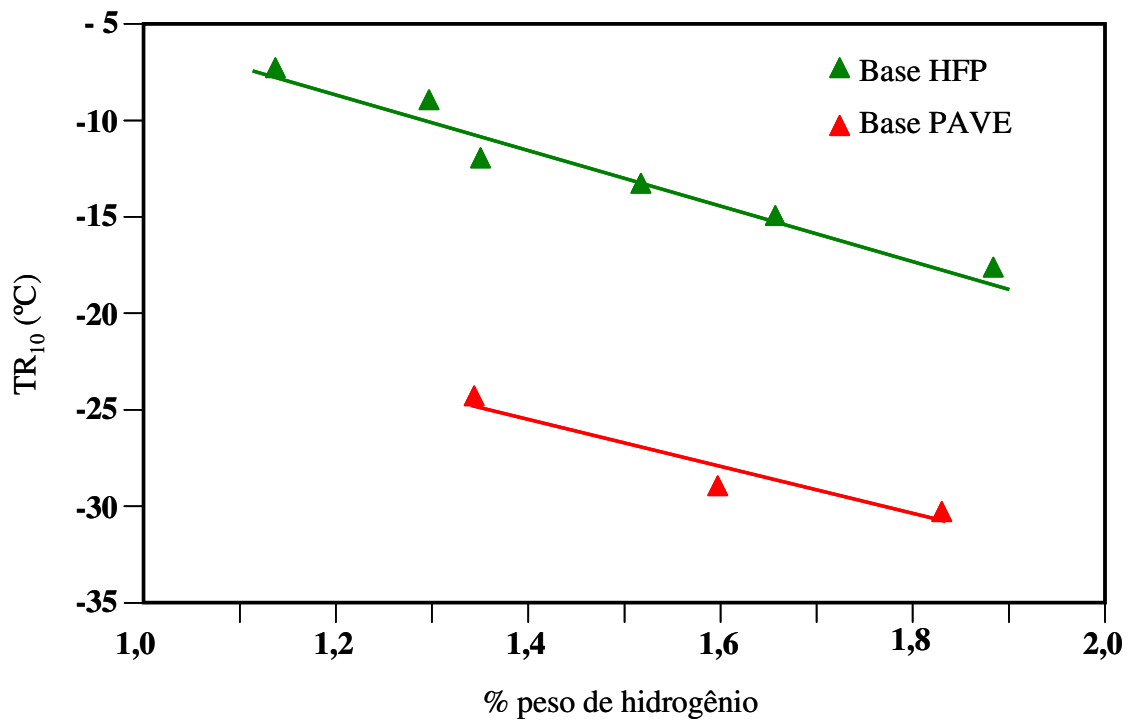


Figura 2.3: Ilustração do efeito do PAVE na temperatura de retração a baixa temperatura ( $TR_{10}$ ) [1, 8, 9, 39].

### 2.1.2. Mecanismo da vulcanização

Os fluorelastômeros, como os outros tipos de elastômeros, precisam de vulcanização para otimizar as propriedades. Depois de aprofundados estudos [1, 8, 45-48] concluiu-se que existe dois tipos fundamentais de vulcanização:

- Nucleófila (com diaminas ou bisfenóis)
- Peroxídica

Independentemente do sistema de vulcanização, o processo para se obter vulcanizados com propriedades superiores é realizado em duas fases. A primeira fase consiste em uma aplicação de temperatura e de pressão, por exemplo: moldar um corpo-de-prova em uma prensa (vulcanização em prensa). A segunda fase (pós-vulcanização) que ocorre em ar ou nitrogênio com temperaturas

mais elevadas do que as de moldagem e à pressão atmosférica. Para peças de espessura elevada, a temperatura da estufa é aumentada progressivamente para prevenir fissuras. As típicas condições de vulcanização são 150-180°C por 5-15 minutos, seguidas de 12-24 horas a 200-250°C em uma estufa de ar circulante. A pós-vulcanização contribui notavelmente para a melhora da deformação permanente por compressão, da carga a ruptura, da resistência aos fluidos e da resistência química [9, 45].

### **2.1.2.1. Vulcanização com diaminas**

A vulcanização com as diaminas foi introduzida no final dos anos 50, e foi o único método de vulcanização de fluoroelastômeros até o final dos anos 60, quando foi introduzida a vulcanização com bisfenóis. A diamina mais utilizada é a hexametilenodiamina, como sal de carbamato ou N,N'-dicinamilideno-1,6 hexanodiamina. O mecanismo de vulcanização consiste na remoção inicial por meio da amina do HF da cadeia polimérica. As unidades altamente polares  $-\text{CH}=\text{CF}-$  que se formam podem ligar-se às diaminas para formar um retículo. É aconselhável a adição de óxidos metálicos (MgO, CaO, PbO) que funcionam como receptores ácidos, reagindo com o HF gerado durante a vulcanização. Estes óxidos formam fluoretos metálicos insolúveis e não voláteis, termicamente e quimicamente estáveis e que não pioram as propriedades mecânicas do fluoroelastômero vulcanizado [1, 6, 9, 16, 27, 45].

Os ingredientes típicos contidos nas misturas, em cem partes de borracha (phr) são: de 4 a 20 partes de um óxido metálico (MgO é o mais comum), 10-50 partes de negro de fumo e 1-3 partes de diamina, seja como carbamato ou como derivados de N,N'-dicinamilideno. [1, 6, 9, 14, 16].

Devido à difícil processabilidade e das reduzidas propriedades após a permanência prolongada em altas temperaturas ( $>200^\circ\text{C}$ ), a utilização das diaminas para a vulcanização diminuiu e foi substituído progressivamente pelo sistema de vulcanização bisfenólico. [4, 6, 9, 25, 45].

### 2.1.2.2. Vulcanização com bisfenóis

Atualmente os bisfenóis são os agentes de vulcanização predominantes para a vulcanização dos fluorelastômeros. A vulcanização com bisfenóis foi desenvolvida ao final dos anos 60 e iniciou a substituição das diaminas no início dos anos 70 [9]. O composto químico mais usado é o bisfenol AF 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluorpropano (Figura 2.4), graças as vantagens na processabilidade e nas propriedades dos vulcanizados. [ 1, 49,50]

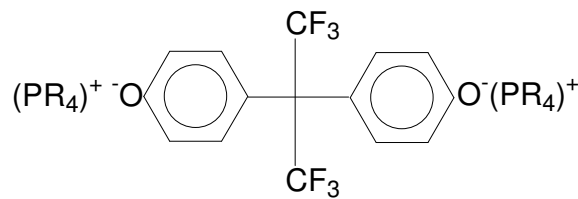


Figura 2.4: Ilustração da estrutura química do bisfenol AF (2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluorpropano).

A Tabela 2.3 apresenta uma composição típica para fluorelastômero, sendo as quantidades dadas em phr, “parts per hundred rubber”, que significa que os componentes são adicionados proporcionalmente a 100 partes de borracha sendo assim, para 100 partes de FKM (podendo ser t, kg, g, etc.) temos 30 partes de N 990 (podendo ser t, kg, g, etc.) [1, 8, 9]

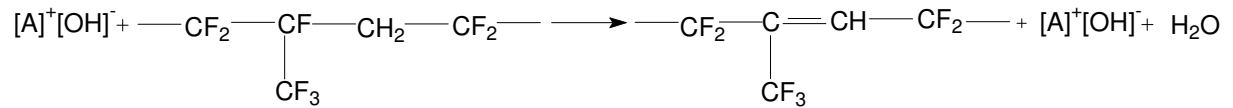
Tabela 2.3: Ilustração da composição típica de uma mistura padrão de FKM

Componentes	Phr
Polímero (FKM)	100,0
N 990	30,0
Ca(OH) <sub>2</sub>	6,0
MgO	3,0
BTPPC	0,7
BAF	2,0

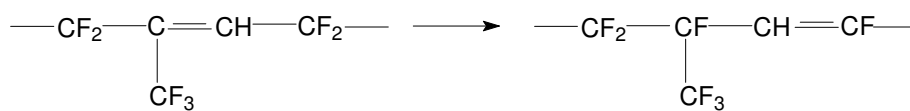
Onde N 990 é um tipo de negro de fumo fabricado pelo processo Termal, Ca(OH)<sub>2</sub> é um hidróxido de Cálcio, MgO é um óxido de magnésio de alta atividade, BTPPC é um sal de

fosfônio (benzil-trifenil-fosfoniocloreto) usado como um acelerador e o reticulante BAF (Bisfenol AF).

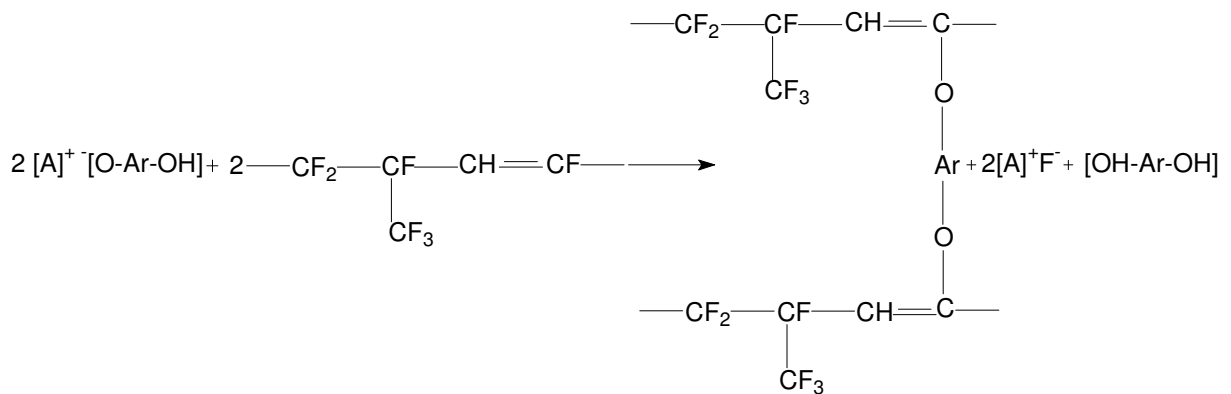
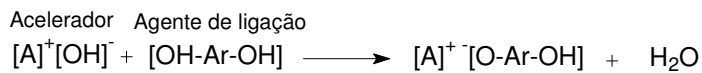
Uma composição assim preparada apresentará a seguinte seqüência de reações de vulcanização ilustrada pela Figura 2.5 [1, 9,14, 27, 51].



(a)



(b)



(c)

Figura 2.5: Ilustração do mecanismo de reação para a vulcanização bisfenólica: (a) dehidrofluorinação, (b) rearranjo e (c) ataque nucleofílico.

Essas reações de vulcanização podem ser assim descritas:

O bisfenol não reage diretamente com o polímero sem um acelerador, que pode ser um sal de fosfônio ou de tetrabutílamônio, junto a um óxido metálico. O bisfenol reage com o óxido metálico para dar o íon fenolato, que, por sua vez, reage com o íon fosfônio ou tetrabutílamônio para dar um “addotto”. Os “addottos” são bases fortes que têm uma certa compatibilidade com o polímero e extraem o HF do corpo do polímero. As duplas ligações se rearranjam e uma segunda molécula de HF é extraída do polímero para dar um dieno. Estas reações são possíveis só quando o grupo  $-\text{CH}_2-$  sobre a cadeia principal é cercado por um grupo  $-\text{CF}_2-$  ou  $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ , produzindo hidrogênio bastante ácido que será extraído por uma base. O ânion resultante eliminará então um íon flúor, formando uma dupla ligação e eventualmente um dieno. A formação das insaturações na cadeia do polímero é a etapa lenta da reação de vulcanização. A adição do bisfenol ao dieno é relativamente veloz e prossegue essencialmente até o final. Os vulcanizados apresentam boas propriedades, particularmente no que diz respeito à estabilidade oxidativa e hidrolítica [1, 9, 14, 27, 50].

Nas composições de  $\text{VF}_2/\text{PAVE}/\text{TFE}$  ficou demonstrado que o ânion gerado da extração de um próton do corpo polimérico elimina o trifluormetóxido e íons flúor para formar duplas ligações. O trifluormetanol é sucessivamente degradado em HF e anidrido carbônico, resultante da formação de uma notável quantidade de voláteis. Consequentemente os vulcanizados mostram uma excessiva porosidade e propriedades pobres, devido aos produtos voláteis formados durante a vulcanização. Por este motivo é oportuno que os polímeros a base de  $\text{VF}_2$  contendo PAVE tenham um “cure site” especial com um mecanismo de vulcanização diferente das reações de ligação nucleófila da cadeia polimérica, apresentadas anteriormente. Este mecanismo é a vulcanização induzida pelos peróxidos, que foi desenvolvida propositadamente para enfrentar estes tipos de problemas [1, 9, 14, 27].

### **2.1.2.3. Vulcanização com peróxidos**

As vantagens de se vulcanizar o fluorelastômero com peróxido ou radicais livres é a melhor resistência a vapor, água quente e ácidos diluídos quando comparada com a cura bisfenólica, uma vez que estes vulcanizados não contêm muitas insaturações. Para tornar vulcanizáveis por peróxido os elastômeros co- e ter-poliméricos de fluoreto de vinilideno é necessário ter um “cure

site monomer” susceptível ao ataque de radical livre. As flúor-olefinas bromo-substituídas (por ex. bromo-trifluoretileno, 1-bromo-2,2-difluoretileno e 4-bromo-3,3,4,4-tetrafluorbuteno-1 - BTFB) são excelentes “cure site monomer”, porque polimerizam facilmente com os flúor-monômeros dando polímeros de alta massa molar. Os polímeros resultantes fornecem rapidamente radicais livres intermediários sobre a cadeia polimérica pelo ataque dos peróxidos, que por sua vez, reticulam a cadeia polimérica através da captura de radicais [1, 9, 52]. No final da década de 1970 a DuPont introduziu comercialmente o primeiro FKM curado com peróxido, contendo 0,5% à 0,9% de bromo nos sítios-de-cura monoméricos (BTFB)[52].

A a empresa japonesa *Daikin* fez a modificação dos FKM introduzindo pelo “semi-batch” radicais livres com iodo como grupo terminal da cadeia polimérica [52], resultando em uma reticulação mais uniforme, melhorando a deformação permanente, todavia, a resistência térmica desse tipo de terminal de cadeia é limitada, uma vez que a perda de poucas ligações resulta na formação de muitos segmentos longas, que não contribuem para a recuperação da elasticidade, logo as propriedades físicas se deterioram consideravelmente.

Estes polímeros formam também radicais livres intermediários que são atacados pelos peróxidos. Portanto, podem ser vulcanizados com peróxidos os fluoroelastômeros que contenham grupos funcionais bromo ou iodo (“*cure site monomer*”).

Os peróxidos mais utilizados são o 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Luperox/Trigonox 101), 2,5-bis-(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano-3 (Luperox 130, Trigonox 145) e  $\alpha, \alpha'$ -bis(t-butilperoxi)diisopropilbenzeno (Peroximon F40, Perkadox 14S, Vul-cup) [54].

Os agentes de reticulação são tipicamente olefinas bi ou trifuncionais ricas eletronicamente. As melhores do ponto de vista de velocidade de vulcanização, densidade de reticulação e propriedades físicas são o trialilisocianurato (TAIC) (Figura 2.6), o trialilcianurato (TAC), o trimetilalilisocianurato (TMAIC) [1, 55, 56].



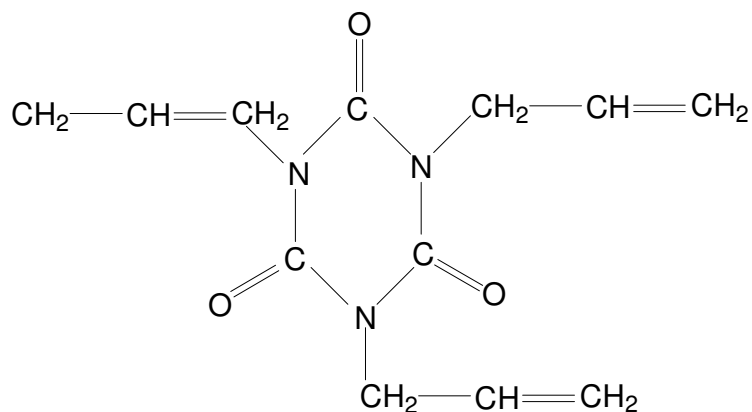


Figura 2.6: Ilustração da estrutura química do coagente trialilisocianurato [TAIC].

A Figura 2.7 sugere o mecanismo da cura peróxidica resultante da decomposição do iniciador num composto típico. O peróxido (2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano) forma acetona e radicais metil através da cissão  $\beta$ . O radical metil formado poderá retirar o átomo de iodo ou bromo do polímero para dar um brometo ou iodeto de metil ou poderá extrair um hidrogênio do polímero ou, ainda, adicionar-se ao trialilisocianurato (coagente de reticulação) dando um radical intermediário mais estável. Este radical intermediário reage com o iodo ou bromo do polímero para gerar radicais livres poliméricos, que se adicionam as ligações duplas do trialilisocianurato para dar um sistema de reticulação onde a molécula de ligação é o coagente [57].

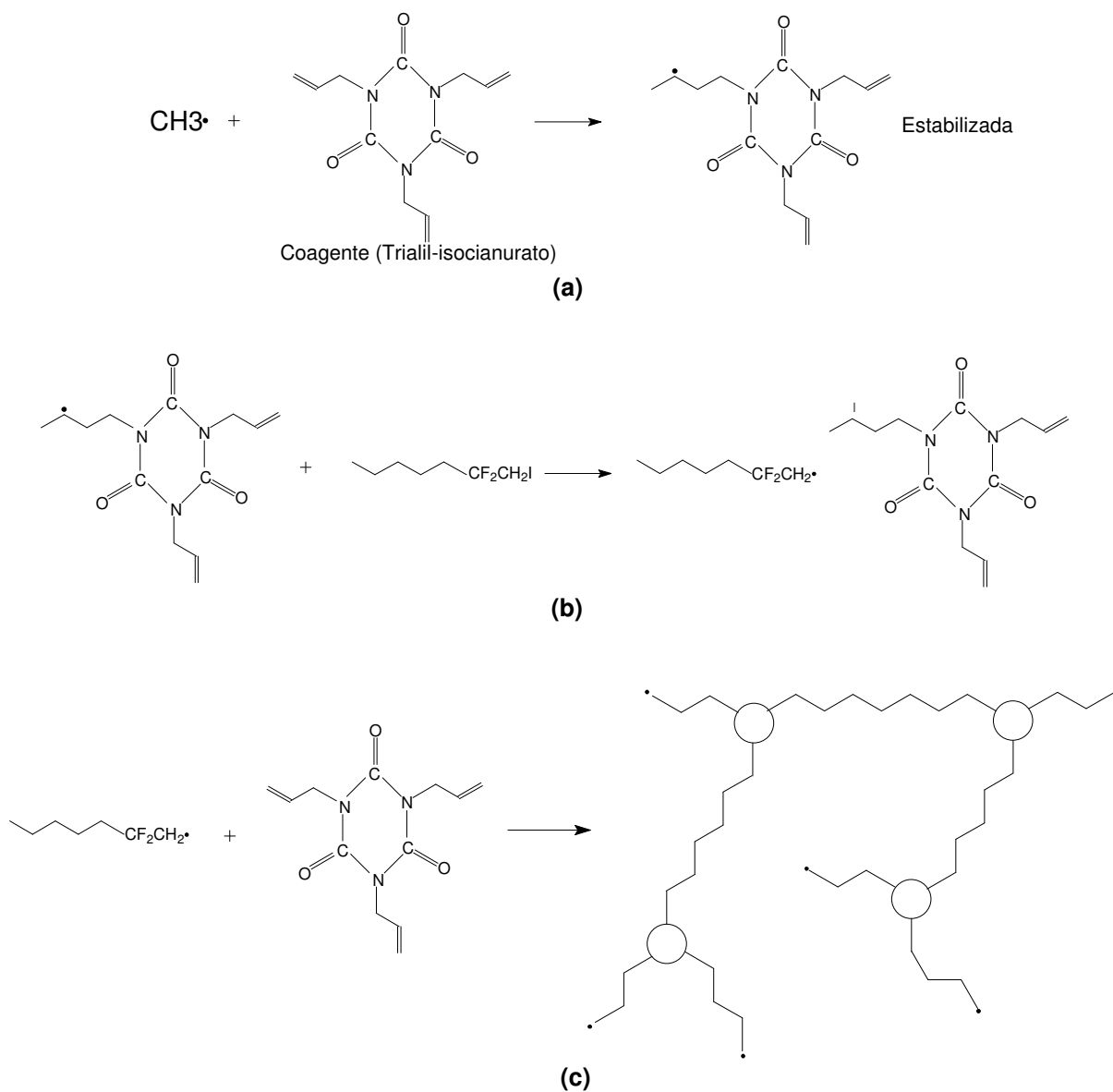


Figura 2.7: Ilustração do mecanismo de reação da vulcanização peroxídica: (a) Ataque do radical livre ao alil, (b) Extração de iodo das cadeias polimérica e (c) Formação das ligações (3D) [57]

Óxidos metálicos como  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{PbO}$  têm a função de absorver os traços de HF gerados durante o processo de vulcanização [45].

No caso da vulcanização peroxídica:

- A velocidade de vulcanização e o estado final de vulcanização são diretamente proporcionais à concentração do “cure site monomer”;
- A concentração de peróxido tem efeito mínimo no estado final da vulcanização, acima do nível mínimo, mas um efeito pronunciado na velocidade de vulcanização;
- A concentração do radical “*trap*” (coagente) é importante para manter uma boa velocidade de vulcanização e o estado final da vulcanização [4, 55].

#### **2.1.4 Pós-cura**

As propriedades dos vulcanizados de fluorelastômero melhoram mediante a pós-vulcanização das peças moldadas em uma estufa à pressão atmosférica e temperatura superior a de moldagem. A melhora das propriedades obtém-se graças à contribuição de diversos processos. Uma das funções essenciais da pós-cura é a remoção da água e dos outros produtos voláteis gerados durante a moldagem por compressão. Além disso, resulta que a pós-vulcanização contribui para o processo, termicamente induzido, de ruptura e constituição das ligações, resultando em um retículo mais estável. Este fenômeno é particularmente evidente nos sistemas de vulcanização bisfenólico e peroxídico, onde a densidade de reticulação geral mantém-se essencialmente a mesma antes e após a pós-cura [45, 58, 59].

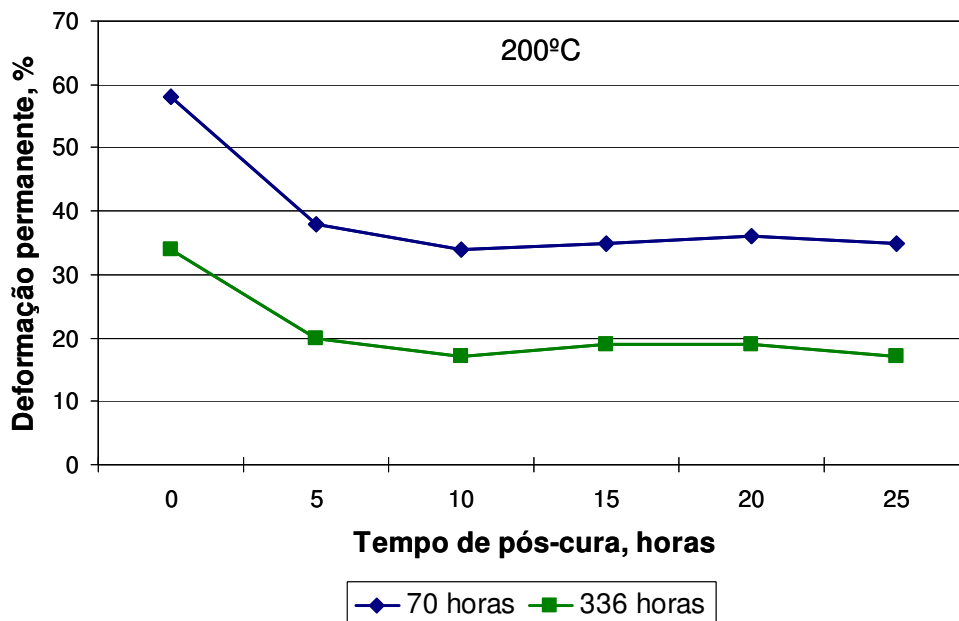


Figura 2.8: Ilustração do efeito do tempo de pós-cura em estufa a 232°C sobre a deformação permanente por compressão, determinada a 200°C por 70 horas e 336 horas [59].

#### 2.1.4 Formulações

A formulação dos fluorelastômeros é relativamente simples comparada com outras borrachas. Os ingredientes são evidentemente o resultado da química particular de vulcanização, das propriedades finais que se quer obter e das tecnologia de processo que se utilizará.

Normalmente os ingredientes padrões são: cargas, auxiliares de processo, um receptor ácido (óxido metálico), um ativador (hidróxido), reticulante e acelerador (sistema de vulcanização) e naturalmente pigmentos para peças coloridas [45].

O tipo e a quantidade de carga dependem das propriedades finais desejadas, enquanto que combinações de cargas são um meio para otimizar as propriedades de processo. Por exemplo, a adição de pequenas quantidades de silicatos de cálcio ou sulfato de bário em compostos pretos reduz a adesão de resíduos nos moldes [9].

Para compostos escuros, o tipo de carga mais adequada é o negro de fumo “Medium Thermal” (MT), N 990, que é a melhor relação entre balanço econômico e propriedades físicas, uma vez que o aumento do teor de negro de fumo reduz o custo total do composto (Figura 2.9 e 2.10) [9].

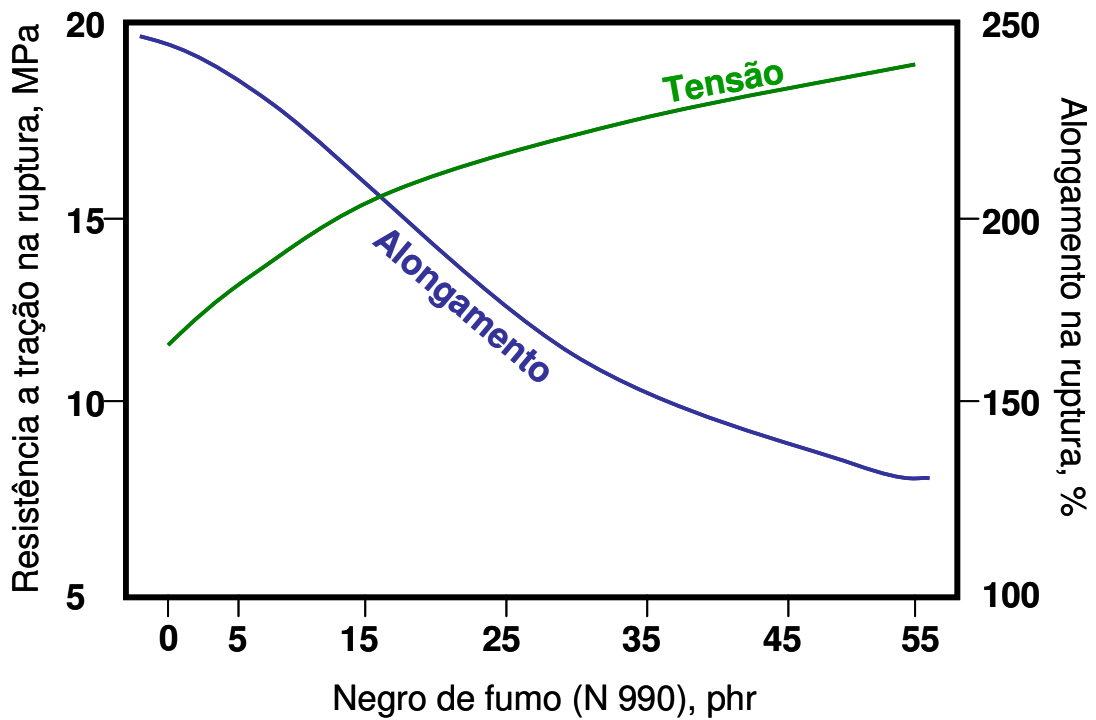


Figura 2.9: Ilustração do efeito do teor de negro de fumo nas propriedades de resistência à tração na ruptura e alongamento na ruptura do copolimero VF<sub>2</sub>/HFP. (Fórmula: Tecnoflon FOR 65BI/R = 100 phr; MgO-DE = 3 phr; Ca(OH)<sub>2</sub> = 6 phr; MT N 990 = 0-55 phr) [9].

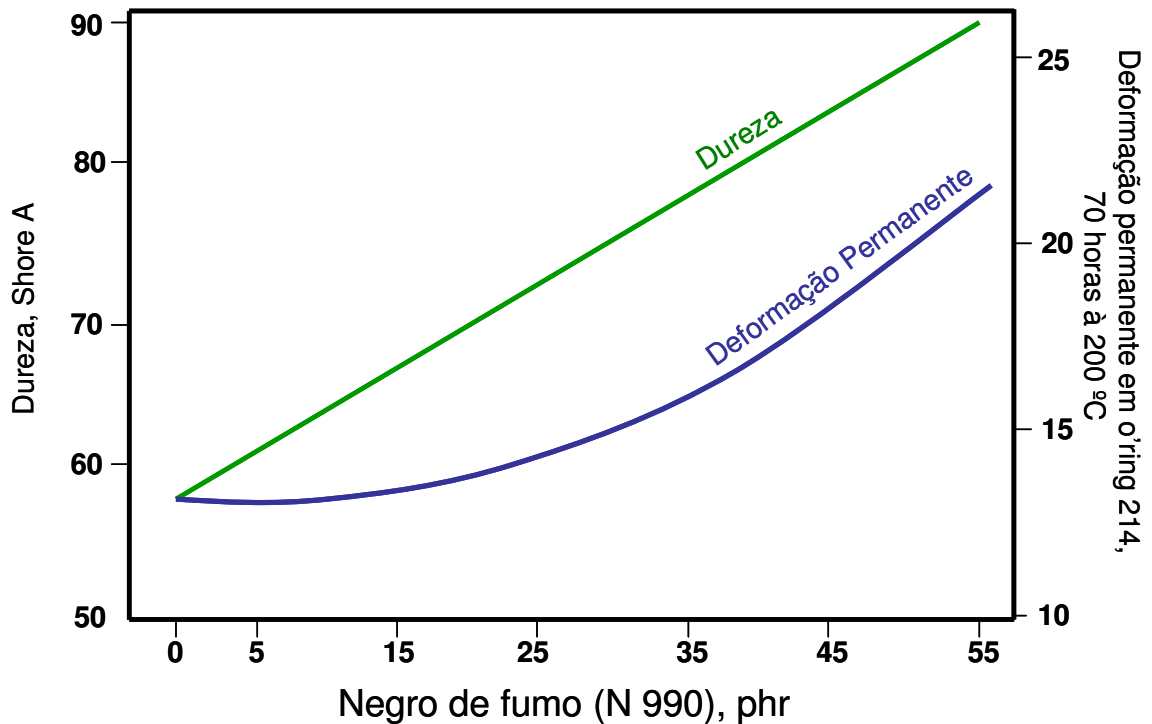


Figura 2.10: Ilustração do efeito do negro de fumo nas propriedades de dureza e deformação permanente a compressão do copolímero VF<sub>2</sub>/HFP. (Fórmula: Tecnoflon FOR 65BI/R = 100; MgO-DE = 3 phr; Ca(OH)<sub>2</sub> = 6 phr; MT (N 990) = 0-55 phr) [9].

Negros de fumo mais reforçantes (por ex. SRF) produzem durezas mais elevadas e propriedades físicas melhores, com piora na deformação permanente por compressão e custos ligeiramente mais elevados.

Cargas brancas tratadas superficialmente são utilizadas para melhorar a fluidez, resistência à umidade e propriedades de tensão [9].

A combinação apropriada de óxidos e hidróxidos metálicos é determinada pelo sistema de vulcanização escolhido previamente. A vulcanização diamínica atualmente está limitada em aplicações onde é solicitado o cumprimento de normas FDA para o contato com os alimentos. O sistema diamínico é também usado para algumas aplicações de revestimento e extrusão [8].

O sistema de vulcanização mais comum (cerca 80% de todas as aplicações) contém o uso do sistema bisfenólico. Este sistema baseia-se em um reticulante (bisfenol AF) e um acelerador (sais de fosfônio ou tetrabutílamônio).

A vulcanização peroxídica é possível só com fluorelastômeros especiais, contendo “cure site monomer” que possam ser ativados por peróxidos para gerar novas ligações estáveis. Apesar da melhor resistência química dos FKM peroxídicos, a sua difícil processabilidade tornou-se um obstáculo ao seu maior sucesso. Com os desenvolvimentos recentes (na química e na polimerização), hoje são oferecidas maiores oportunidades de afirmação para esta classe de polímeros [8, 9].

Os fluorelastômeros são vendidos no mercado sejam produtos sem sistema de cura incorporado ou como tipos pré-formulados (contendo sistema de cura) para atender as exigências dos clientes. Os tipos pré-formulados foram desenvolvidos pelos produtores para dar uma melhor combinação entre acelerador e reticulante. A fase final da mistura resume-se à adição das cargas e dos demais ingredientes necessários para obter o processamento requerido e o desempenho desejado em serviço, o que se baseia principalmente na experiência, na prática e no conhecimento do formulador. Embora existam algumas regras de mistura fundamentais típicas para os fluorelastômeros [8, 9].

A quantidade de receptor ácido ( $MgO$ ) e ativador  $Ca(OH)_2$ , no caso da vulcanização bisfenólica, influencia fortemente não só o retículo vulcanizado, como indicado pelas propriedades finais, mas também as propriedades de vulcanização. O sistema de vulcanização deve por essa razão ser bem estudado de modo a obter um ótimo balanço dos parâmetros de processo (Figuras 2.11 á 2.15) [8].

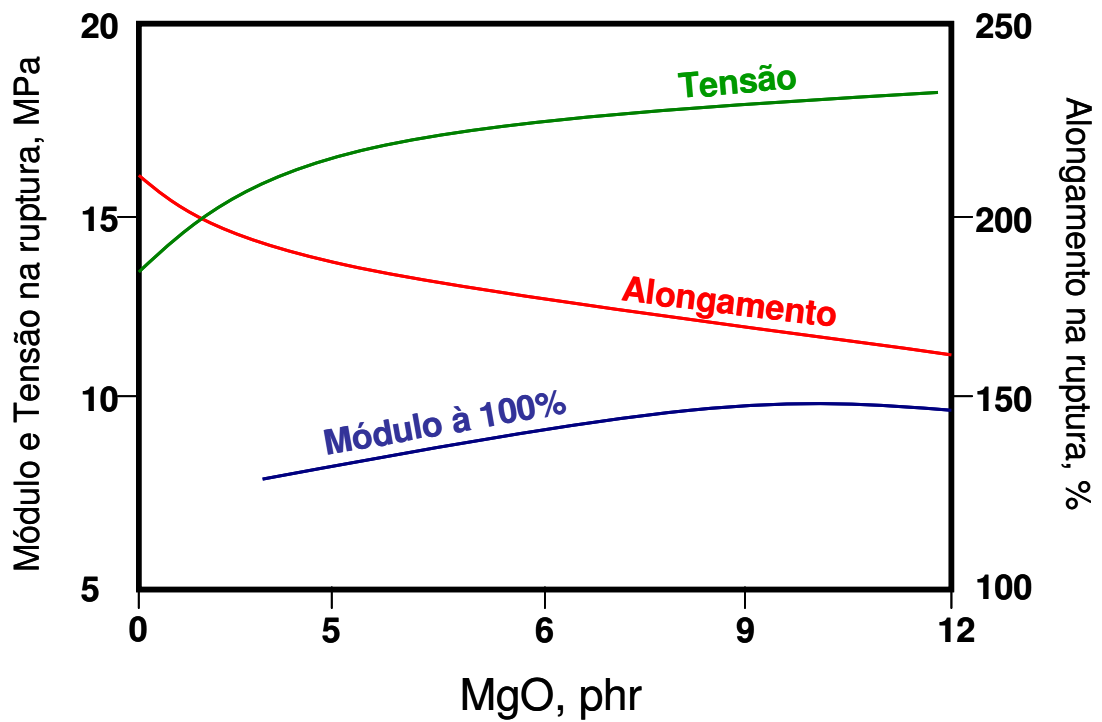


Figura 2.11: Ilustração do efeito do MgO nas propriedades de tensão de ruptura, módulo e alongamento do copolímero VF<sub>2</sub>/HFP. (Fórmula: Tecnoflon FOR 65BI/R = 100 phr; MgO-DE = 0-12 phr; Ca(OH)<sub>2</sub> = 6 phr; MT (N 990) = 30 phr) [9].



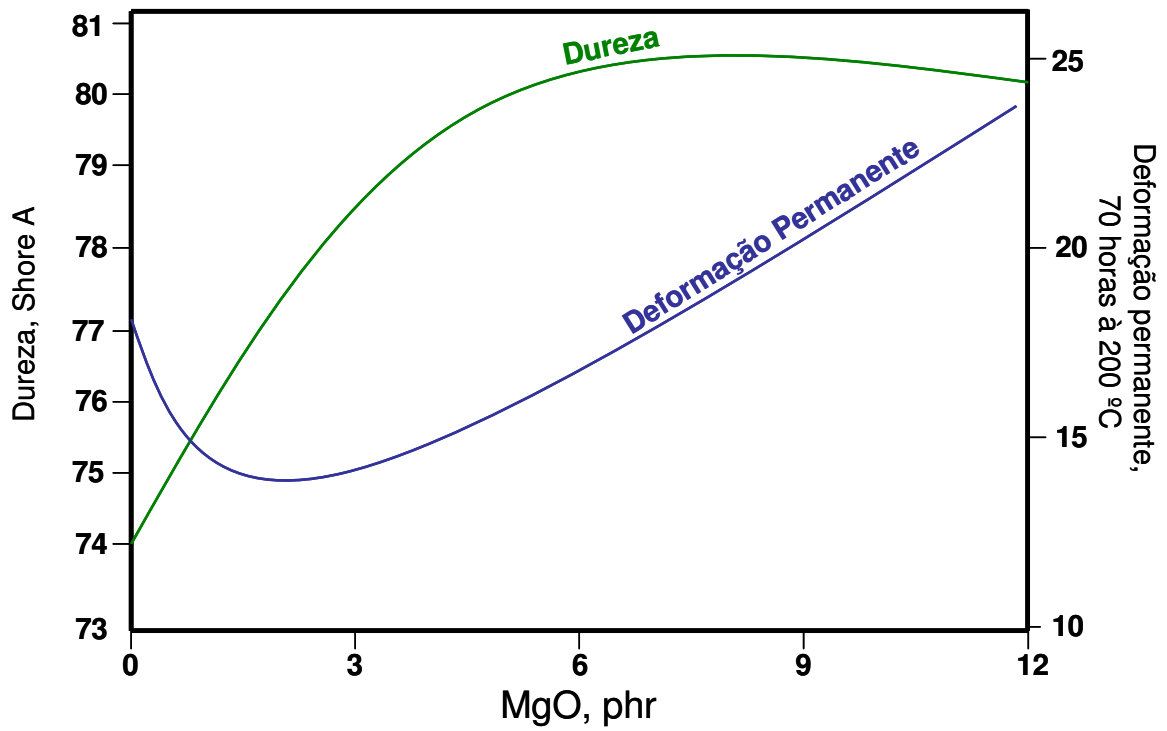


Figura 2.12: Ilustração do efeito do MgO nas propriedades de dureza e deformação permanente a compressão do copolímero VF<sub>2</sub>/HFP. (Fórmula: Tecnoflon FOR 65BI/R = 100 phr; MgO-DE = 0- 12 phr; Ca(OH)<sub>2</sub> = 6 phr; MT (N 990) = 30 phr) [9].

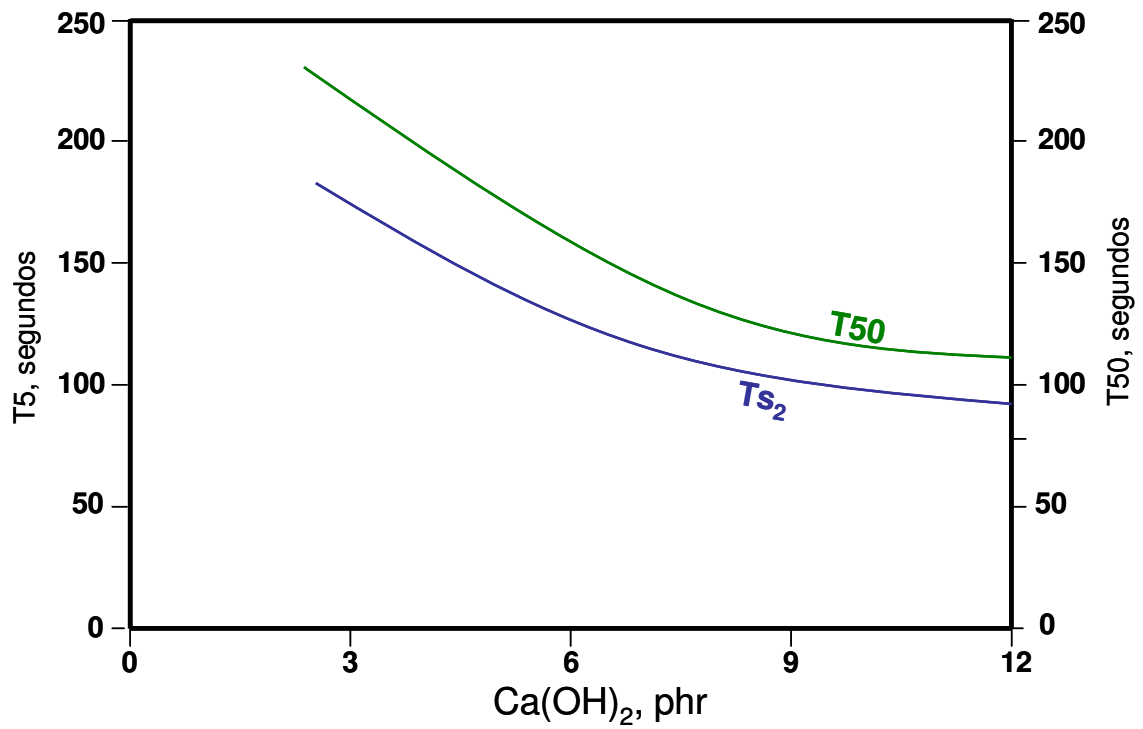


Figura 2.13: Ilustração do efeito do  $\text{Ca(OH)}_2$  nas propriedades de vulcanização do copolímero  $\text{VF}_2/\text{HFP}$ . (Fórmula: Tecnoflon FOR 65BI/R = 100 phr;  $\text{MgO-DE}$  = 3 phr;  $\text{Ca(OH)}_2$  = 3 – 12 phr; MT (N 990) = 30 phr) [9].

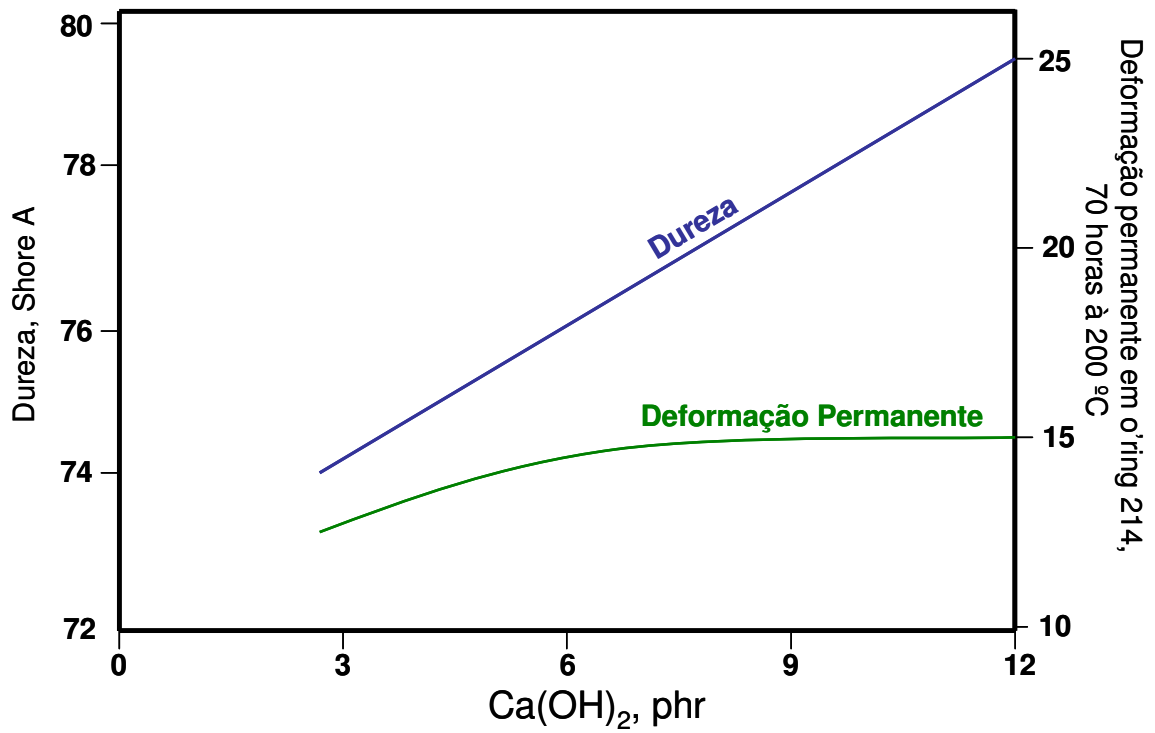


Figura 2.14: Ilustração do efeito do  $\text{Ca(OH)}_2$  nas propriedades de dureza e deformação permanente a compressão do copolímero  $\text{VF}_2/\text{HFP}$ . (Fórmula: Tecnoflon FOR 65BI/R = 100 phr;  $\text{MgO-DE}$  = 3 phr;  $\text{Ca(OH)}_2$  = 3 – 12 phr; MT (N 990) = 30 phr) [9].

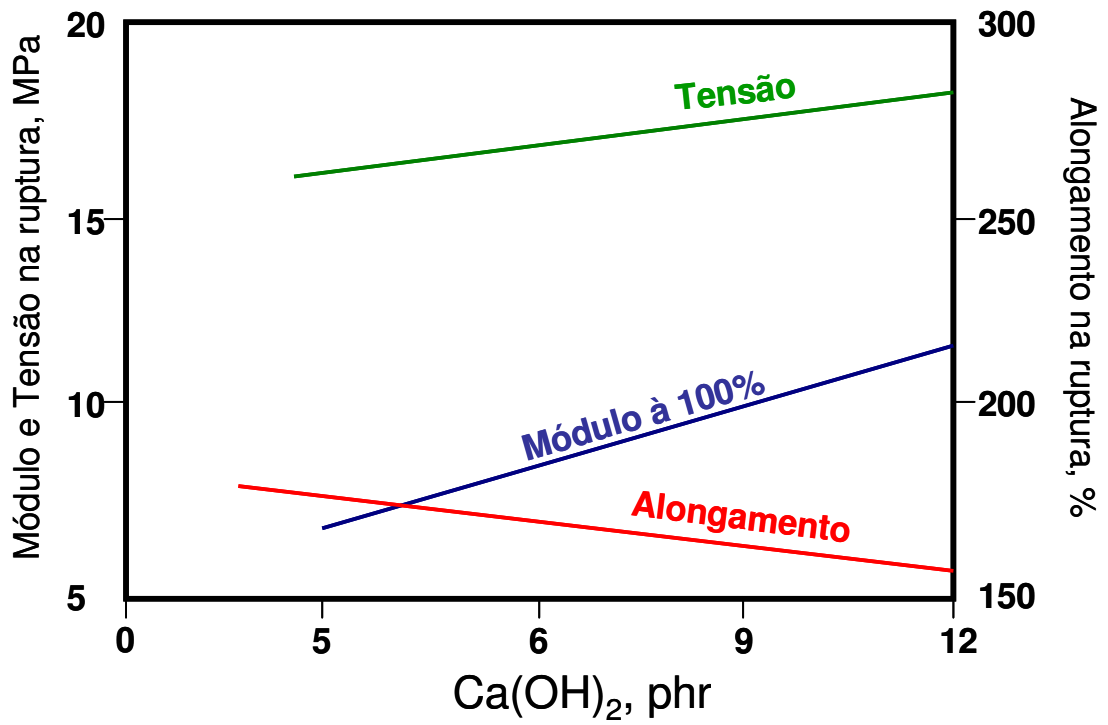


Figura 2.15: Ilustração do efeito do  $\text{Ca(OH)}_2$  nas propriedades de tensão de ruptura, módulo e alongamento do copolímero  $\text{VF}_2/\text{HFP}$ . (Fórmula: Tecnoflon FOR 65BI/R = 100 phr;  $\text{MgO-DE}$  = 3 phr;  $\text{Ca(OH)}_2$  = 3 – 12 phr; MT (N 990) = 30 phr) [9].

## 2.2. O 1,3-bis(citraconimidometil)benzeno (BCI-MX)

### 2.2.1. Introdução

Como bem conhecida uma das características da borracha Natural é a “reversão”, a qual resulta em um declínio nas propriedades físicas dos vulcanizados tanto durante uma sobre-cura, como em exposição à agentes anaeróbicos. Muitas tentativas tem sido feita para prevenir ou reduzir a reversão. Em geral, essas tentativas têm perseguido a idéia de evitar a formação de ligações polissulfídicas durante a vulcanização. Apesar de efetiva ao impor ao composto resistência à reversão, esta solução não leva em consideração outras propriedades tais como fadiga sob flexão e propriedades dinâmicas de rasgamento [60 - 64].

O 1,3-bis(citraconimidometil)benzeno (BCI-MX), Figura 2.16, é o único produto químico que protege a borracha vulcanizada com enxofre dos efeitos da reversão ou degradação térmica das ligações do enxofre. O processo da reversão leva a redução da densidade de ligações e consequentemente há um declínio das propriedades físicas [65].

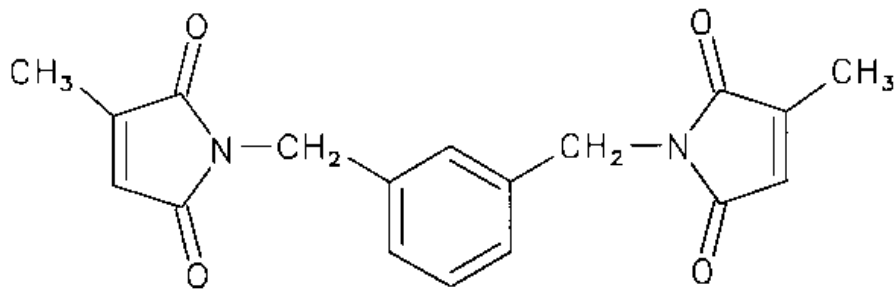


Figura 2.16: Ilustração da estrutura química do 1,3-bis(citraconimidometil)benzeno (BCI-MX).

Na prática a reversão ocorre quando o composto é sobre-curado (vulcanização por tempos prolongados). Durante a vulcanização de pneus largos e pneus fora de estrada (OTR – *out of road* – pneu de trator ou pneu para mineração), por exemplo, as camadas superficiais estão sujeitas a vulcanizar várias vezes a mais em relação ao que seria necessário. Isto é inevitável devido à necessidade mínima de vulcanização das partes internas do pneu. Uma situação similar pode ocorrer durante a vulcanização de pneus de passeio, por exemplo, se o ganho de produtividade é conseguido através da elevação da temperatura de vulcanização [66].

A reversão pode também ocorrer durante o uso em serviço de um artefato de borracha, se usado à elevadas temperaturas. Este processo é um moto-contínuo, desde que o declínio das propriedades físicas leva a um aumento da taxa de desenvolvimento de calor (“heat build up”), o que acelera o processo de reversão. O resultado é uma redução da vida em serviço e, portanto uma falha catastrófica [65- 67].

Inicialmente os combates aos efeitos destrutivos da reversão foram centrados no uso de sistemas semi-eficientes de vulcanização (S-EV) e sistemas eficientes de vulcanização (EV). Estes sistemas de cura empregam altos níveis de acelerador e baixos níveis de enxofre ou doadores de enxofre para reduzir a formação de ligações polissulfídicas. A resistência a reversão é melhorada uma vez que a reticulação está baseada em ligações mono e di-sulfídicas mais estáveis. Entretanto esta melhora na resistência à reversão são alcançadas as custas da redução na segurança de processamento, fadiga a flexão, e outras propriedades de tensão relativas. Adicionalmente, compostos baseados em sistemas de cura S-EV e EV têm fraco desempenho nos sistemas de adesão borracha/metal e borracha/tecido, devido ao baixo nível de enxofre e altas taxas de cura [65- 67].

Idealmente, um sistema de cura resistente à reversão não deveria afetar as propriedades desejadas no composto e sim, mantê-las sob condições que não se permitisse o declínio das propriedades. Também o tempo de segurança de processamento e a taxa de cura não deveriam ser afetados.

### 2.2..2. Mecanismo de ação - compensação de ligações

Após o início da reversão o 1,3-bis(citraconimidometil)benzeno (BCI-MX) produz ligações carbono-carbono termicamente estáveis e flexíveis, compensando a perda de ligações polissulfídicas termicamente instáveis. Como resultado, a densidade de reticulação, e conseqüentemente, as propriedades físicas, são mantidas durante o princípio da reversão. Além do que, a segurança de processamento e a taxa de cura não são afetadas, uma vez que o BCI-MX permanece inativo até o início da reversão. Na prática, isto permite que o BCI-MX seja adicionado em compostos já em linha, sem nenhuma mudança adicional na formulação ou no processo [35, 67].

O modelo do estudo do mecanismo indica que o BCI-MX compensa a perda de ligações polissulfídicas através da reação com as estruturas diênicas e triênicas conjugados formadas ao longo da cadeia principal durante a reversão. Uma representação esquemática do mecanismo é ilustrada nas Figuras 2.17, 2.18 e 2.19. A formação das ligações de BCI-MX ocorre via reação de adição de Diels-Alder [34, 67].

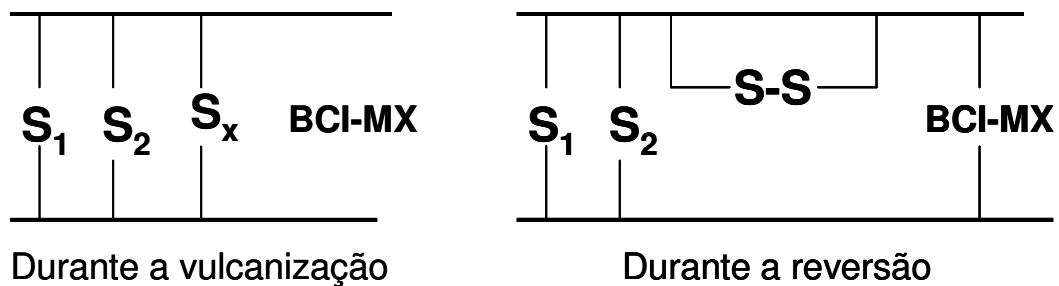


Figura 2.17: Ilustração da formação das ligações de enxofre durante a vulcanização.

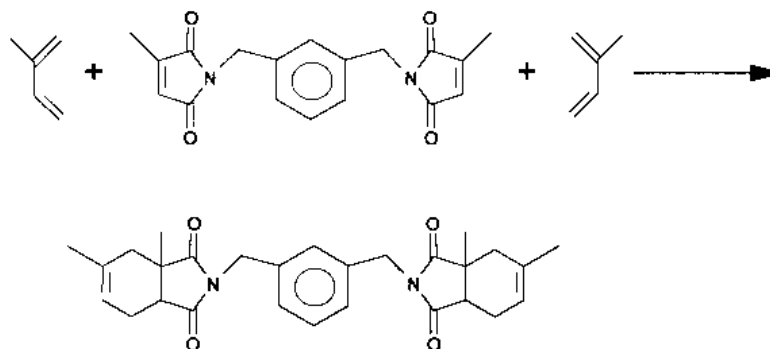


Figura 2.18: Ilustração da formação das ligações com BCI-MX durante a reversão.

O comprimento molecular do BCI-MX é comparável a ligações sulfídicas contendo sete átomos de enxofre, Figura 2.19 [34, 67].

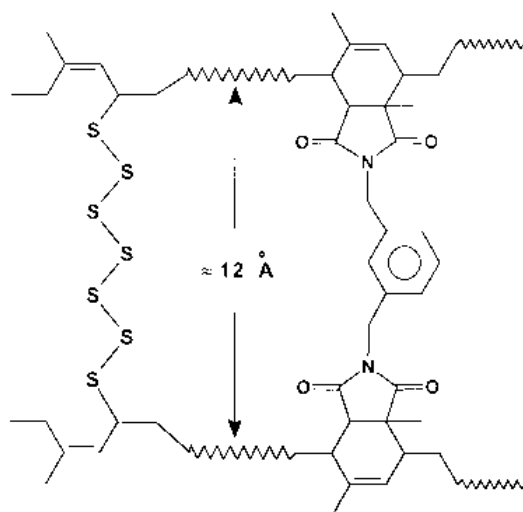


Figura 2.19: Comprimento equivalente da ligação do BCI-MC com as ligações de enxofre.

Estudos adicionais referentes à determinação do tipo de ligação e densidade de ligação confirma o mecanismo da “Compensação”. A tabela 2.5 lista a distribuição das ligações em um composto de borracha natural curado à  $T_{90}$  (tempo ótimo de cura, obtido do reômetro), em 1 hora, a  $150^{\circ}\text{C}$ . O composto testado contém 1 phr de BCI-MX, Tabela 2.4 [34, 35].



Tabela 2.4: Formulação típica utilizada como referência [34, 35].

FORMULAÇÃO	CONTROLE	BCI-MX
NR	100,0	100,0
N-330	50,0	50,0
Óleo Aromático	3,0	3,0
Óxido de Zinco	5,0	5,0
Ácido Esteárico	2,0	2,0
Santocure CBS	0,6	0,6
Enxofre	2,3	2,3
BCI-MX	-	1,0

Tabela 2.5: Distribuição das ligações formadas [34, 70]

COMPOSTO	CONTROLE		BCI-MX	
	T90	1h	T90	1h
Tempo de Cura a 150°C	T90	1h	T90	1h
Densidade total de reticulação *	4,95	3,58	5,11	4,99
Polissulfídicas	3,96	2,16	4,04	2,29
Dissulfídicas	0,84	0,36	0,90	0,42
Monossulfídicas	0,15	1,06	0,17	1,06
<b>Carbono-Carbono</b>	-	-	-	<b>1,22</b>

\*  $(2M_{c,chem})^{-1} \times 10^5$  gmol/g RCH

O BCI-MX tem pouca influência na estrutura das ligações quando vulcanizado em T<sub>90</sub> (cura ótima); a densidade total de reticulação e a distribuição dos tipos de ligação são similares para o “Controle” e para o composto com 1 phr (*parts per hundred rubber*) de BCI-MX. A influência do BCI-MX torna-se aparente quando a reversão ocorre durante a sobre-cura. O composto Controle mostra a redução na densidade total de reticulação, a redução na concentração de ligações polissulfídicas e dissulfídicas e o aumento da concentração das ligações monossulfídicas. O composto testado por outro lado, mostra pouca mudança na densidade total de reticulação, apesar da redução na concentração das ligações polissulfídicas e dissulfídicas. Novamente, um aumento na concentração de ligações monossulfídicas é observado, mas, em contraste com o composto controle, há uma significativa formação de ligações carbono-carbono. Na verdade, a perda de ligações sulfídicas durante a reversão é compensada pela formação de ligações termicamente estáveis baseadas na estrutura carbono-carbono [35, 68].

### 2.2.3. Aplicação em borracha butílica (IIR)

Estudos recentes mostram que o BCI-MX também é ativo em compostos de borracha butílica curada com resinas, caso típico de bexigas de vulcanização conhecidas como “Bladders”, usados para pneus [33].

Os efeitos do BCI-MX em uma formulação (Tabela 2.6) típica de Bladder estão tabulados na Tabela 2.7, 2.8 e 2.9. Atenção especial é dada a maior resistência ao calor e a superior resistência à quebra por flexão [33].

Tabela 2.6: Formulações típicas utilizadas em modelo de formulação para Bexigas de Vulcanização (*Bladder*) [33]

<b>Ingredientes</b>	<b>Padrão</b>	<b>BCI-MX</b>
IIR (Butyl 268)	100	100
CR (Neoprene W)	5	5
Negro de Fumo (N-330)	50	50
Óleo de Mamona	5	5
BCI-MX	-	0,75
Óxido de Zinco	5	5
Resina SP 1045	10	10

Tabela 2.7: Resultados de vulcanização das Mistura M03 e M04 à temperatura de 190°C [33]

<b>Propriedades</b>	<b>Padrão</b>	<b>BCI-MX</b>
Segurança de Processamento, $T_{s2}$ , min.	1,7	1,7
Tempo Ótimo de Cura, $T_{90}$ , min.	27,4	26,5
Mooney scorch, $t_5$ à 150°C, min	13,7	14,3

Tabela 2.8: Propriedades físicas obtidas quando os ensaios foram realizados na temperatura ambiente, à 190°C e após envelhecimento acelerado (Cura: 190°C/T<sub>90</sub>+2') [33]

Propriedades	Padrão	BCI-MX
<u>- à temperatura ambiente</u>		
Dureza, Shore A	65	65
Módulo 100%, MPa	1,7	1,7
Tensão de Ruptura, MPa	13,0	13,5
% de Alongamento	670	660
<u>- à 190°C</u>		
Módulo 100%, MPa	1,7	1,8
Tensão de Ruptura, MPa	6,1	7,7
% de Alongamento	350	380
<u>- Env. 2 dias a 177°C e teste realizado à 190°C</u>		
Módulo 100%, MPa	3,1	3,4
Tensão de Ruptura, MPa	4,2	6,2
% de Alongamento	210	230

Tabela 2.9: Resistência à quebra por flexão (De Mattia), antes e após o envelhecimento acelerado (Cura: 190°C/T<sub>90</sub>+2') [33]

Propriedades	Padrão	BCI-MX
Norma ISO 32		
<u>Resistência a flexão, Kc (Original)</u>	350	750
<u>Resistência a flexão, Kc (Env. 2 dias à 177°C)</u>	100	450

O provável mecanismo de reação explicando a seqüência de reações envolvidas está descrito na Figura 2.20. As estruturas de diênos conjugados formados durante a exposição ao calor reagem com as duplas ligações presentes no BCI-MX, na chamada reação de Diels Alder, que repara a perda de ligações [33].

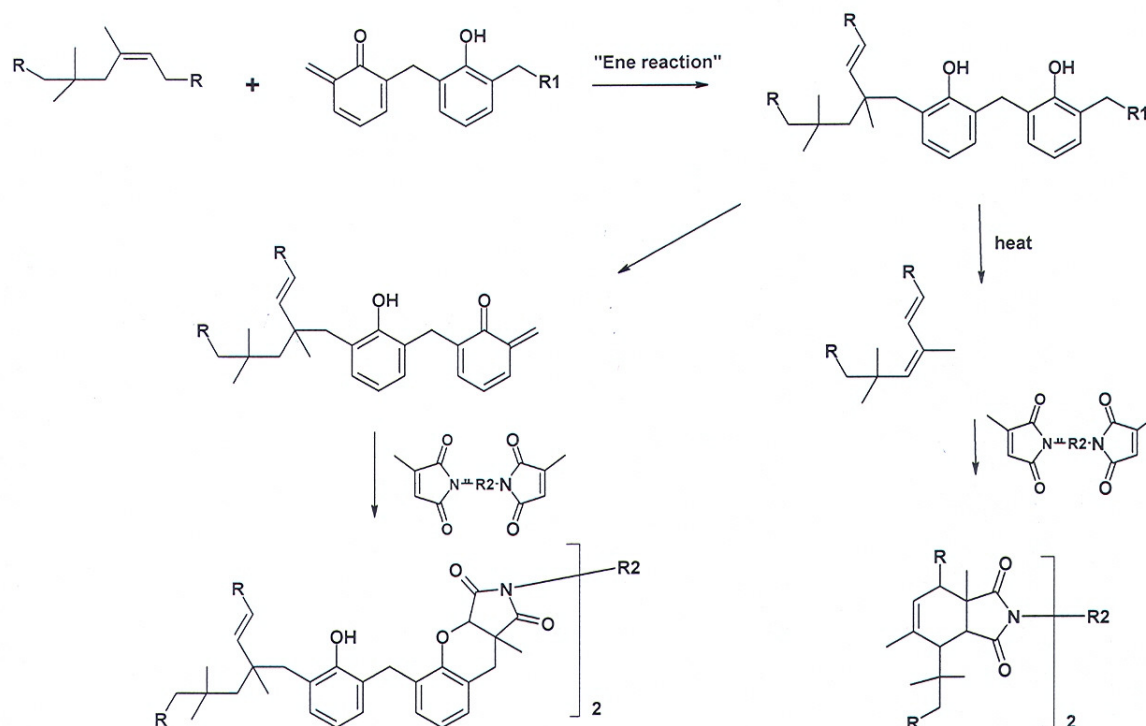


Figura 2.20: Ilustração das reações do IIR com resinas/exposição ao calor e regeneração das ligações pelo BCI-MX [33]

#### 2.2.4. Aplicação em borracha butílica halogenada (XIIR)

Vulcanizados de borrachas halobutílicas (XIIR) são geralmente materiais acusticamente isolantes, tendo, regularmente, as mesmas características físicas e dinâmicas da borrachas butílicas. Sua vantagem está na cura mais rápida, o menor nível de agentes de vulcanização, compatibilidade de cura com outros elastômero e boa adesão consigo próprio e com outros elastômeros. Estas combinações de propriedades fazem dos halobutil um elastômero superior na manufatura de diversos artefatos, variando desde um alto absorvedor de impacto até um pequeno redutor de vibrações e som, bem como, mangueiras, correias, impermeabilizantes e muitas outras aplicações para pneus e não-pneus. Uma das principais aplicações do XIIR é como revestimento interno de pneus (“*Innerliners*”) [69-74].

O tipo de sistema de cura e a quantidade de aceleradores para produzir as ligações químicas adequadas para se alcançar as propriedades e a vida útil desejada em serviço devem ser cuidadosamente selecionados. Vários sistemas de vulcanização estão disponíveis, entre os quais a

vulcanização via bis-maleimidas (HVA-2) [76]. Infelizmente, a vulcanização com HVA-2 não resulta suficientemente vantajosa com respeito à geração de calor e à estabilidade das propriedades. O uso do agente anti-reversão 1,3-bis(citraconimidometil)benzeno (BCI-MX) foi explorado nesta aplicação buscando atender estas vantagens. As formulações comparadas no estudo encontram-se na Tabela 2.10. Os dados de cura e propriedades físicas estão tabulados na Tabela 2.11. Os resultados claramente mostram que o BCI-MX age como um eficiente agente de cura nos halobutil. Este fato pode ser explicado através do mecanismo proposto pelas reações apresentadas na Figura 2.21[33].

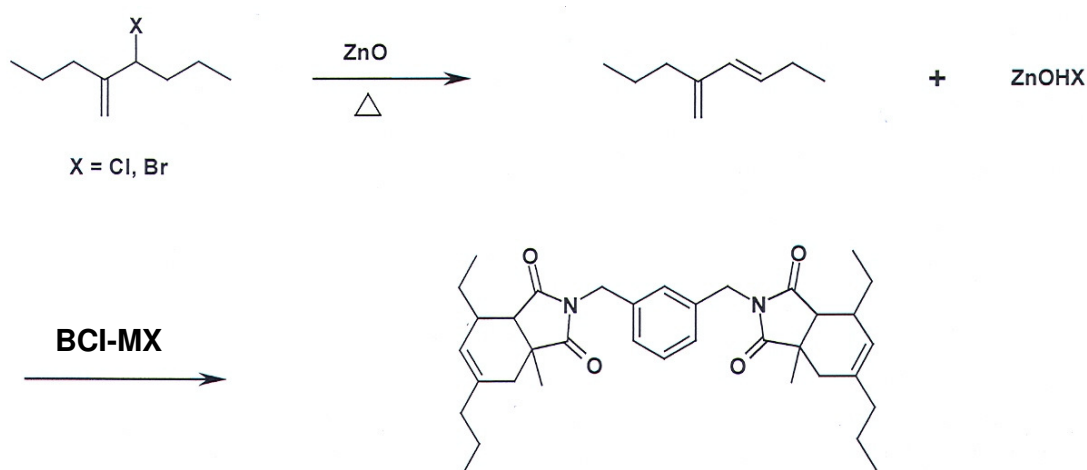


Figura 2.21: Ilustração da reação do BCI-MX com o XIIR em presença de óxido de zinco.

Tabela 2.10: Modelos de formulações para revestimento interno de pneus (Innerliners)

Ingredientes	M 05	M 06	M 07	M 08
CIIR (Polysar 1240)	100	100	100	100
Negro de Fumo (N-550)	55	55	55	65
Óxido de Zinco	5	5	5	5
Ácido Esteárico	1	1	1	1
Óleo Parafínico (Sunpar 2280)	10	10	10	10
HVA-2*	-	3	-	-
BCI-MX	0	0	2	2

\* N,N'-m-fenileno bismaleimida

Tabela 2.11: Propriedades físicas e reológicas (cura: 160°C/T<sub>90</sub>)

Propriedades	M 05	M 06	M 07	M 08
<u>- Reologia à 160°C</u>				
Segurança de Processamento, T <sub>s2</sub> , min.	4,2	2,2	4,0	2,6
Tempo Ótimo de Cura, T <sub>90</sub> , min.	9	16	26	18
<u>- Propriedades físicas (160°C / T<sub>90</sub>)</u>				
Dureza, IRHD	50	69	62	71
Módulo 300%, MPa	3,9	11,5	9,4	11,5
Tensão de Ruptura, MPa	12,2	12,1	14,1	13,5
Alongamento, %	500	210	310	260
Resistência ao rasgamento, kN/m	34	20	24	28
Deformação Permanente, 24h/100°C	n. d.	11	n.d.	6
Heat Build Up à 100°C (ΔT em 25')	60	30	18	20

- n.d. significa “não determinado”

Pode ser concluído, pelos resultados apresentados na Tabela 2.11 que o BCI-MX pode ser utilizado como agente de ligação em XIIR, podendo-se obter vantagens adicionais tais como, melhor resistência à deformação permanente por compressão e menor desenvolvimento de calor no teste de Flexão Goodrich quando comparado com o HVA-2 [33].

#### 2.3.4. Aplicação em borracha nitrílica

Sistemas de cura que proporcionam maior resistência ao calor são um dos requisitos desejados na borracha nitrílica [75, 76]. O uso de óxido de cádmio e magnésio em substituição ao óxido de zinco como ativador de vulcanização melhora a resistência ao calor, todavia, existem algumas desvantagens associadas a esses tipos de ativadores. Estes tipos de sistemas de ativação proporcionam um alto grau de inchamento em água e este é o primeiro ponto a ser considerado.

A outra objeção é o fato do banimento de materiais contendo cádmio devido a razões de toxicidade [79].

O BCI-MX foi estudado em formulações a base de NBR, apresentada previamente na Tabela 2.12, sendo os resultados obtidos à 170°C tabulados na Tabela 2.13. Como esperado BCI-MX tem efeito mínimo na cinética da cura.

Tabela 2.12: Formulação típica de formulação para elastômeros do tipo NBR

<b>Ingredientes</b>	<b>M 09</b>	<b>M 10</b>
NBR (Perbunan 3307 NS)	100	100
Negro de Fumo (N-550)	60	60
Óxido de Zinco	5	5
Ácido Esteárico	1	1
DOP	15	15
Flectol <sup>®</sup> TMQ	2	2
Perkacit <sup>®</sup> MBTS	1	1
Perkacit <sup>®</sup> TMTD	0,1	0,1
Enxofre	1,5	1,5
BCI-MX	-	0,75

® Marcas Registradas pela Flexsys

Tabela 2.13: Resultados de vulcanização das Mistura M 09 e M 10 à 170°C

<b>Propriedades</b>	<b>M 09</b>	<b>M 10</b>
Segurança de Processamento, $T_{s2}$ , min.	0,88	0,89
Tempo Ótimo de Cura, $T_{90}$ , min.	1,84	2,08

As propriedades físicas dos materiais vulcanizados à 170°C por 5 minutos e por 120 minutos estão demonstrados na Tabela 2.14. A adição de BCI-MX em compostos de NBR reduz o desenvolvimento de calor (“*heat build up*”), e dá maior estabilidade as propriedades físicas. Além disto, a alta retenção das propriedades de tensão na cura prolongada é um indicador da melhora na resistência ao calor. Uma melhora na resistência ao inchamento em Óleo IRM 906 também foi observada. O aumento na densidade de reticulação obtido com o BCI-MX pode ter sido o responsável para esta melhora [33].

Tabela 2.14: Propriedades físicas dos materiais vulcanizados à 170°C por 5 minutos e por 120 minutos

Propriedades	M 09		M 10	
	5	120	5	120
Tempo de Vulcanização, min.	5	120	5	120
Dureza, IRHD	68	68	70	71
Módulo 300%, MPa	12,9	13,6	13,3	14,0
Tensão de Ruptura, MPa	19,0	18,2	20,4	21,1
Alongamento, %	530	470	560	470
Resistência ao rasgamento, kN/m	62	55	65	60
Deformação Permanente, 24h/100°C	n. d.	11	n.d.	6
Heat Build Up à 100°C ( $\Delta T$ em 2 horas)	82	66	69	51
Deformação, %	36	15	30	6
Inchamento em Óleo IRM 903 (168h/ 150°C), %	20	n.d.	14	n.d.

n.d. significa “não determinado”

Como vimos, os fabricantes de fluorelastômeros, no intuito de aprimorar as características de resistência química, trabalham basicamente na alteração da configuração/estrutura do polímero. O aumento do teor de flúor no polímero e/ou a modificação na estrutura do polímero tendo como base o VF<sub>2</sub>/HFP, leva a um aumento do custo final do polímero. A aplicação do BCI-MX em diversos elastômeros mostrou-se sempre favorável na melhoria das propriedades de desempenho, inclusive, em alguns elastômeros não vulcanizados com enxofre. Neste trabalho, avaliamos o efeito, pela primeira vez do BCI-MX em Fluorelastômero do tipo 1.



### **3. Materiais e métodos**

#### **3.1. Materiais**

O fluorelastômero, Tecnoflon FOR 7352, copolímero do VF<sub>2</sub> e HFP, com um teor de flúor de 66% e viscosidade Mooney ML (1+10) a 121° C de 45, o qual é comercializado como um pre-composto, contendo 4,0 % do bisfenol AF (agente de reticulação) e 1,5 % do acelerador BTPPC (cloreto de benzil-trifenil fosfônio) foi cedido pela Solvay Solexis. O negro de fumo utilizado foi o tipo N 990 (MT), fornecido pela Evonik (Degussa). O hidróxido de cálcio e o óxido de magnésio foram adquiridos da Auriquímica. O BCI-MX foi fornecido pela Flexsys Ind. e Com Ltda.

#### **3.2. Formulações preparadas**

As fórmulas apresentadas na Tabela 3.1 foram misturadas em um cilindro de laboratório de 20 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento, modelo MBL 150, da marca Luxor, fabricado pela U.M. Cifale (Figura 3.1). A mistura foi iniciada com o cilindro a 20° C, sendo inicialmente adicionado ao polímero o negro de fumo N 990, seguido do hidróxido de cálcio e do óxido de magnésio. Este composto foi dividido em 4 partes iguais, as quais retornaram ao cilindro para a adição do BCI-MX.



Figura 3.1: Ilustração da misturador Luxor, MBL 150 utilizado na preparação das formulações.

Tabela 3.1: Formulações preparadas nesta dissertação

<b>Componentes (phr*)</b>	<b>sem BCI-MX</b>	<b>1 phr de BCI-MX</b>	<b>2 phr de BCI-MX</b>	<b>3 phr de BCI-MX</b>
Tecnoflon® FOR 7352**	100	100	100	100
N-990 (Negro de Fumo)	30	30	30	30
Ca(OH) <sub>2</sub>	6	6	6	6
MgO	3	3	3	3
BCI-MX	-	1	2	3

\* phr: *parts per hundred rubber*

\* *Pre-composto contendo 4,0 % do bisfenol AF (agente de reticulação) e 1,5 % do acelerador BTPPC*

### 3.3. Preparação dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova foram obtidos por moldagem por compressão em uma prensa com aquecimento elétrico (ilustração na Figura 3.2) na temperatura de 170° C, durante 4 minutos.



Figura 3.2: Ilustração da prensa elétrica de laboratório utilizada na preparação dos corpos-de-prova.

### 3.4. Pós-cura

A pós-cura dos corpos-de-prova preparados foi realizada em uma estufa com ar circulante à temperatura de 200° C por um tempo de 24 horas. Nos experimentos com envelhecimento acelerado os corpos-de-prova foram submetidos à temperatura de 200° C durante 7, 14, 28 e 56 dias em uma estufa com ar circulante, e mantidos, posteriormente, em descanso durante 24 horas na temperatura ambiente, antes da medida das propriedades de resistência à tração, alongamento na ruptura e dureza.

### 3.5. Características de vulcanização (reometria)

As características de cura foram determinadas usando-se o reômetro tipo MDR 2000 fabricado pela Monsanto (Alpha Technologies), ilustrado na Figura 3.3, conforme a ASTM D 5289-05 [78].



Figura 3.3: Ilustração do Reômetro MDR 2000 – Alpha Technologies utilizado na determinação das propriedades reológicas.

Cerca de 10 gramas de cada amostra na forma circular (com volumes entre 3 a 5 cm<sup>3</sup>) foram retiradas dos compostos, descritos na Tabela 3.2, preparados no misturador aberto à temperatura ambiente. A amostra foi comprimida no reômetro a uma pressão pre-estabelecida de 8 kN, onde, por 12 minutos, a amostra foi submetida a uma temperatura de 170° C e uma oscilação da cavidade inferior de 1°. Os parâmetros analisados foram: Tempo de início de vulcanização (*scorch time*) (ts1), que é o tempo necessário para aumentar o torque mínimo em 1 dN.m quando se usa o arco  $\pm 1^\circ$ . Essa propriedade é de grande importância, pois indica o tempo de escoamento do composto de borracha antes do início da reticulação; Torque máximo (MH), que reflete razoavelmente o grau de reticulação do vulcanizado, este aumenta conforme a vulcanização se desenvolve; e T<sub>90</sub>, também chamado de tempo ótimo de vulcanização, que é o tempo necessário

para atingir 90% do torque máximo, obtido pela Equação 3.1. Este é o tempo indicado para vulcanizar compostos de espessuras similares ao do corpo-de-prova do reômetro (Figura 3.4) [78].

$$T_{90} = (MH - ML) \times 0,9 + ML \quad (\text{Equação 3.1})$$

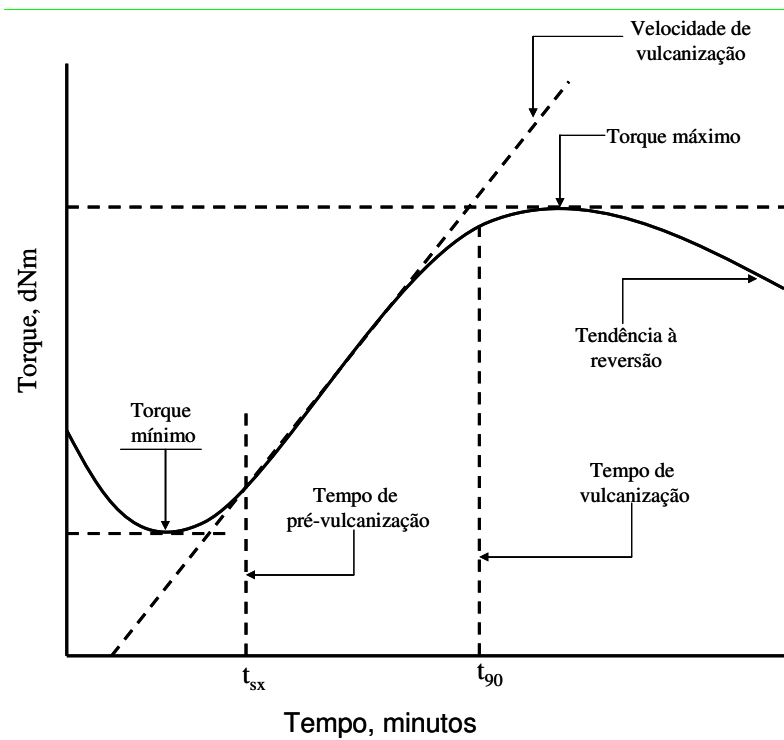


Figura 3.4: Ilustração da curva típica, obtida pela reometria.[78]

### 3.6. Ensaio mecânico

As propriedades do ensaio mecânico foram medidas em uma máquina de ensaio Universal da Marca Monsanto (Alpha Technologies), modelo T2000, ilustrada pela Figura 3.5. Os parâmetros de ensaio e os valores de resistência à tração na ruptura, o módulo de elasticidade e o alongamento na ruptura, definidos conforme a ASTM D 412-02 [79] foram realizados usando corpos-de-prova tipo B. A velocidade de ensaio foi de 500 mm/minuto e o comprimento inicial para determinação da % de alongamento na ruptura e módulo à 100% de alongamento foi de 2,54 cm. Foram ensaiados 5 corpos-de-prova em cada teste, apresentando-se a média e desvio padrão destes.

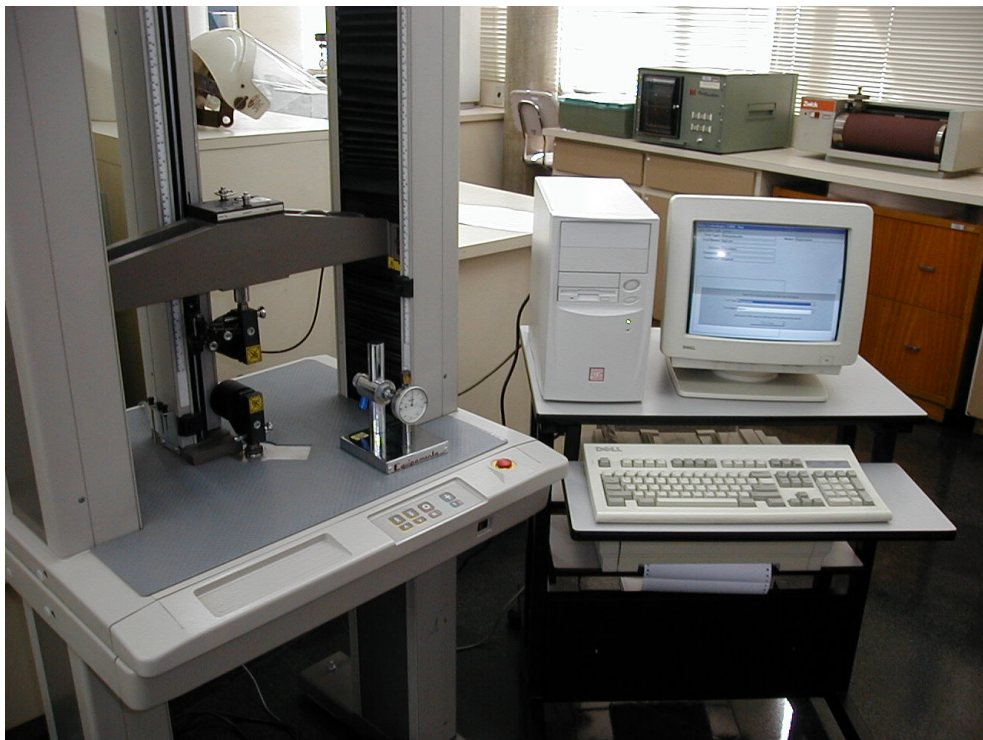


Figura 3.5: Ilustração da máquina universal de tração da Marca Monsanto, modelo T2000.

### 3.7. Dureza

As durezas foram medidas usando-se um durômetro Shore A, modelo Durotech M 202, fabricado pela Hampden, ilustrado na Figura 3.6, conforme ASTM D 2240/02 [80]. As medidas foram feitas em corpos-de-prova com diâmetro de  $29,0 \pm 0,5$  mm e espessura de  $12,5 \pm 0,5$  mm. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente e o tempo de acomodação da agulha foi de 5 segundos. Foram realizadas 3 medidas em cada amostra, sendo os resultados apresentados como a média dessas medidas.



Figura 3.6: Ilustração do durômetro Hampden, Durotec M202.

### 3.8. Resistência química

Os ensaios de imersão foram realizados no fluído GME L0003, conforme Norma GME 60253- D1 [81], à temperatura ambiente (23° C) por 48 horas. A composição do fluído GME L0003 é 84,5% de GME L0001, 15% de metanol, 0,5% de água destilada e 20 ppm de ácido fórmico, sendo que a composição do fluído GME L0001 é 50% de tolueno, 30% de iso-octano, 15% de di-isobutileno e 5% de etanol. Todos os percentuais foram descritos em volume.

### 3.9. Deformação permanente à compressão

Para a realização do ensaio de deformação permanente por compressão foi seguida a Norma ASTM D 395, método B [82].

Os corpos-de-prova cilíndricos, com diâmetro de  $29,0 \pm 0,5$  mm e espessura de  $12,5 \pm 0,5$  mm ( $H_i$ ), foram comprimidos até uma redução de 25% em sua espessura inicial, através do dispositivo apresentado na Figura 3.7. Imediatamente após a compressão os corpos-de-prova foram colocados em na estufa de ar circulante por 70 horas à 200° C. Após este período os corpos-de-prova foram retirados do dispositivo e deixados para resfriar à temperatura ambiente por 30 minutos, quando se realizou a medição da espessura final ( $H_f$ ).

Calculou-se a deformação permanente a compressão pela seguinte expressão (Equação 3.2):

$$\frac{(H_i - H_f)}{(H_i - H_e)} \times 100 \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde:

$H_i$  = espessura inicial do corpo-de-prova

$H_f$  = espessura final do corpo-de-prova

$H_e$  = espessura do espaçador ( $9,5 \pm 0,2$ )



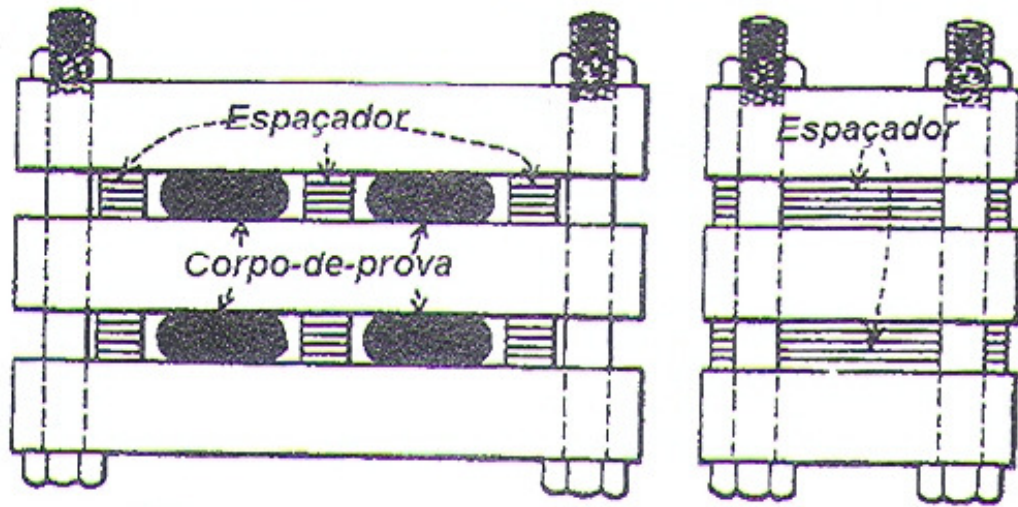


Figura 3.7: Ilustração do dispositivo para teste de deformação permanente à deflexão constante – Método B.

### 3.10. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) dos compostos de fluoroelastômeros, foram realizadas em um equipamento da TA Instruments - Modelo 2050, ilustrado na Figura 3.8, utilizando-se 10 mg de amostra. A faixa de aquecimento foi desde a temperatura ambiente até 950° C com uma taxa de aquecimento de 10° C por minuto utilizando atmosfera inerte (nitrogênio) até 800 °C e oxidante (oxigênio) até 950° C.

Para facilitar a visualização das etapas de decomposição da curva de TGA, utilizou-se a derivada termogravimétrica (DTG ou  $dm/dt$ ) [83].



Figura 3.8: Ilustração do equipamento de análise termogravimétrica – TA Instruments - Modelo 2050.

### 3.11. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises térmicas foram realizadas utilizando um calorímetro da marca TA Instrumentos, modelo 2010, ilustrado na Figura 3.9, sob uma atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 15°C/minuto. Aproximadamente 10 mg de amostra foi aquecida desde a temperatura de -80° C até a temperatura de 350°C [83].

No registro gráfico da técnica DSC, a temperatura expressa em °C está representada no eixo X e em fluxo de calor (mW/mg) no eixo Y. O fluxo de calor foi dividido pela massa, desta maneira a curva passa a não ser afetada pela quantidade de massa que compõe o cadinho. Isto porque quanto maior a massa existente no cadinho, maior é a quantidade de calor liberada / absorvida na reação [83].

Transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) são caracterizadas como picos. A área do pico diretamente sob a curva mW/mg é proporcional a entalpia  $\Delta H$  envolvida no processo endotérmico / exotérmico, expresso em Joule por grama (J/g) [83].



Figura 3.9: Ilustração do equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC) – TA Instruments - Modelo 2010.

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1. Propriedades reométricas

A Tabela 4.1 apresenta os valores de torque máximo (MH), torque mínimo (ML), variação de torque ( $\Delta T$ ), tempo de segurança de processamento ( $T_{s1}$ ) e tempo ótimo de cura ( $T_{90}$ ) e a Figura 4.1 ilustra os comportamentos reométricos dos compostos preparados. A adição do BCI-MX causou um aumento do torque máximo (MH) obtido no reômetro. Segundo Ignatz Hoover [84] e Lee, S. e colaboradores [85] o aumento do torque máximo no reômetro indica um aumento na densidade de reticulação do composto. Para o torque mínimo (ML), observamos uma redução no seu valor com a adição do BCI-MX. Como ML mede a fluidez máxima do composto ainda não vulcanizado e essa é influenciada pelo trabalho mecânico desenvolvido no cilindro durante a incorporação do aditivo (BCI-MX) [86], era de se esperar, conforme Rocha e colaboradores [87] uma redução desse valor, uma vez que maiores teores de aditivos demandariam um maior tempo para a incorporação e homogeneização deste. O aumento do  $\Delta T$  deixa mais evidente que ocorreu um aumento na densidade de reticulação do sistema, como também foi evidenciado por Rocha e colaboradores [87]. O tempo de início de vulcanização,  $T_{s1}$ , e o tempo ótimo de vulcanização ( $T_{90}$ ) diminuem com o aumento do teor de BCI-MX. Conforme Sezna [88], que estudou vários equipamentos para medir as propriedades de mistura dos compostos de borracha e a aplicação dessas medidas para determinar o tempo de injeção, o tempo de cura e outros parâmetros do ciclo de moldagem, este efeito é importante para processos de injeção, uma vez que ciclos de injeção mais curtos leva a um aumento de produtividade [89, 90].

Tabela 4.1: Propriedades reométricas das formulações à temperatura de 170° C

Característica	FORMULAÇÃO			
	Sem BCI-MX	1 phr BCI-MX	2 phr BCI-MX	3 phr BCI-MX
Torque Máximo, dNm	28,33	32,05	35,99	37,02
Torque Mínimo, dNm	1,48	1,41	1,28	1,20
$\Delta$ Torque, dNm	26,85	30,64	34,71	35,82
$T_{s1}^*$ , minutos	2,03	1,60	1,34	1,12
$T_{90}^{**}$ , minutos	3,94	3,57	3,60	3,54

\* $T_{s1}$ : tempo de início de cura; \*\* $T_{90}$ : tempo ótimo de vulcanização

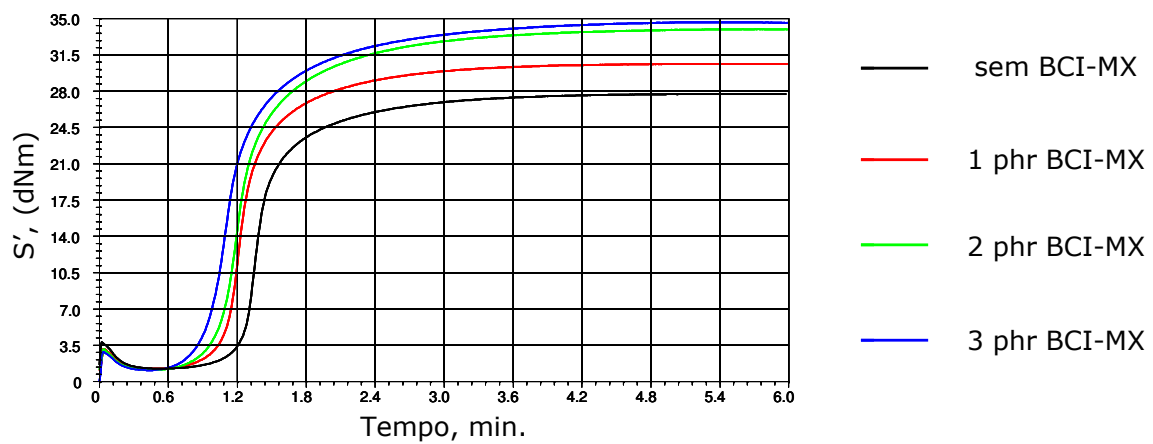


Figura 4.1: Curvas reométricas das formulações estudadas.

## 4.2. Propriedades mecânicas originais e envelhecimento acelerado

A Tabela 4.2 apresenta os resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão dos ensaios mecânicos antes da pós-cura. A tensão de ruptura sobre tração e a tensão a 100% de deformação (chamado de módulo a 100%), tendem a aumentar com o aumento do teor de BCI-MX, enquanto que o alongamento na ruptura tende a diminuir. Esse efeito verificado deve ser consequência de uma maior densidade de reticulação obtida com a adição do BCI-MX. Conforme Choi [91], que estudou a influência na densidade de reticulação dos silanos como agente de acoplamento para compostos de borracha natural carregados com sílica, com o aumento da densidade de reticulação, o módulo elástico, a resiliência e a resistência a abrasão aumentam; por outro lado, o alongamento na ruptura e o desenvolvimento de calor diminuem.

Tabela 4.2: Propriedades mecânicas originais (cura 4 min. a 170° C)

PROPRIEDADE	FORMULAÇÃO			
	Sem BCI-MX	1 phr BCI-MX	2 phr BCI-MX	3 phr BCI-MX
Resistência à tração na ruptura, MPa	9,3 ± 0,5	10,3 ± 0,3	10,6 ± 0,2	11,6 ± 0,4
Alongamento na ruptura, %	254 ± 8	224 ± 14	220 ± 10	215 ± 7
Módulo de elasticidade à 100%, MPa	4,3 ± 0,1	5,2 ± 0,3	5,6 ± 0,2	6,4 ± 0,2

\*média de 5 corpos-de-prova

A Tabela 4.3 apresenta os resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão dos ensaios mecânicos após a pós-cura a 200° C por 24 horas. Conforme diversos autores [1, 6, 9, 45], a resistência à tração na ruptura e o módulo à 100%, têm um aumento significativo em seus valores após a pós-cura, quando comparado com os resultados obtidos sem a pós cura. O efeito obtido de aumento da resistência à tração na ruptura e no módulo à 100%, com o aumento do teor de BCI-MX, não foi verificado após a pós-cura. Conforme Moore A. L. [1], esse fato ocorre porque a pós-cura termina as reações de reticulação e remove os produtos voláteis

indesejáveis da reação, além de alguns aditivos, resultando em propriedades físicas melhores e mais estáveis. Smith e Perkins [58] correlacionaram as mudanças nas propriedades físicas ocorrida durante a pós-cura com o aumento na densidade de reticulação. Fogiel [92] e Flisi e colaboradores [93] estudaram a densidade de reticulação e o comportamento do relaxamento de tensões (*stress relaxation*) da reticulação de fluorelastômeros com bisfenóis. Eles interpretaram seus resultados assumindo que durante a pós-cura ocorrem reações térmicas e oxidativas que levam à quebra das ligações. Nas altas temperaturas em que se realiza a pós-cura outras reações também ocorrem, resultando na formação de novas ligações termicamente mais estáveis. O alongamento na ruptura mostra uma queda em seu valor, como era de se esperar [93]. Entretanto, essa queda se reduz com a adição de 1 phr de BCI-MX, se iguala com a adição de 2 phr e é maior quando da adição de 3 phr de BCI-MX, representando uma maior elasticidade ao composto ou menor rigidez. Esse fato não está bem explicado e trabalhos adicionais serão necessários para se obter um melhor entendimento das razões envolvidas, entretanto, podemos supor que o BCI-MX pode estar atuando como um lubrificante das partículas, uma vez que o torque mínimo ( $t_{s1}$ ) diminui um pouco com o aumento do teor de BCI-MX.

Tabela 4.3: Propriedades mecânicas após pós-cura de 24 horas a 200° C

PROPRIEDADE	FORMULAÇÃO			
	Sem BCI-MX	1 phr BCI-MX	2 phr BCI-MX	3 phr BCI-MX
Resistência à tração na ruptura, MPa	14,6 ± 0,6	13,9 ± 0,1	12,6 ± 0,5	14,3 ± 0,7
Alongamento na ruptura, %	174 ± 7	189 ± 3	222 ± 8	240 ± 5
Módulo de elasticidade à 100%, MPa	5,9 ± 0,1	7,3 ± 0,1	7,6 ± 0,6	6,4 ± 0,2

\*média de 5 corpos-de-prova

A Figura 4.2 apresenta o comportamento dos resultados de resistência a tração na ruptura após os envelhecimentos programados de 7, 14, 28 e 56 dias, comparando-os com a resistência a tração na ruptura antes da pós-cura e após a pós-cura. Como pode ser observado, não houve



diferenças significativas de resultados entre as formulações testadas, mostrando que o BCI-MX não interfere na resistência à tração na ruptura quando os corpos-de-prova são envelhecidos. Somente após 28 dias de envelhecimento a perda de resistência à tração na ruptura chegou a aproximadamente 1 MPa e, apenas após 56 dias esse valor decresceu em aproximadamente 2 MPa. Esses dados confirmam os resultados apresentados pela *DuPont Performance Elastomer* em seu guia de seleção de produto [20], onde os dados de resistência ao envelhecimento térmico se mostram consistentes com tempos longos de uso, mostrando que o FKM pode resistir a trabalhos contínuos por mais de 3000 horas a 232°C ou 1000 horas a 260°C. Este guia apresenta dados onde uma modesta redução na tensão ruptura pode ser observada a 275°C e justifica este fato pela eventual quebra na cadeia polimérica. Conforme Mitra e colaboradores [94], que estudaram a degradação do FKM (Tipo 1) em ambiente alcalino, cujos resultados revelaram que o processo de degradação ocorre primariamente via reações de dehidrofluorinização, criando duplas ligações na cadeia do polímero, a alta resistência térmica do FKM se deve a natureza da estrutura química dos fluorelastômeros, uma vez que a energia de ligação entre carbono e fluor é de 485 kJ/mol [48] ou 116 kcal/mol, enquanto que para a ligação C-H a energia de ligação é de 99,5 kcal/mol[95].

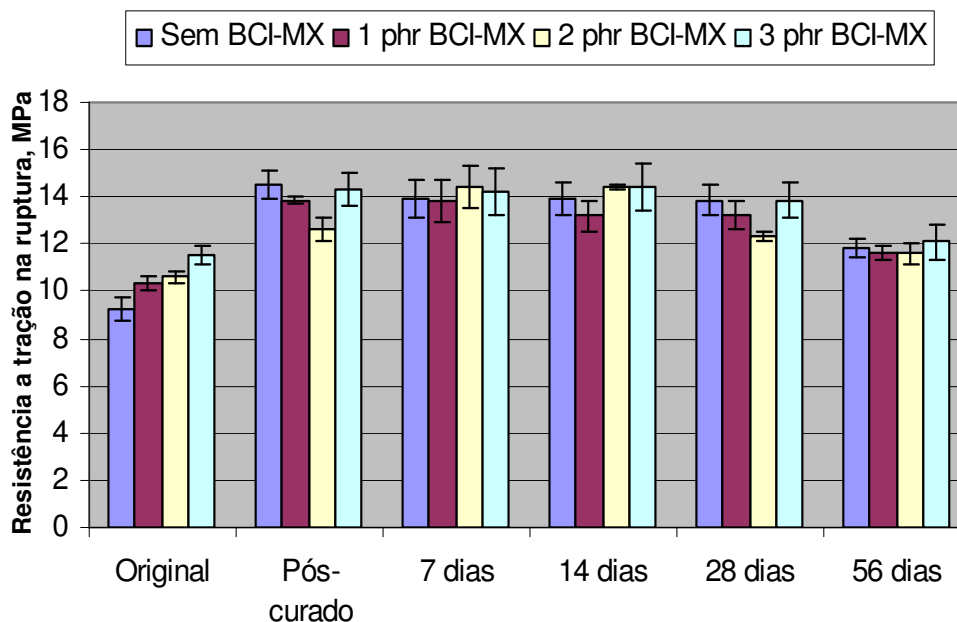


Figura 4.2: Valores de resistência à tração na ruptura das amostras sem e com envelhecimento acelerado.

A Figura 4.3 apresenta o comportamento dos resultados do alongamento na ruptura após os envelhecimentos programados de 7, 14, 28 e 56 dias, comparando-os com o alongamento na ruptura antes da pós-cura e após a pós-cura. Os resultados demonstram uma similaridade entre o composto sem e com o BCI-MX, evidenciando, mais uma vez, que o BCI-MX não interfere na resistência ao envelhecimento acelerado.

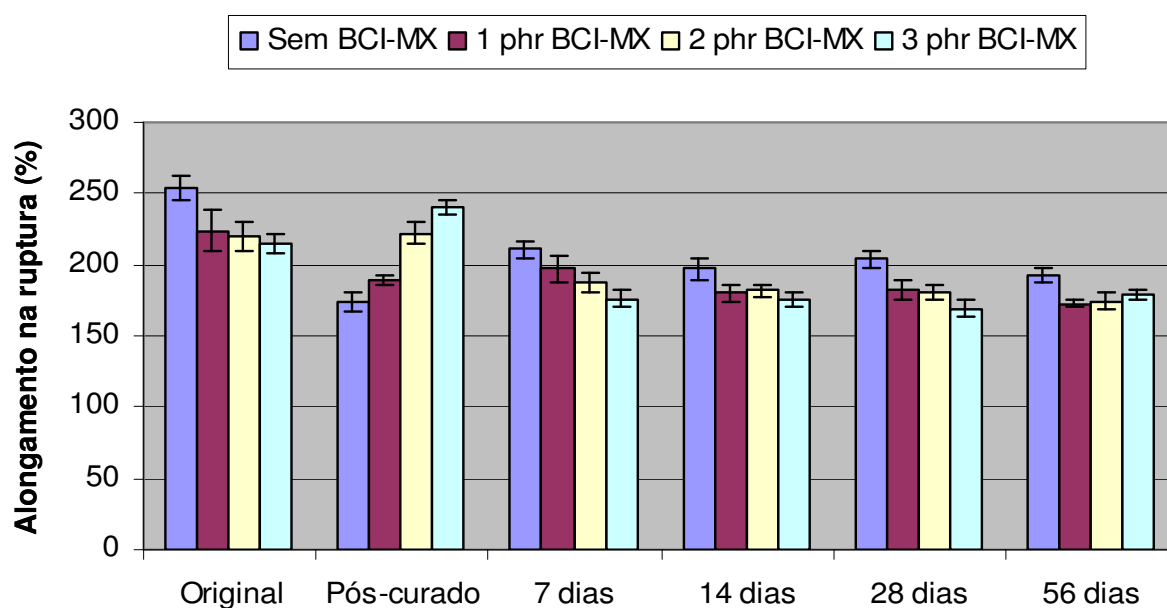


Figura 4.3: Comparação da % de alongamento na ruptura sem envelhecimento, pós-curado e com envelhecimentos acelerados.

### 4.3. Dureza

A Figura 4.4 apresenta o comportamento dos resultados de dureza antes da pós-cura, depois da pós-cura e após os envelhecimentos programados de 7, 14, 28 e 56 dias. Os resultados originais de dureza mostram a tendência da propriedade acompanhar os resultados de densidade de reticulação, representada pelo torque máximo ( $M_H$ ) das curvas reométricas apresentadas na Figura 4.1. Depois da pós-cura todas as formulações aumentaram de 1 a 3 unidades Shore A e durante os envelhecimentos programados o aumento de dureza não passou de 1 unidade Shore A. Durante o envelhecimento acelerado, não se observa nenhuma variação devido a presença do

BCI-MX em relação aos resultados obtidos após a pós-cura. Os dados apresentados confirmam John Dick [47], o qual pesquisou um composto a ser utilizado como padrão ASTM para testes em reômetros de cavidade oscilante (MDR), tendo este que ter estabilidade de seus resultados estatísticos, mesmo quando estocado durante muito tempo; John Dick [47] também desmonstrou a alta estabilidade dos fluorelastômeros ao calor em envelhecimentos acelerados à 200 °C.

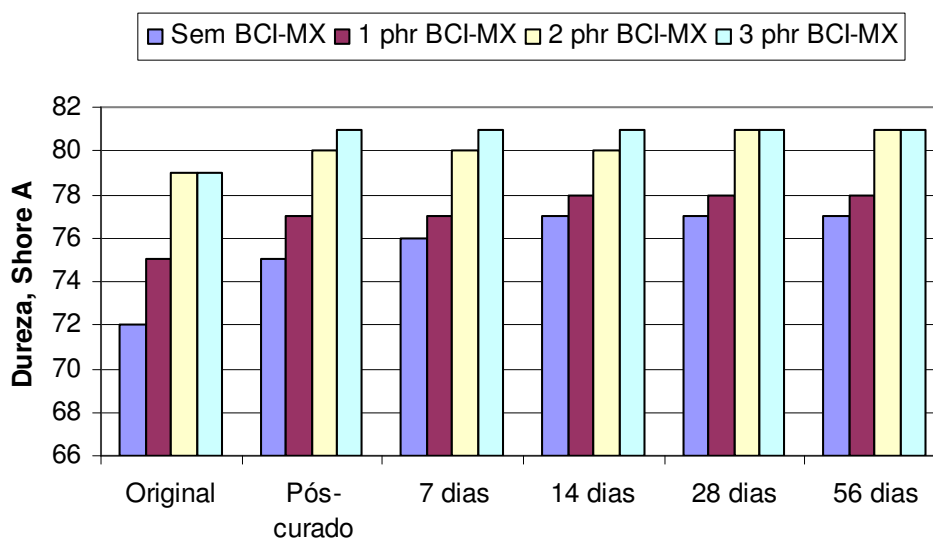


Figura 4.4: Resultados de dureza Shore A (média de 3 medidas com variação de 1 ponto).

#### 4.4. Resistência ao fluido de imersão GME L0003

A Figura 4.5 apresenta o comportamento dos resultados de resistência ao inchamento no fluido de teste GME L0003 das formulações preparadas antes da pós-cura. Como pode ser observado, a resistência deste tipo de fluorelastômero a essa combinação de solventes sem a pós-cura não é muito boa, ficando o composto de referência (sem BCI-MX) com inchamento acima de 50%. Conforme Moore A. L. [1], o efeito de solventes nos fluorelastômeros, baseados em copolímeros de fluoreto de vinilideno, pode ser de natureza física ou química. O inchamento ocasionado por fluidos em artefatos de fluorelastômeros dependem da composição e da polaridade do polímero. Por exemplo: acetonas e ésteres de baixo peso molecular são solventes para goma de copolímeros de fluoreto de vinilideno (matéria-prima) e, portanto, causam forte inchamento nos artefatos deste tipo de fluorelastômeros, causando a perda de importantes

propriedades. A adição de BCI-MX reduz o inchamento dos compostos não pós-curados, chegando a reduzir 17,7% quando adicionado 3 phr de BCI-MX. Este efeito possivelmente é ocasionado pelo aumento da densidade de reticulação quando da adição do BCI-MX, conforme já demonstrado pelas curvas reométricas (Figura 4.1).

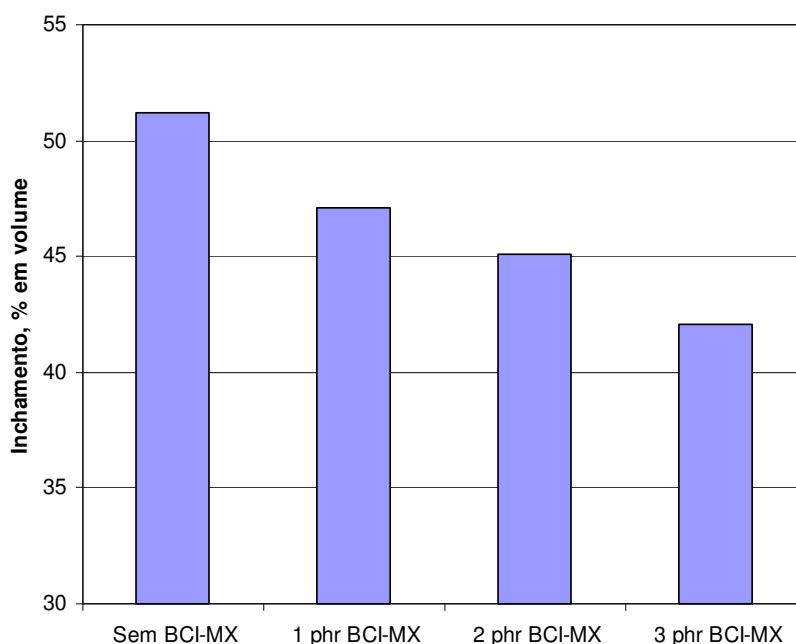


Figura 4.5: Efeito da adição de BCI-MX nos compostos de FKM no inchamento em L0003 sem pós-cura.

A Figura 4.6 ilustra o comportamento da resistência ao inchamento no fluido de GME L0003 das formulações preparadas após a pós-cura. Os resultados mostram que após a pós-cura o inchamento melhorou significativamente confirmando, mais uma vez, Smith e Perkins [58] que correlacionaram as mudanças nas propriedades físicas ocorridas durante a pós-cura com o aumento na densidade de reticulação. A adição do BCI-MX foi positiva, chegando na formulação com 3 phr de BCI-MX a resultar em uma melhora de 10,7% em relação a formulação sem BCI-MX. Bowers S. [96] apresentou novos fluorelastômeros curáveis com bis-fenóis, fabricados pela DuPont Dow Elastomers, relatou o efeito do conteúdo de flúor na processabilidade do composto e demonstrou que fluorelastômeros com alto conteúdo de fluor (baixo conteúdo de  $VF_2$ ) resulta em baixo inchamento e permeabilidade a maioria dos solventes.

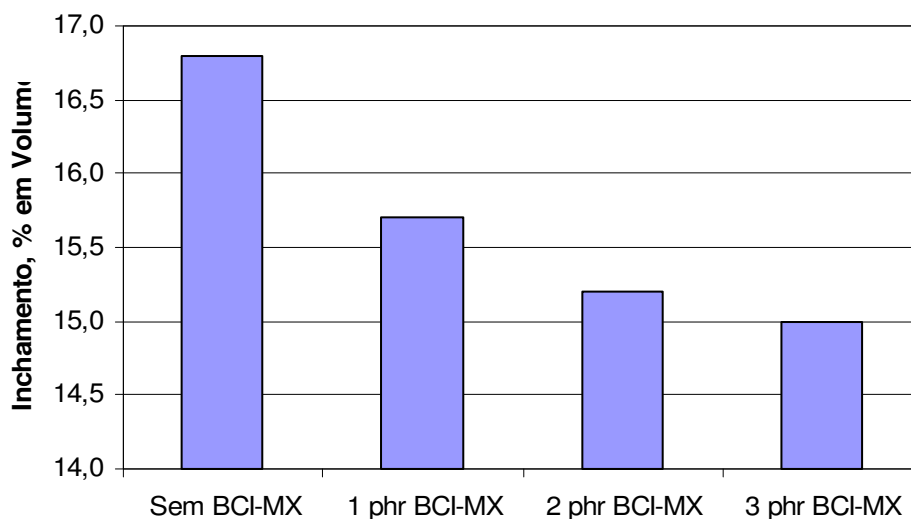


Figura 4.6: Efeito da adição de BCI-MX no composto de FKM no inchamento em L0003 com pós-cura.

Através da Tabela 4.4, a qual ilustra o inchamento de vários elastômeros à misturas do fluido ASTM de teste *Fuel C* com metanol ou etanol, podemos presumir que o comportamento das formulações com BCI-MX é similar ao comportamento ocasionado pelo aumento do teor de fluor no elastômero, uma vez que os fluidos de testes GME L0003 e as misturas de álcool com *Fuel C* são muito próximas em suas com posições.

Tabela 4.4: Resultados de inchamento de vários elastômeros em misturas de *Fuel C* com Metanol e Etanol [97-99]

Elastômero	Misturas de <i>Fuel C</i> * com Metanol e Etanol (168 horas a 23°C)		
	Metanol		Etanol
	10%	15%	10%
NBR	61	-	69
ECO	54	-	45
FVMQ	26	-	28
FKM – A (66% F)	17	31	13
FKM-B (69% F)	14	16	8
FKM – F (70% F)	5	7	4

\**Fuel C*: 50% de Tolueno + 50% de Iso-octano

#### 4.5. Deformação permanente à compressão

A Tabela 4.5 e a Figura 4.7 mostram o comportamento dos resultados médios e suas estimativas de desvio padrão dos ensaios de deformação permanente à compressão das formulações de fluorelastômeros, realizados durante 70 horas a 200° C, antes da pós-cura e depois da pós-cura de 24 horas a 200° C. Os resultados de deformação permanente à compressão mostraram que a adição do BCI-MX traz um efeito negativo ao composto, uma vez que quanto maior o teor de BCI-MX pior o resultado. Os resultados obtidos depois da pós-cura se apresentam melhores, entretanto, a adição do BCI-MX, continuou sendo desfavorável à deformação permanente por compressão. Conforme Smith e Perkins [58], o resultado pior da deformação permanente a compressão antes da pós-cura pode ser explicado pela eliminação de materiais voláteis. Um resultado pior dos compostos com BCI-MX poderia ser esperado, uma vez que a temperatura de decomposição do BCI-MX (210° C) [67] é muito próxima a temperatura de 200° C, na qual foi realizado o ensaio de deformação permanente. Depois da pós-cura, pode-se supor que a decomposição do BCI-MX ainda persiste.

Tabela 4.5: Deformação permanente após 70 horas à 200° C, sem e com pós-cura

<b>Deformação Permanente; %</b>		
	<b>Sem pós-cura</b>	<b>Com pós-cura</b>
Sem BCI-MX	47,0 +/- 0,8	42,6 +/- 0,9
1 phr de BCI-MX	51,0 +/- 1,2	43,8 +/- 0,6
2 phr de BCI-MX	52,4 +/- 0,3	44,6 +/- 0,2
3 phr de BCI-MX	54,2 +/- 1,2	49,8 +/- 0,6

\*média de 3 corpos-de-prova

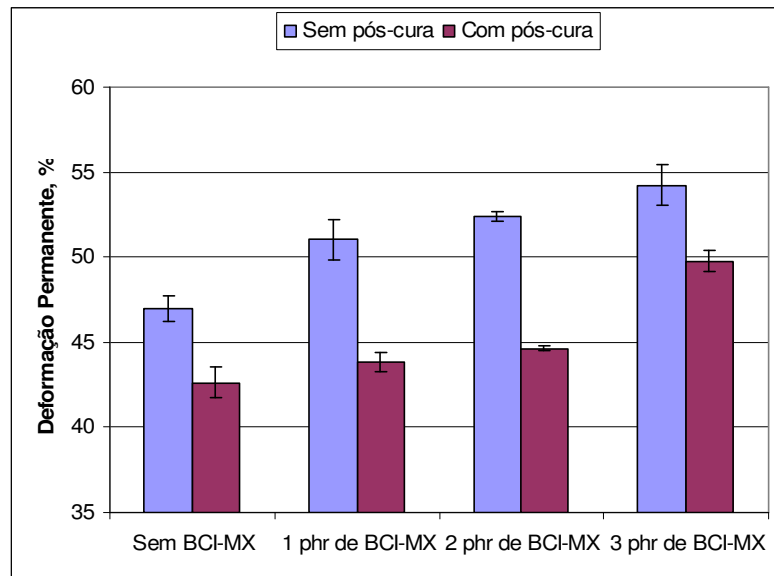


Figura 4.7: Resultados de deformação permanente a compressão, realizado a 200°C por 70 h, antes da pós-cura e depois da pós-cura

#### 4.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A vulcanização é estudada por várias técnicas sendo uma delas a calorimetria diferencial de varredura (DSC). A comprovação da reação de cura se dá pela presença de pico exotérmico que desaparece numa segunda varredura [100-102]. No caso do DSC este pico é relacionado pela entalpia, sendo interpretada como um somatório das reações que ocorrem durante a vulcanização [102]. Estudos sobre a vulcanização por DSC têm mostrado que, sob condições específicas de varredura, a entalpia de vulcanização pode ser relacionada linearmente com a quantidade de reticulante na formulação [102].

A Tabela 4.6 apresenta os resultados médios das análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e suas respectivas estimativas de desvios padrões e as Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 ilustram o comportamento dos resultados apresentados na Tabela 4.6 na faixa de -70°C a 350°C para as formulações preparadas. Verifica-se que todas as curvas apresentam inflexão na faixa de temperatura entre -23°C a -17°C, que é atribuído a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do fluorelastômero. Observa-se também, que a adição de BCI-MX não tem efeito significativo sobre a  $T_g$ .

O aumento do teor de BCI-MX mostra uma redução da temperatura de início de reticulação. Esse efeito pode ser correlacionado com o  $t_{s1}$  da curva reométrica apresentada na Figura 4.1. A temperatura pico tem o mesmo tipo de comportamento de T inicial e pode ser correlacionada com o  $T_{90}$  obtido na da curva reométrica, também apresentada na Figura 4.1. Sendo assim, conforme D. S. Ogunniyi e C. Hepburn [77], que estudaram a utilização da análise térmica diferencial como método para determinar a faixa de temperatura de vulcanização e de pós-cura para fluorelastômeros, concluindo que a temperatura de cura do FKM (Viton GF/HBTBP) seria de 170°C e a temperatura de pós-cura de 200°C, a T pico representa a reação exotérmica de reticulação entre o fluorelastômero e o HBTBP (bisfenol AF). Brazier. D.W. [102] demonstrou que a adição de acelerador desloca a entalpia de vulcanização para temperaturas menores, mesmo efeito apresentado quando da adição de BCI-MX.

Tabela 4.6: Resultados obtidos das curvas de DSC

	<b>BCI-MX</b>			
	Sem BCI-MX	1 phr de BCI-MX	2 phr de BCI-MX	3 phr de BCI-MX
Tg	-18,2 ± 0,3	-18,3 ± 0,2	-18,7 ± 0,4	-18,0 ± 0,2
T inicial	181,5 ± 0,2	178,3 ± 0,2	172,9 ± 0,4	165,2 ± 0,3
T pico	189,0 ± 0,3	189,4 ± 0,4	186,5 ± 0,4	185,5 ± 0,6

\*média de 3 ensaios



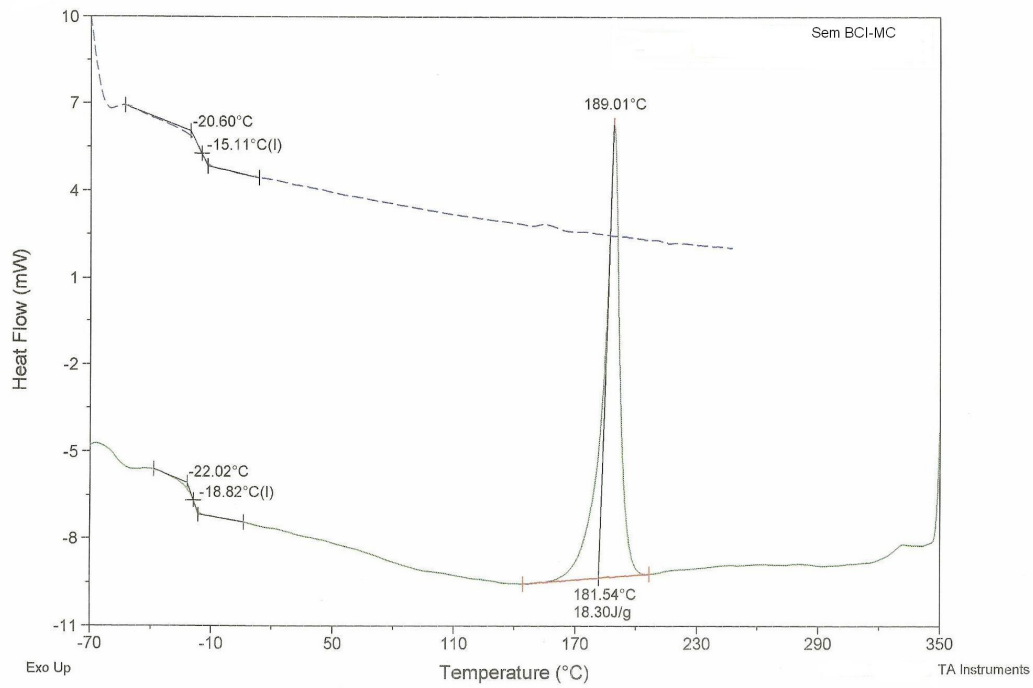


Figura 4.8: Ilustração do gráfico de DSC para o composto de FKM sem BCI-MX.

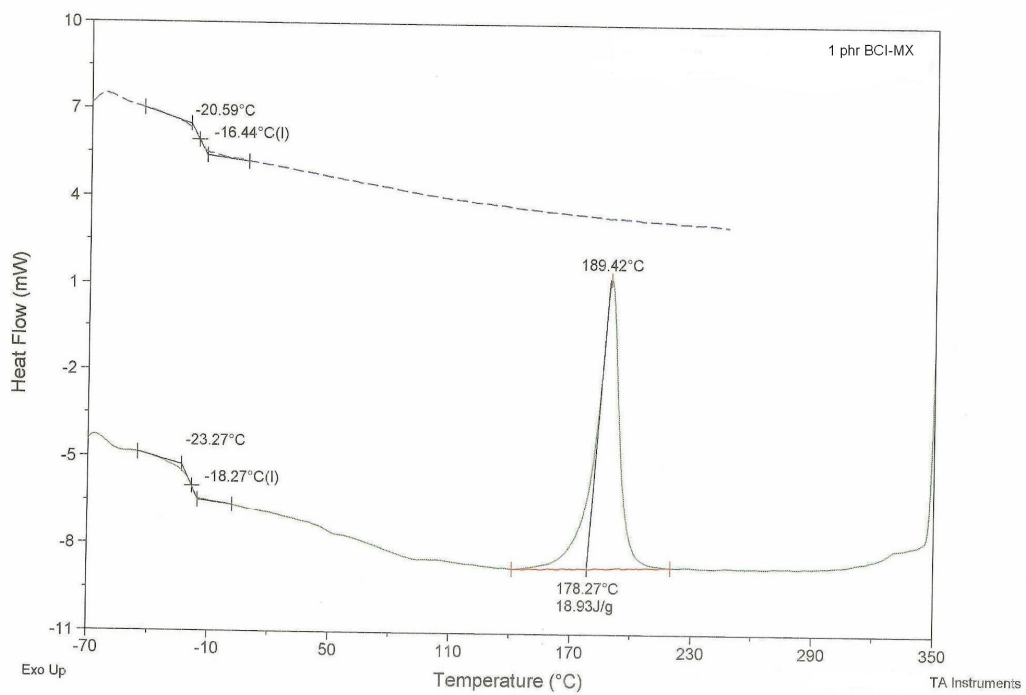


Figura 4.9: Ilustração do gráfico de DSC para o composto de FKM com 1 phr de BCI-MX.

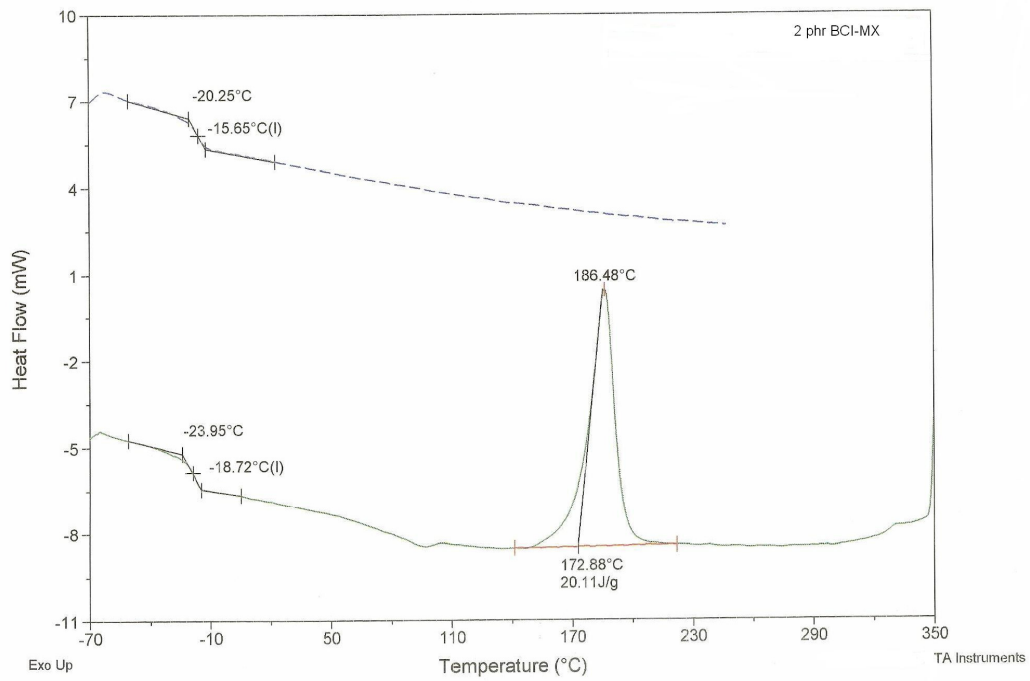


Figura 4.10: Ilustração do gráfico de DSC para o composto de FKM com 2 phr de BCI-MX.

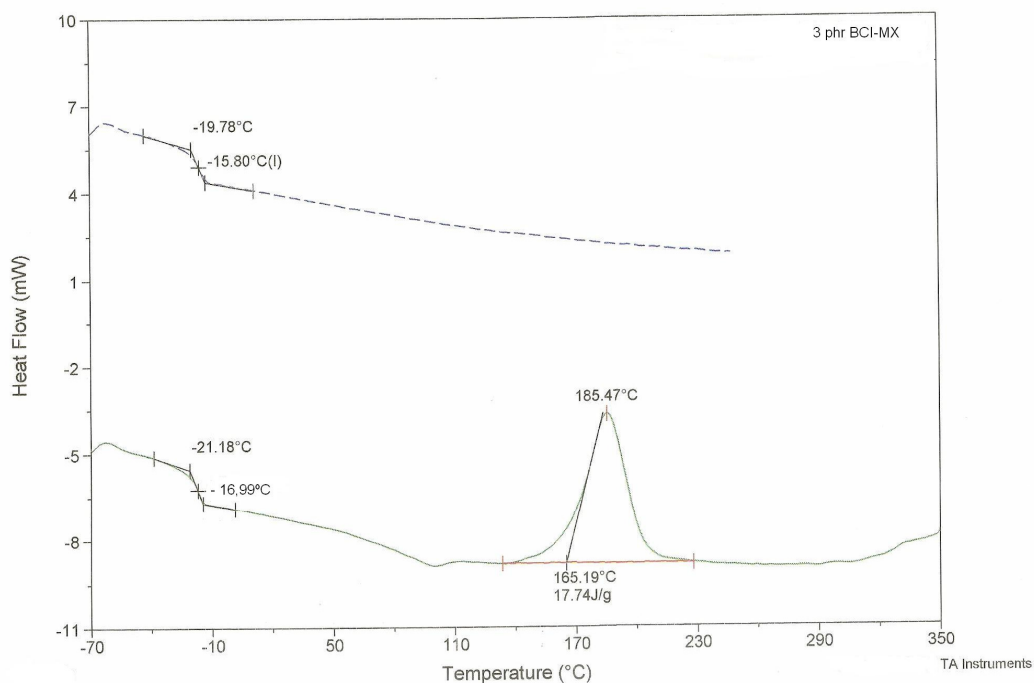


Figura 4.11: Ilustração do gráfico de DSC para o composto de FKM com 3 phr de BCI-MX.

#### 4.7. Análise termogravimétrica (TGA)

A Tabela 4.7 apresenta os resultados das análises termogravimétricas das formulações de fluorelastômeros e as Figuras 4.12 à 4.15 ilustram os seus respectivos termogramas.

Podemos observar que a adição do BCI-MX reduz a temperatura deste primeiro pico, podendo ser comparado com a redução do  $T_{90}$  da curva reométrica. A temperatura média de decomposição apresenta um leve aumento com o aumento do teor de BCI-MX no composto. A temperatura final de decomposição é de aproximadamente  $850^{\circ}\text{C}$  e não há variação entre os compostos.

As curvas de TGA obtidas no estudo confirmam Paciorek e colaboradores [103] e os dados apresentados no boletim técnico da Dyneon de 2001 [104], mostrando que a cura do fluorelastômero ocorre entre as temperaturas de 140° C a 200° C. A adição de BCI-MX não altera a temperatura de início de decomposição do fluorelastômero, a qual ficou ao redor de 140 °C. Pode ser observado um pico (Tc) na região de 170°C a 176°C, o qual sugere o momento da reticulação do composto de FKM, quando ocorre a perda de produtos da reação, conforme mencionado D.S. Ogunniyi e C. Hepburn [77].

Tabela 4.7: Análise termogravimétrica das formulações

	<b>Sem BCI-MX</b>	<b>1 phr BCI-MX</b>	<b>2 phr BCI-MX</b>	<b>3 phr BCI-MX</b>
<b>Tid</b>	140	140	140	140
<b>%</b>	2,3	2,3	2,3	2,4
<b>Tc</b>	175,8	174,6	173,0	170,3
<b>Tmd</b>	481,6	487,4	488,2	490,7
<b>%</b>	66,5	65,3	64,9	64,0
<b>Tfinal</b>	850	850	850	850
<b>%</b>	24,5	25,5	26,0	26,8
<b>Resíduo, %</b>	6,8	6,9	6,7	6,8

Onde: Tid = temperatura inicial de decomposição; Tc = temperatura de cura; Tmd = temperatura média de decomposição; Tfinal = temperatura final de decomposição

Sample: Sem BCI-MC  
Size: 19.9590 mg

### TGA

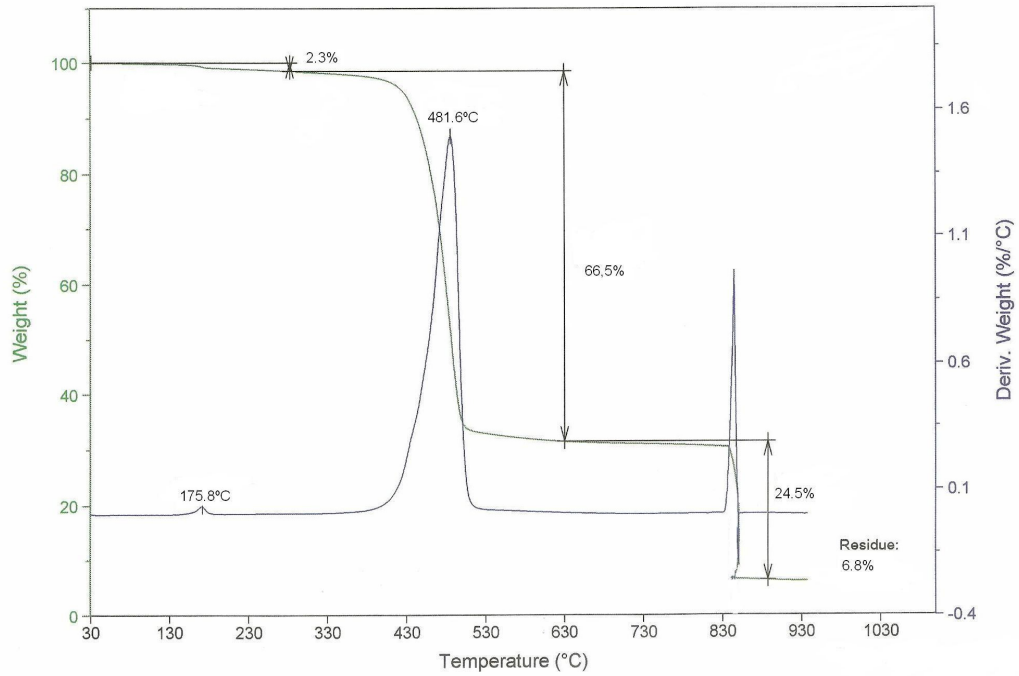


Figura 4.12: Ilustração do gráfico de TGA e DTA para o composto de FKM sem BCI-MX.

Sample: 1 phr BCI-MX  
Size: 36.5890 mg  
Comment: N2 / O2 at\_950 - taxa 10

### TGA

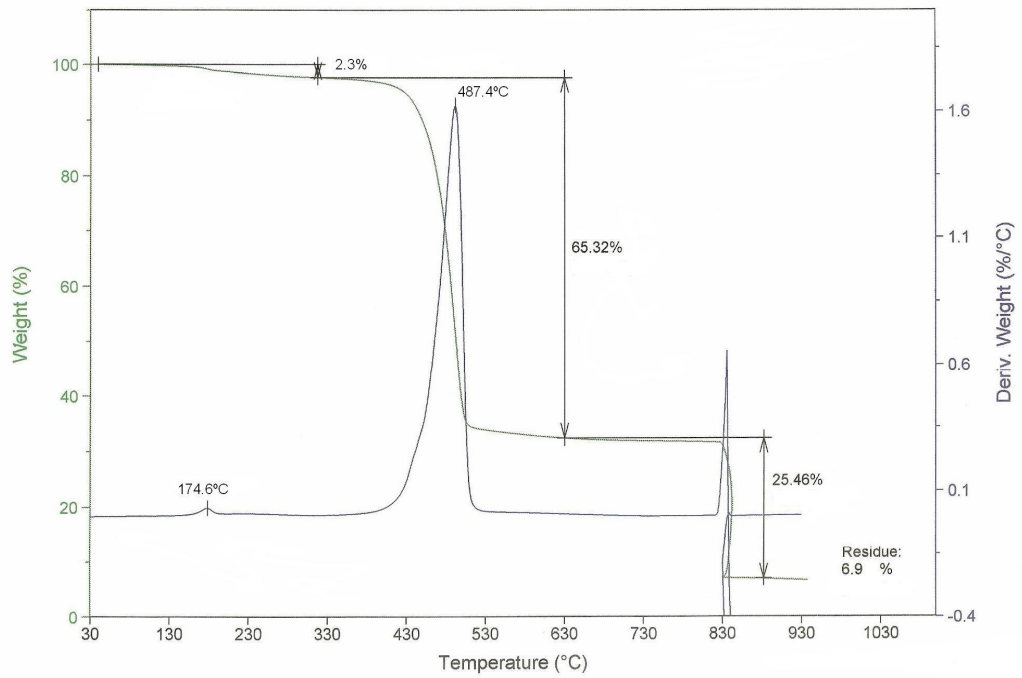


Figura 4.13: Ilustração do gráfico de TGA e DTA para o composto de FKM com 1 phr de BCI-MX.

Sample:  
Size: 26.1360 mg  
Comment: N2 /O2 at\_ 950 - taxa 10

### TGA

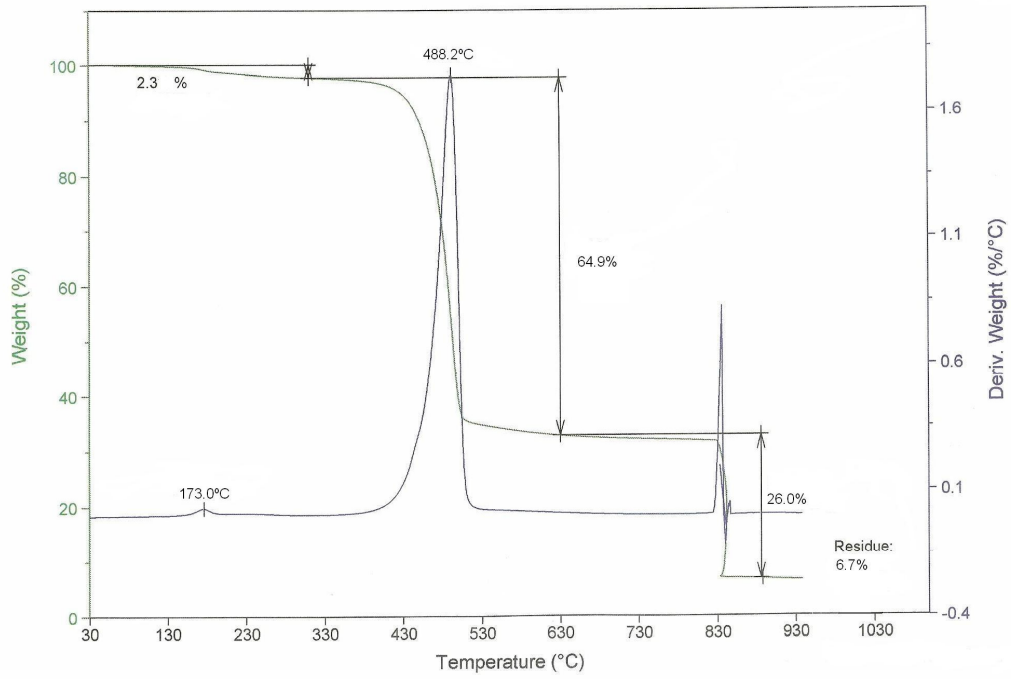


Figura 4.14: Ilustração do gráfico de TGA e DTA para o composto de FKM com 2 phr de BCI-MX.



Sample: 3 phr BCI-MX  
Size: 29.9050 mg  
Comment: N2 /O2 at\_ 950 - taxa 10

### TGA

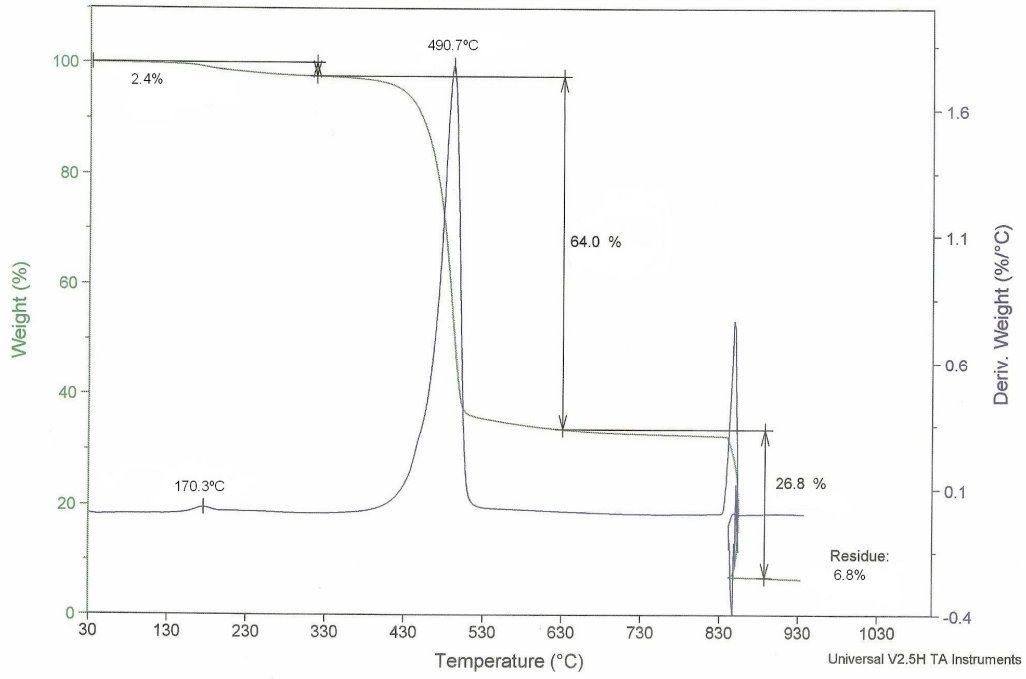


Figura 4.15: Ilustração do gráfico de TGA e DTA para o composto de FKM com 3 phr de BCI-MX.

## 5. Conclusões

O 1,3-Bis(citraconimidometil)benzeno (BCI-MX), quando aplicado em fluorelastômero do tipo 1, copolímero do VF<sub>2</sub> e HFP, com um teor de flúor de 66%, apresenta um comportamento diferente a aquele apresentado em elastômero diênicos, vulcanizados com enxofre, pois, não estabiliza as propriedades mecânicas do composto no envelhecimento acelerado. O BCI-MX interfere no início da cura dos compostos de fluorelastômero, reduzindo o tempo para iniciar a reticulação, sendo este proporcional a quantidade de BCI-MX presente. Esse fato pode ser considerado positivo, pois, em peças fabricadas pelo processo de injeção, pode propiciar a redução no ciclo de injeção, promovendo ganho de produtividade. A adição do BCI-MX aos compostos de FKM sem pós-cura reduz significativamente o inchamento ao fluido de teste GME L0003. Nos compostos com pós-cura também pode ser observado a redução no inchamento ao fluido de teste GME L0003. A deformação permanente a compressão é prejudicada pela adição do BCI-MX, fato justificado pela decomposição do aditivo durante o ensaio realizado a 200°C. Os ensaios de DSC confirmam os resultados obtidos na reometria, onde a adição de BCI-MX desloca para temperaturas mais baixas o T inicial e T pico na determinação de T<sub>g</sub> do FKM formulado, sendo este efeito observado no valor de T<sub>s1</sub> e T<sub>90</sub> determinados a partir da curva reométrica. O ensaio de TGA apresentou um pico na faixa de 170°C-176°C, a qual se supõe ser as temperaturas em que ocorre a vulcanização do fluorelastômero. O BCI-MX reduz essa temperatura de reação conforme o aumento do teor nos compostos de FKM, podendo assim, para esta aplicação ser considerado como um acelerador de vulcanização.

## 6.0 Trabalhos Futuros

Apesar de não conter neste trabalho, experimentos em uma goma pura de fluorelastômero, nos quais substituímos primeiramente o acelerador BTPPC por BCI-MX e em um segundo momento o bisfenol pelo BCI-MX, comprovaram que sem a presença do BTPPC e o bisfenol não ocorre a reticulação neste tipo de fluorelastômero, uma vez que não houve desenvolvimento de torque na curva reométrica. Sendo assim, a expansão desse estudo para os demais tipos de fluorelastômeros curados com bisfenóis, com composições diferentes, em especial com teores de flúor diferentes e provenientes de fabricantes diferentes é recomendado. O efeito do BCI-MX em fluorelastômeros curados com peróxidos, também, não foi avaliado ainda. Composições com altos teores de BCI-MX (10-20 phr) também devem ser avaliadas, neste caso, buscando a eliminação da pós-cura.

## 7. Referências Bibliográficas

- [1] MOORE, A. L.; **Fluoroelastomers Handbook: The Definitive User's Guide and Databook**, by William Andrew, Inc .2006.
- [2] SCHMIEGEL, WALTER W.; DuPont Dow Elastomers L.L.C., Wilmington, DE, USA, **A Review of Recent Progress in the Design and Reactions of Base-Resistant Fluoroelastomers**, International Rubber Conference, IRC 2003.
- [3] ARNOLD, R. G.; SCHMIEGEL, W.W.; **Organic Fluorelastomers, Rubber Chemistry and Technology**, 1973, livro 46, pag. 625.
- [4] SCHMIEGEL, WALTER W.; **Organic Fluorelastomers: Chemistry of Organic Fluorine Compounds II**, ACS Monograph ,1995, pag. 187.
- [5] BRYSDSON, J.A.; **Rubbery Materials and Their Compounds**, Elsevier Applied Science, 1988, Chapter 12, p. 238-253.
- [6] MORTON, M; **Rubber Technology** – 3<sup>rd</sup> edition, Van Nostrand Rheinhold Company, 1987.
- [7] WORM, A. T.; GROOTAERT; Werner, **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, by John Wiley & Sons, 2002.
- [8] ARCELLA V.; FERRO R.; **Fluorcarbon Elastomers, Modern Fluorelastomers: High Performance Polymers for Diverse Applications**, John Scheirs (Editor), Chichester, Inglaterra, 1997, pag 72-89.
- [9] SANVITO, G.; **Tecnoflon Fluoroelastomers**, palestra apresentada no curso de Tecnologia da Borracha do Centro Tecnológico de Polímeros, RS, 2004.

[10] DUPONT PERFORMANCE ELASTOMER; **Bisphenol-Cure Viton® Fluoroelastomers in Compliance with FDA Regulation 21 CFR 177.2600**, Technical information, rev. 3, March 2003.

[11] <http://news.thomasnet.com/companystory/808724>; Press Release, DuPont, Release date: October 9, 2007, **DuPont Performance Elastomers Celebrates 50th Anniversary of Viton® Fluoroelastomers**, acesso em 12/12/2007.

[12] RUBBER WORLD MAGAZINE; **“The Blue Book: Materials, Compounding Ingredients, and Machinery for Rubber”**, Ohio, 2007.

[13] DATTA S.; **Special-Purpose Elastomers**, Rubber Compounding Chemistry and Applications, Chapter 3, edit by Brendan Rodgers, page 129, 2004.

[14] COLOMBO, L.; **Tecnoflon® to Fluoroelastomers HS Technology**, 10<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha, São Paulo, Brasil, 2004.

[15] SAVITO, G; **Tecnoflon® Fluoroelastomers, New Developments, Market and Application**, palestra apresentada na Associação Brasileira de Tecnologia da Borracha, São Paulo, Outubro de 2005.

[16] HERTZ JR., L. D.; **Handbook of Elastomers**, ed. A. K. Bhoumick and H.L. Stephen, Mercel Dekker, Inc., p. 445, NY 1988.

[17] SOLVAY SOLEXIS; **Tecnoflon® A guide to Fluoroelastomers**, 2006.

[18] T. M. DOBEL; J. G. BAUERLE; **Long-term Performance of New, Improved Specialty Fluoroelastomers in Various Aggressive Fluids**, Presented at the 162<sup>nd</sup> Fall Meeting of Rubber Division, ACS, Pa, October 8-11, 2002.

[19] R. STEVENS; **A New FKM for Fuel Systems**, SAE World Congress & Expo, Detroit-MI, USA, March 5, 2002.

[20] DUPONT PERFORMANCE ELASTOMER; **Viton® Fluoroelastomer Selection Guide**, Technical information, Du Pont, rev. 6, Nov. 2006.

[21] E. THOMAS; **New Fluoroelastomer Developments for Aerospace Sealing Applications**, Presented at the 163<sup>rd</sup> Technical Meeting of Rubber Division, ACS, California, April 28-30, 2003.

[22] ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS; **“ASTM D 2000 – Standard Classification System for Rubber Products in Automotive Applications”**, Vol. 09.02, 2007.

[24] STEPHENS, H; **Elastomer Technology – Special Topics**, Rubber Division, ACS, 2003.

[23] HOFER, T; **An Elastomer Overview**, Zeon Chemicals at Flexsys Compounding Seminar, Akron, Ohio, sept. 23<sup>th</sup>, 2002.

[25] BLOW, C. M.; HEPBURN, C.; **“Rubber Technology and Manufacture”**, Segunda Edição, 1987.

[26] ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, **“ASTM D 1418-05, Practice for Rubber and Rubber Latices–Nomenclature”**, Vol. 09.01, 2007.

[27] HERTZ JR., D.; **Fluorine-Containing Elastomers Introduction**, Seals Eastern Inc., <http://www.sealseastern.com/PDF/FluoroAcsChapter.pdf>, acesso em setembro 2007.

[28] DYNEON FLUOROELASTOMERS; **High Performance Fluoroelastomer, Product Comparison Guide**, 2004.

[29] FORTE M.; **“Plásticos e Elastômeros de Aplicação em Altas Temperaturas”**, XI Seminário de Atualidades Tecnológicas, Senai, Cetepo, Porto Alegre, 2006.

[30] BOWERS, S.; **A New range of Bis-phenol Curable Viton® Fluoroelastomers**, DuPont Dow Elastomer, Genova, 2002.

[31] BAUERLE, J.G.; FINLAY, J.B.; **“An Improved Processing Fluoroelastomer Having Improved Fluids Resistance”**, 117th meeting of the Rubber Division, ACS, Cleveland, May 1980.

[32] J. G. BAUERLE; P. L. TANG; **A New Development in Base Resistant Fluoroelastomers**, Paper 02M-137, SAE World Congress, Detroit, Março 2002.

[33] DATTA, R. N.; TALMA, A. G.; **Effect of 1,3 Bis (Citraconimidomethyl)benzene (Perkalink® 900) in Butyl, Halobutyl and NBR Compounds**, KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe - ISSN 0948-3276, vol. 54, no7-8, pp. 372-376, 2001.

[34] FLEXSYS B.V, TECHNICAL BOLLETIN; **Perkalink 900, Mechanism and Its Effect in Natural Rubber Compounds**, 1996.

[35] SCHOTMAN A. H. M.; VAN HAEREN P. J. C.; WEBER A. J. M.; VAN WIJK F. G. H.; HOFSTRAAT J. W.; TALMA A. G.; STEENBERGEN A.; DATTA R. N.; **“Studies on a New Antireversion Agent for Sulfur Vulcanization of Diene Rubbers”**, Rubber Chem. Technol., Vol. 69, N° 5, pag. 727-741, 1996.

[36] DATTA, R. N.; **“A review on heat and reversion resistance compounding”**, Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology Journal, p.143-170, Vol. 19 (2003).

[37] UNITED STATES PATENT NUMBER: 6386255; **“Tire repair patch including bis-imide compound”**, Filing date: 30 Jul 1999, Issue date: 14 May 2002, Inventors: Ramendra N. Majumdar, Ezra D. Bonds, Douglas W. Miller, Assignee: The Goodyear Tire & Rubber Company, 2002.

[38] MIZUNO Y.; United States Patent 20010018944; **“Chafer rubber composition, and heavy duty pneumatic tire using the chafer rubber composition”**, Kobe-shi, JP, 2001.

[39] ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, “**ASTM D 1329-02 - Standard Test Methods for Evaluation Rubber Property – Retraction at Lower Temperature (TR Test)**”, Vol. 09.01, 2004.

[40] DEWAR, J.; TSOU D.; “**Factors influencing low temperature performance of EPDM compounds**”, Rubber World, May 01, 2005.

[41] ENGLAND, D. C.; USCHOLD, R. E.; STARKWEATHER, H.; PARISER, R.; “**Fluoropolymers, Perspectives of Research**”, Proc. The Robert A. Welch Conferences on Chemical Research XXVI: Synthetic Polymers, Houston, Texas, 1992.

[42] DOSTAL, H.; MONATSH; Chem. 69:424, 1936.

[43] MOORE, A. L.; US Patent 3,839,305 - Oct. 1, 1974.

[44] MOORE, A. L.; U.S. Patent 5,032,655, DuPont Co, Jul, 16, 1991.

[45] DYNELON FLUOROELASTOMERS; Boletim Técnico: **Curing Fluoroelastomers**, 2001.

[46] KOSMALA, J.L.; TUCKNER, P.F.; **Fluoroelastomers: Polymer, Properties and Applications**, 127<sup>th</sup> Meeting of Rubber Division, American Chemical Society, Educational Symposium, Elastomers for Especial Application, Los Angeles, California, April 24, 1985.

[47] DICK, J. S.; WORM, A. T.; **Storage Stability of Fluoroelastomer Compound Based on a Bisphenol AF/Onium Cure System and its Potential Use as a Standard Reference Compound**, Rubber Division, American Chemical Society, Cleveland, Ohio, October 21-24, 1997.

[48] KOJIMA G.; KOJIMA H.; TABATA Y.; “**A New Fluoroelastomer Derived from Tetrafluoroethylene and Propylene**”, Rubber Chemistry Technology, 50, 403, 1977.



- [49] SOLVAY SOLEXIS, TECHNICAL DATA SHEET; **Tecnoflon® FOR 7352**, 2003.
- [50] MORAN, A. L.; PARTSON, D. B.; “**Rubber World**”, 103:37, 1971.
- [51] ARCELLA, V.; “**Cross-linking chemistry of VF<sub>2</sub> fluorocarbon elastomers by bis – nucleophiles**”, ACS Meeting, Detroit (MI), 10-1991.
- [52] APOTHEKER, D.; KRUSIC, P. J.; **U. S. Patent 4.035.565**, DuPont, July 2, 1972.
- [53] TATEMOTO, M.; MORITA, S.; **U. S. Patent 4.361.678**, Daikin Kogyo Co, Nov. 30, 1982.
- [54] APOTHEKER, D.; FINLAY, J. B.; KRUSIC, P. J.; LOGOTHETIS, A. L.; “**Rubber Chemistry Technology**”, 55:1004-1018, 1982.
- [55] KOJIMA, G.; WACHI, H.; “**Vulcanization of a Fluoroelastomer derived from Tetrafluoroethylene e Propylene**”, 8<sup>th</sup> International Symposium of Fluorine Chemistry, Kyoto, 1976.
- [56] BOWERS, S.; “**A New Series of Peroxide Curable Speciality Fluoroelastomers with Significant Improvements in Processability and Physical Properties**”, Brazilian Rubber Congress, São Paulo, Brazil, November 2001.
- [57] APOTHEKER, D; FINLAY, J.B.; KRUSIC, P.J. e LOGOTHETIS, A.L.; “**Curing of Fluoroelastomers by Peroxides**”, Rubber Chemistry Technology, vol. 55, pág. 1004-1018, 1982.
- [58] SMITH, J. F.; PERKINS, G. T.; **The Mechanism of Post Cure of Viton a Fluorocarbon Elastomer**, 2<sup>nd</sup> International Synthetic Rubber Symposium, London, 1960.
- [59] TABB, D. L.; FERNANDEZ, P.A.; STEVENS, R. D.; “**Fluorocarbon Elastomer**”, Dupont Dow Elastomer, L. L. C., 1985.

[60] BALTEMAN, L; **“The Chemistry and Physics of Rubberlike Substances”**, Part III, edited by L. Bateman, C. G. Moore, M. Porter and B. Saville, McLaren, London, 1963.

[61] KUAN, T. H.; **Rubber World**, vol. 194, N<sup>o</sup> 20, 1985.

[62] CORAN A. Y.; **“Science and Technology of Rubber”**, edited by F. R. Irich, Academic Press, New York, Ch. 7, 1978.

[63] BLOK E. J.; KRALEVICH M. L.; VARNER J. E.; **Preliminary Studies on New Anti-Reversion Agents for The Sulfur Vulcanization of Diene Rubbers**, Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society N<sup>o</sup>156, Orlando, Florida, 1999.

[64] N. R. KUMAR, A. K. CHANDRA, R. MUKHOPADHYAY; **“Effect of 1,3-bis(citraconimidomethyl) benzene on the aerobic and anaerobic ageing of diene rubber vulcanizates”**, Journal of Materials Science, vol. 32, pag. 3717–3725, 1997.

[65] FLEXSYS TECHNICAL BULLETIN; **“Perkalink<sup>®</sup> 900 Improved Performance of Natural Rubber Based Truck Tread Compounds”**, 1996.

[66] DATTA, R.N.; INGHAM, F.A.A.; **"Maintenance of mechanical and viscoelastic properties in truck and off-the-road tire tread compounds by using 1,3 Bis(citraconimidomethyl)benzene"**, J. App. Polym. Sci., Vol. 86, N<sup>o</sup> 14, 3689-3694, 2002.

[67] RUBBER CHEMICALS TECHNICAL BULLETIN; **"Perkalink<sup>®</sup> 900 Reversion Resistance by Crosslink Compensation"** publicado pela Akzo Nobel, 21 pages, pag. 94-110, Aug., 1994.

[68] ROBERTS, A.D; **Natural Rubber Sciency and Technology**; Editado por A.D. Roberts, Capítulo 12, “Sulfur Vulcanization Chemistry”, página 526, 1988.

[69] DATTA, R. N.; SCHOTMAN, A. H. M.; VAN HAEREN, P. J. C.; WEBER, A. J. M. F.; VAN WIJK, G. H.; HOFSTRAAT, J. W.; TALMA, A. G.; BOVENKAMP-BOUWMAN, A.G.

V. D.; **“Biscitraconimides as Anti-reversion Agents for Diene Rubbers: Spectroscopic Studies on Citraconimide-Squalene Adducts”**, Rubber Chemistry Technology, Vol. 70, 129, 1997.

[70] TIMMER J.; EDWARDS W.J.; **“Compounding Bromobutyl for Heat Resistance”**, Rubber Chem. Technol. Vol 52, 319, 1979.

[71] STUDEBAKER, M. L.; BEATTY, J. R.; **“Effects Of Compounding On Dynamic Mechanical Properties Of Rubber”**, Rubber Chemistry Technology, Vol 47, 803, 1974.

[72] CAPPS R. N.; **“Effects of Compounding on Dynamic Mechanical Properties of Rubber”**, Rubber”, Rubber Chemistry Technology, Vol 59, 103, 1986.

[73] PAYNE, A. R.; WHITTAKER, R. E.; J. App. Polym. Sci, Vol. 16, 1191, 1972.

[74] VUKOV, R.; WILSON, G. J.; **“A review of isobutylene-based elastomers used in automotive applications”**, ACS Rubber Division, Denver, Colorado, Oct. 23-26, Paper No. 73, 1984.

[75] DUNN, J. R.; COULTHARD D. C.; PFISTERER, H. A.; **“Advances in Nitrile Rubber Technology”**, Rubber Chemistry and Technology Vol. 51, 389, 1978.

[76] COULTHARD, D. C.; GUNTER, W. D.; Rubber Chemistry and Technology Vol. 49, 407, 1976.

[77] OGUNNIYI, D. S. AND HEPBURN, C.; **A Differential Thermal Analysis Study of Fluoroelastomer**, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 4 - n<sup>o</sup> 4, 1995.

[78] ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS; **“ASTM D 5289-05 - Vulcanization Using Rotorless Cure Meters”**, Vol. 09.01, 2007.

[79] ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS; **“ASTM D 412-02 - Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension”**, Vol. 09.01, 2007.

[80] ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS; **“ASTM D 2240-02 - Standard Test Methods for Rubber Property-Durometer Hardness”**, Vol. 09.01, 2007.

[81] **GME 60253 Resistance of Elastomers to Fuels (Formerly OPEL 280)**, Feb 1, 1997.

[82] ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, **“ASTM D 395 - Standard Test Methods for Rubber Property- Compression Set, Method B”**, Vol. 09.01, 2007.

[83] CANEVAROLO JR, S.V.; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliler Editora, 2004.

[84] HOOVER, I.; **”Review of vulcanization Chemistry”**, Rubber World, vol. 220, nº5, 1999.

[85] LEE, S.; PAWLOWSKI, H.; CORAN, A.Y.; **“Method for Estimating the Physical and Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber”**, Monsanto, May, 1992.

[86] Borzenski, F.; **“Mixing Technology and Machinery”**, Farrel Corporation, 1988.

[87] ROCHA, E.; LUVISON, V.; PIEROZAN, N; **“Tecnologia de Transformação dos elastômeros”**, 2ed., SENAI, pag. 140, 2003.

[88] SEZNA, J. A.; **“Rubber Testing for Injection Molding”**, The Akron Rubber Group Meeting, October 26, 1995.

[89] JOHNSON, P. S.; **“Processability and Injection Molding”**, 120<sup>th</sup> Rubber Division Meeting, ACS, Ohio, October, 1981.

[90] WOODS, W. C.; PARIS, W. W.; **Accelerator Systems for Injection Molding II, Aging Characteristics of NR Vulcanizates”**, Connecticut Rubber Group Meeting, USA, Feb., 1984.

- [91] CHOI, S-S; CHOI, S-J; **Influence of Silane Coupling Agent Content on Crosslink Type and Density of Silica-Filled Natural Rubber Vulcanizates**, Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 27, nº 9, 2006.
- [92] FOGIEL, A. W.; **“Network characterization of Viton AHV fluoroelastomer”**, Journal of Applied Polymer Science, Part C, Polymer Symposium 53, pp. 333–345, 1975.
- [93] FLISI U.; GIUNCHI, G.; GERI S.; **“Crosslinking of Vinylidene Fluoride-Containing Fluoropolymers”**, Kautsch Gummi Kunstst 29,118, 1976.
- [94] MITRA, S.; GHANBARI-SIAHKALI, A.; KINGSHOTT P.; HVILSTED S.; ALMDAL K.; **Chemical Degradation of an Uncrosslinked Pure Fluororubber in an Alkaline Environment**, Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry, Vol. 42, 6216-6229, 2004.
- [95] EBNESSAJJADS, S.; “Introduction to Fluoropolymers, FluoroConsultants Group, LCC, [www.fluoroconsultants.com](http://www.fluoroconsultants.com), acesso em 09 julho de 2008.
- [96] BOWERS, S.; **A New Range of Bis-Phenol Curable Viton® Di- and Terpolymer Products**, Brazilian Rubber Congress, Sao Paulo, Nov. 11, 1999.
- [97] STEVENS, R. D.; **Permeation and Stress Relaxation Resistance of Elastomeric Fuel System Material**, SAE Technical Paper 2001-01-1127, SAE World Congress, Michigan, March 2001.
- [98] FRANSSSEN, O. E BOTHE, N.; **Viton® Engineering Properties – Presentation for End User**, Alemanha, Janeiro 2007.
- [99] STEVENS, R. D., THOMAS, E. W., BROWN, J. H. E REVOLTA, W. N. K., **Low Temperature Sealing Capabilities of Fluoroelastomers**, SAE Technical Paper 900194, SAE International Congress and Exposition, Michigan, 1990.

[100] PERES, A. C. C.; LOPES, L. M. A.; VISCONTE, L. L. Y; NUNES, R. C. R.; **Uso do DSC na Determinação de Parâmetros de Vulcanização de Látex de Borracha Natural**, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, nº 1, p. 61-65, 2006.

[101] TRAVAS-SEJDIC, J.; JELENCIC, J.; BRAVAR, M.; FRÖBE, Z.; *Eur. Polym. J.*, 32, p.1395, 1996.

[102] BRAZIER, D.W.; *Thermochim. Acta*, 222, p.147, 1977.

[103] PACIOREK, K.L.; LAJINESS, W.G.; LEAK, C.T.; **A Differential Thermal Analysis Study of Fluoroelastomer Vulcanization**, *Journal of Polymer Science* 60, 141 1962.

[104] DYNEON FLUOROELASTOMERS; **Exothermic Decomposition of Fluoroelastomers – Report of Incidents Observed During Processing of Dyneon Fluoroelastomers Compounds**, Dyneon Technical Bulletin, 2001.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)