

GUSTAVO HENRIQUE NOGUEIRA THRON

**Caracterização Dinâmica De
Compostos Elastoméricos: Conceitos
e Ensaios Laboratoriais**

Orientador: Prof. Dr. Ronald Lesley Plaut

**São Paulo
2003**

Dedico o presente trabalho aos meus pais e
aos meus padrinhos, sem os quais não
teria conseguido chegar onde estou.

RESUMO

O presente trabalho é uma introdução básica relativa à caracterização dinâmica de compostos elastoméricos. A caracterização dinâmica é efetuada sob condições variadas de tensão, frequência e temperatura.

Serão abordados aspectos básicos relativos aos compostos elastoméricos em termos de sua formulação, processamento, transição vítrea e vulcanização, associados com as principais características medidas em ensaios dinâmicos. Para ilustrar o procedimento dois compostos elastoméricos de durezas diferentes serão analisados em termos de suas características dinâmicas.

ÍNDICE

Resumo.....	p. 03
Índice	p. 04
Índice de figuras.....	p. 05
Índice de tabelas.....	p. 06
1 - Introdução.....	p. 07
2 - Elastômeros: Aspectos Básicos.....	p. 08
2.1 – Características Básicas de um elastômero.....	p. 08
2.2 – Temperatura de transição vítrea.....	p. 10
2.3 – Vulcanização.....	p. 12
2.4 - Densidade de ligações cruzadas.....	p. 14
3 – Tipos de elastômeros.....	p. 17
4 – Formulação e processamento: Influência dos aditivos.....	p. 22
4.1 – Formulação	p. 22
4.2 – Processamento	p. 29
5 – Propriedades dinâmicas dos elastômeros.....	p. 31
5.1– Viscoelasticidade	p. 35
5.2 - Efeitos de Temperatura e Frequência	p. 38
6 – Medidas de propriedades dinâmicas	p. 42
6.1 – Análise dos dados	p. 42
6.1.1 – Parâmetros independentes da geometria do corpo de prova	p. 43
6.1.2 – Parâmetros dependentes da geometria do corpo de prova	p. 47
7 – Análise dinâmica de dois compostos elastoméricos com durezas diferentes	p. 52
7.1 - Características do equipamento	p. 52
7.2 - Características do ensaio	p. 53
7.3 - Apresentação e análise dos dados	p. 55
7.3.1 – Influência da tensão aplicada	p. 56
7.3.2 – Influência da temperatura	p. 61
7.3.3 - Influência da tensão e temperatura (efeito conjunto da tensão e da temperatura)	p. 66
7.3.4 – Influência de efeitos externos	p. 69
8 – Conclusão.....	p. 70
9 – Referências Bibliográficas	p. 73
10 – Apêndices.....	p. 76
10.1 – Apêndice I	p. 76
10.2 - Apêndice II	p. 77
Anexos	
Anexo I - NORMA ASTM D531-89 - "Standard Method for Rubber Property – Pusey and Jones Indentation"	
Anexo II - NORMA ASTM D2240-86 - "Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness"	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Tensão nominal X Taxa de alongamento	p. 08
Figura 2.2 - Variação do módulo de elasticidade com a temperatura	p. 12
Figura 2.3 - Efeito da densidade de ligações cruzadas em algumas das propriedades mecânicas do elastômero	p. 15
Figura 4.1 - Desenho esquemático representando o processamento de um elastômero	p. 29
Figura 5.1 - Modelos de Voigt e Maxwell para materiais viscoelásticos.....	p. 32
Figura 5.2 - Comportamento dos elementos de Maxwell e Voigt.....	p. 33
Figura 5.3 - Relação Tensão X Tempo e Deformação x Tempo para um material perfeitamente elástico (esquerda) e para um material viscoelástico (direita)	p. 34
Figura 5.4 - Ilustração das relações dinâmicas entre tensão e deformação	p. 36
Figura 5.5 - Módulo Dinâmico E1 e Tan δ X frequência em duas temperaturas T1 e T2 (T2 > T1)	p. 40
Figura 6.1 - Vetores força e deslocamento	p. 43
Figura 6.2 - Curva de histerese do material	p. 44
Figura 6.3 - Modelo de Voigt para o estudo da transmissibilidade	p. 47
Figura 6.4 - Dimensões do corpo de prova	p. 48
Figura 6.5 - Módulos Elástico (E'), Viscoso (E'') e Complexo (E*)	p. 50
Figura 6.6 - Energia dissipada por ciclo (área hachurada no gráfico)	p. 50
Figura 6.7 - Energia fornecida por ciclo (área hachurada no gráfico)	p. 51
Figura 7.1 - Esquema da máquina para ensaios dinâmicos em elastômeros	p. 52
Figura 7.2 - Corpo de prova colocado na máquina de ensaios dinâmicos	p. 54
Figura 7.3 - Curvas genéricas de força x tempo (em preto) e deslocamento x tempo (em cinza) para um composto elastomérico	p. 55
Figura 7.4 - Ampliação do gráfico da figura 7.3 mostrando a diferença de fase entre as curvas força x tempo (em preto) e deslocamento x tempo (em cinza) para um composto elastomérico genérico	p. 56
Figura 7.5 - Curva de histerese para o composto de 35 P&J (T~3.3 N/mm ² , 1Hz, 23°C)	p. 57
Figura 7.6 - Curva de histerese para o composto de 35 P&J (T~6.5 N/mm ² , 1Hz, 23°C)	p. 59
Figura 7.7 - Curva tensão x deformação para o composto de 35 P&J (1Hz, 23°C)	p. 61
Figura 7.8 - Curvas de histerese para o composto de 12 P&J (T~5 N/mm ² , 10Hz)	p. 62
Figura 7.9 - Módulo Dinâmico (N/mm ²) X Temperatura (°C). Composto de 12 P&J (T=5 N/mm ² , 10Hz)	p. 64
Figura 7.10 - Figura 7.9 - Tan δ X Temperatura (°C). Composto de 12 P&J (T=5 N/mm ² , 10Hz)	p. 65
Figura 7.11 - Amortecimento (N.s/mm) X Temperatura (°C). Composto de 12 P&J (T=5 N/mm ² , 10Hz)	p. 65
Figura 7.12 - Deformação Axial (mm/mm) X Temperatura (°C). Composto de 12 P&J (T=5 N/mm ² , 10Hz)	p. 66
Figura 7.13 - Tensão (N/mm ²) X Deformação (mm/mm) para quatro temperaturas. Composto de 12 P&J (f = 10Hz)	p. 67
Figura 7.14 - Módulo Dinâmico (N/mm ²) X Tensão (N/mm ²) para quatro temperaturas. Composto de 12 P&J (f = 10Hz) (f=10Hz)	p. 68
Figura 9.1 - Conversão de escala P&J X Shore "A".....	p. 76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Formulação de um composto elastomérico	p. 28
Tabela 2 - Parâmetros independentes da geometria do corpo de prova ..	p. 45
Tabela 3 - Grandezas dependentes da geometria do corpo de prova	p. 49
Tabela 4 - Cálculo de parâmetros para o elastômero de 35 P&J (1Hz, 23°)	p. 60
Tabela 5 - Cálculo de parâmetros para o elastômero de 12 P&J (T=5 N/mm ² , 10Hz)	p. 63
Tabela 6 – Comparação de condutividades térmicas	p. 75

1 - Introdução

O presente trabalho é uma introdução ao estudo das propriedades dinâmicas de elastômeros. O conhecimento das propriedades dinâmicas de um elastômero é de suma importância quando a peça está submetida a tensões ou deformações cíclicas. Algumas aplicações fortemente dependentes das propriedades dinâmicas de um composto elastomérico são: amortecimento de vibrações, revestimento de cilindros na indústria de papel^{1,1}, e na indústria de pneus.

“Para um bom projeto de um composto elastomérico (ou polimérico em geral), devemos ter bom entendimento da interdependência da estrutura, propriedades do material, processamento e uso final.^{1,2}” . Portanto, nos seguintes capítulos será feita uma breve apresentação sobre elastômeros passando por aspectos básicos, como temperatura de transição vítrea e vulcanização, tipos de elastômeros comerciais, influência dos aditivos no processamento, propriedades dinâmicas dos compostos elastoméricos e finalmente um ensaio dinâmico. O ensaio dinâmico dos dois compostos elastoméricos de durezas diferentes, visa ilustrar a execução de uma caracterização dinâmica típica. No presente trabalho serão realizadas algumas análises relacionando o módulo dinâmico com alguns parâmetros como tensão e temperatura.

2 – Elastômeros: Aspectos Básicos

2.1 – Características Básicas de um elastômero

Elastômeros são polímeros amorfos dotados de grande elasticidade. Eles possuem grande resistência, principalmente quando submetidos a estados de tensão ou esforços de cisalhamento e compressão. Através de polimerização do monômero, uma molécula de cadeia longa é criada. Quanto maiores as cadeias destes segmentos, maior será a massa molecular do polímero. Para aplicações onde o polímero está sujeito a fortes cargas uma alta massa molecular é essencial. Essas cadeias podem ser arranjadas em fases amorfas ou cristalinas, configurando polímeros amorfos (somente fase amorfa) e semicristalinos (fases cristalina e amorfa).

O termo elastômero é utilizado quando se faz referência ao material elastomérico puro, sem nenhum aditivo. O elastômero puro é de pouca utilidade industrial, para que ele adquira propriedades desejáveis na prática deve-se adicionar a ele alguns aditivos formando assim um composto elastomérico. Os elastômeros-base e os aditivos para compostos elastoméricos serão discutidos de forma mais detalhada nos capítulos 3 e 4 respectivamente.

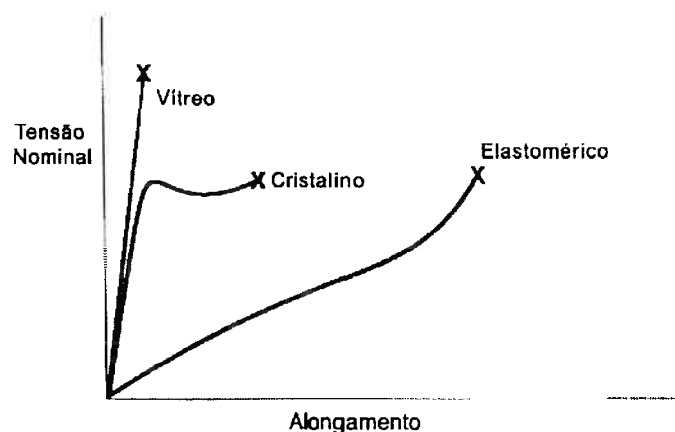


Figura 2.1 - Tensão nominal X Alongamento^{2,4}

A principal propriedade dos elastômeros é o seu comportamento elástico (não-linear), como podemos notar na figura 2.1. É possível, por exemplo, alongar um elastômero até que ele alcance dez vezes o seu tamanho original e quando a tensão for removida ele voltará ao seu tamanho original (em condições ideais). Além disso, os elastômeros apresentam grande resistência mecânica quando submetidos a esforços estáticos ou dinâmicos, apresentam também resistência à abrasão maior que a do aço, impermeabilidade ao ar e à água, e na maioria dos casos uma boa resistência ao inchamento em solventes. As principais características de um elastômero são: baixo módulo de elasticidade, baixa ou nenhuma cristalinidade e temperatura de utilização acima da Tg, como poderá ser adiante no item 2.2.

Cabe aqui uma pequena observação sobre o módulo de elasticidade ou módulo estático, nos elastômeros, está associado à força por unidade de área original para um dado alongamento. Para compostos elastoméricos de média e baixa dureza, mede-se o módulo a 300% de alongamento. Deve-se lembrar que este módulo de elasticidade não é o módulo de Young, como no caso dos metais, pois o comportamento é do tipo não-linear.

Os elastômeros também são capazes de aderir facilmente a fibrastêxteis e a metais. Em combinação com fibras, tais como poliamidas, poliésteres ou vidros o resultado é um composto onde a resistência à tração é bastante aumentada e em contraposição a extensibilidade original do composto elastomérico é reduzida. Este uso de elastômeros em compósitos aumenta bastante a variedade de aplicações onde os elastômeros podem ser utilizados.

O perfil de propriedades que pode ser obtido com um composto elastomérico depende basicamente de quatro fatores:

- ♦ Escolha do elastômero base;
- ♦ Formulação do composto;
- ♦ Processo de produção;
- ♦ Forma e do desenho do produto.

As propriedades que fazem jus ao nome elastômero só podem ser conseguidas através de uma formulação com os aditivos corretos e subsequente vulcanização. Dependendo do nível de aditivos em um composto e do grau de vulcanização, um dado composto elastomérico pode produzir vulcanizados com propriedades consideravelmente

diferentes com respeito à dureza, elasticidade e resistência mecânica. No apêndice I podemos ver a comparação da condutividade térmica entre um elastômero, um polímero termoplástico e um metal. No apêndice II há informações sobre a medida de dureza para compostos elastoméricos, mencionando o método P&J (ASTM D-531) e o método Shore (ASTM D-2240).

A norma ASTM D 1566-90 define os elastômeros como “materiais macromoleculares que apresentam um rápido retorno até aproximadamente as dimensões e forma originais, após terem sido submetidos a substancial deformação através da atuação e remoção de uma pequena tensão” e complementa: “é um material capaz de se recuperar de grandes deformações de maneira rápida e que pode, ou ainda, já se encontra modificado em um estado e que se apresenta insolúvel (porém podendo inchar), em um solvente tal como: benzeno, metilcetona ou tolueno.”

2.2 – Temperatura de transição vítrea

Uma das temperaturas mais importantes para os polímeros (principalmente os amorfos) é a temperatura de transição vítrea (T_g). Esta temperatura separa os dois principais estados dos polímeros amorfos. Abaixo da T_g os polímeros amorfos estão no chamado “estado vítreo”, (região 1 da figura 2.2) pois têm um comportamento parecido com o do vidro (ficam rígidos e tendem a apresentar fratura frágil), acima dela eles passam para um “estado viscoso” onde apresentam um comportamento elastomérico cuja principal característica é sua grande elasticidade.

Muitas das propriedades dos polímeros mudam a esta temperatura: o módulo de elasticidade, o coeficiente de expansão térmica, a capacidade calorífica, amortecimento mecânico e resistência ao impacto. Podemos então dar uma definição complementar de elastômero: “Um elastômero é um polímero amorfo e reticulado, cuja temperatura de trabalho está acima de sua T_g ”.^{2,1}

Em nível molecular a T_g pode ser explicada da seguinte forma: em temperaturas baixas com o material no estado vítreo, apenas as moléculas menores apresentam algum movimento (cadeias de poucas unidades de átomos), esta movimentação de moléculas não afeta significativamente as propriedades do polímero, pois estatisticamente o número de moléculas desta ordem de grandeza é muito baixo. Conforme a temperatura aumenta, os

átomos passam a possuir uma energia térmica maior e então moléculas maiores passam a movimentar-se coordenadamente e até que próximo da faixa da T_g moléculas relativamente longas (cadeias com algumas dezenas ou centenas de átomos, dependendo do material) passam a se movimentar. Esta liberdade de movimento das moléculas maiores repercute fortemente nas propriedades mecânicas do material, que passa a ter um módulo de elasticidade menor. A partir daí o material entra no estado elastomérico.^{2,2}

Após sua acentuada queda durante a faixa da T_g (região 2 da figura 2.2), o módulo de elasticidade agora se mantém em um nível constante novamente. Durante o estado elastomérico os polímeros apresentam grande elasticidade, permitindo grandes alongamentos. Para polímeros lineares o módulo decrescerá lentamente, a faixa deste platô elastomérico (região 3 da figura 2.2) depende em primeiro lugar da massa molecular do polímero, quanto maior a massa molecular mais longo será o platô, para polímeros reticulados deve ser observado o comportamento descrito pela linha pontilhada na qual o módulo de elasticidade praticamente não muda com o aumento da temperatura até a degradação do polímero.^{2,3}

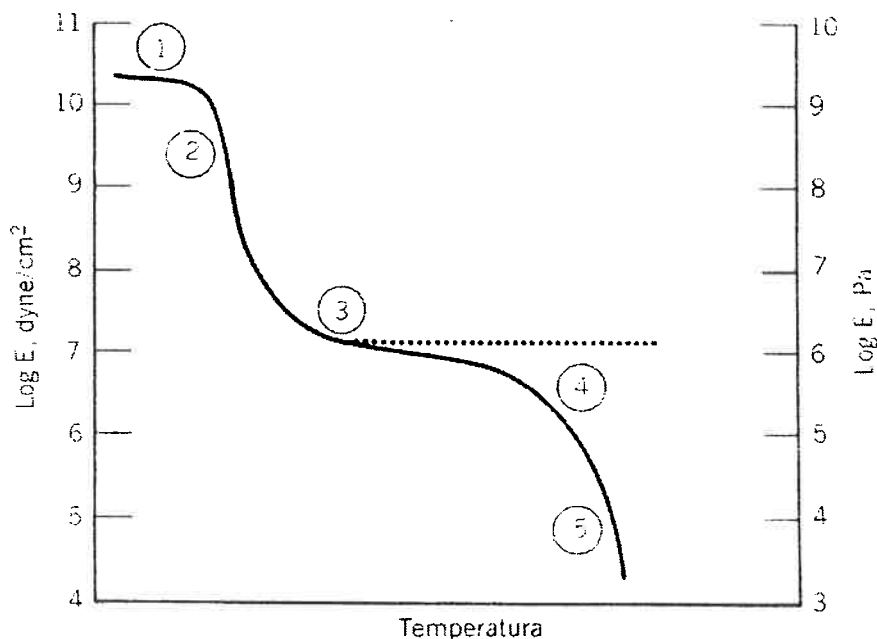


Figura 2.2 – Variação do módulo de elasticidade com a temperatura.

Regiões: 1 - Estado vítreo; 2 – Faixa da Tg; 3 - Platô Elastomérico; 4 e 5 – Amolecimento e Fusão (Não se aplicam a elastômeros)

Com um aumento no número de ligações cruzadas em um polímero temos o aumento da Tg, pois as ligações cruzadas representam pontos de ancoragem para as moléculas, restringindo assim seus movimentos.

Quando se fala em Tg de compostos elastoméricos, devemos ter cuidado, pois os valores encontrados na literatura geralmente são para o elastômero base, ou no máximo alguma formulação consagrada. A adição de outros componentes ao elastômero base muda consideravelmente a Tg do composto final.

2.3 – Vulcanização

Também conhecida como cura. É o processo de reticulação, isto é a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Um elastômero cru (não-reticulado), é um líquido de elevada massa molecular com baixa resistência mecânica. Embora suas cadeias estejam emaranhadas, elas podem se desembaraçar rapidamente quando se aplica uma

tensão sobre o material, produzindo fratura por escoamento viscoso (“viscous flow”). Vulcanização ou cura é o processo no qual as cadeias são quimicamente conectadas de modo a formar uma rede, durante este processo ocorrem reações químicas que introduzem ligações cruzadas no elastômero transformando assim o líquido elastomérico em um sólido elástico.

A vulcanização introduz estabilidade dimensional, reduz a tendência à fratura por escoamento viscoso (“viscous flow”), aumenta a resistência mecânica e permite a manufatura de uma grande gama de artigos elastoméricos.

Quando apenas os elastômeros reticuláveis por enxofre eram conhecidas o termo vulcanização era usado como sinônimo de reticulação. Com o aparecimento de outros compostos de alta massa molecular, que não reagem com o enxofre (e devem ser reticulados de outra forma), foi reconhecido que a vulcanização por enxofre é apenas um caso especial dentre os mecanismos de reticulação.

O tipo de vulcanização mais amplamente utilizado até hoje ainda é a vulcanização por enxofre. Entretanto, para que o enxofre possa ser utilizado um elastômero deve conter ligações duplas. Elastômeros de dienos tais como IR (Poliisopreno Sintético), BR (Polibutadieno), SBR (Borracha de Estireno-Butadieno), NBR (Borracha Nitrílica (Butadieno-Acrilonitrila)) preenchem este requisito. No capítulo 3 os diferentes tipos de elastômeros serão mostrados com maior profundidade.

Enxofre de grau apropriado para a vulcanização, deve ter uma pureza de 99,5% e também deve ser livre de ácidos, uma vez que estes interferem no processo de vulcanização. Para a vulcanização ser efetiva as partículas de enxofre devem ser bem distribuídas no composto elastomérico. Uma dispersão incompleta pode causar heterogeneidades no vulcanizado final, que podem atuar como iniciadores de falhas durante o uso do produto. A dispersão é facilitada se houver alta solubilidade do enxofre no elastômero. Uma vez que a solubilidade do enxofre é maior no NR e no SBR se comparada à solubilidade no BR e no NBR, é mais fácil de dispersar enxofre nos dois primeiros elastômeros.^{2,4}

O enxofre pode existir tanto em sua forma solúvel (forma de cristal rômico), como em forma insolúvel (amorfa) no composto. Em temperaturas abaixo de 120 °C, o enxofre insolúvel não dissolve em um elastômero de dieno, mas fica presente sob forma de partículas discretas, que não podem difundir através do composto. Embora o enxofre

solúvel seja fácil de ser disperso, o enxofre insolúvel é, às vezes, necessário para prevenir o afloramento do enxofre. No afloramento, o enxofre migra para a superfície do composto onde ele se cristaliza, quando o limite de solubilidade é excedido. Isto resulta no afloramento do enxofre, que pode reduzir a pegajosidade (“tack”) do elastômero. A pegajosidade é a habilidade de colar rapidamente sob condições de leve pressão de contato em um curto intervalo de tempo, ela é uma propriedade necessária se o composto elastomérico for prensado para fazer um compósito, como por exemplo na fabricação de um pneu. Uma alta pegajosidade evita o aparecimento de bolhas durante a prensagem e previne a movimentação das camadas de composto elastomérico durante as etapas seguintes de conformação. Portanto, para prevenir o afloramento, o enxofre insolúvel é utilizado. Deve ser notado, entretanto, que acima de 120 °C, o enxofre insolúvel transforma-se em enxofre solúvel. Desta forma, a temperatura durante a mistura deve ser mantida abaixo de 120°C para que o uso do enxofre insolúvel se justifique.^{2,4}

O grau de vulcanização pode ser medido através do número de ligações cruzadas no material, como será visto a seguir.

2.4 - Densidade de ligações cruzadas

O comportamento mecânico de um composto elastomérico depende fortemente da densidade de ligações cruzadas. Isto é mostrado esquematicamente na figura 2.3, onde temos várias propriedades físicas em função da densidade de ligações cruzadas. Módulo de elasticidade e dureza aumentam com a densidade de ligações cruzadas. Propriedades relacionadas à fratura, tais como rasgamento e resistência à tração, passam por um máximo e caem novamente quando as ligações cruzadas são aumentadas. Para entender este comportamento, devemos primeiro considerar a fratura de um elastômero não-reticulado, e então discutir as mudanças no mecanismo de fratura a medida em que as ligações cruzadas forem introduzidas.^{2,4}

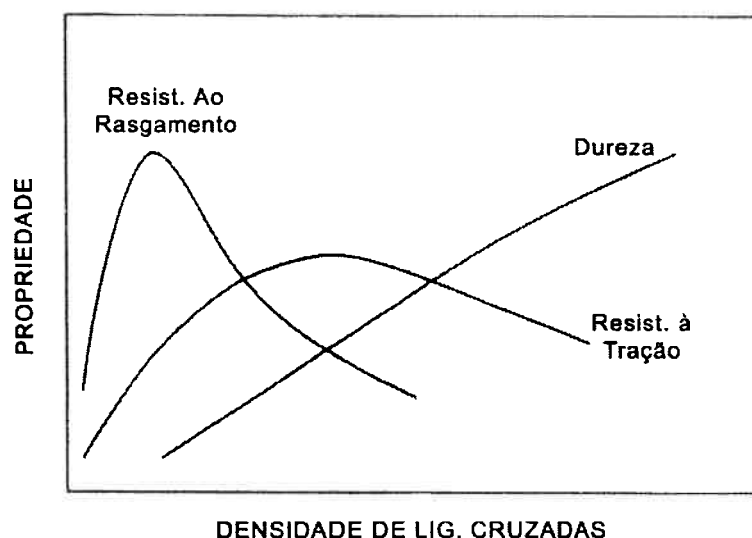


Figura 2.3 – Efeito da densidade de ligações cruzadas em algumas das propriedades mecânicas do elastômero.^{2,4}

Quando um elastômero não-reticulado é submetido à esforços de tensão, as cadeias deslizam uma sobre a outra e se desembaraçam. Com uma aplicação de tensão a taxas mais baixas, a fratura passa a ocorrer por escoamento viscoso sem a quebra de ligações químicas. O efeito das ligações cruzadas é aumentar a massa molecular criando moléculas ramificadas e uma distribuição molecular mais ampla. É mais difícil para estas moléculas ramificadas se desembaraçarem, portanto a resistência mecânica aumenta. Aumentando-se mais ainda a densidade de ligações cruzadas, chega-se ao ponto de gel, isto é, o ponto onde uma rede tridimensional (todas as moléculas do elastômero estão conectadas entre si) é formada. Algumas moléculas podem não estar conectadas à rede, mas este composto como um todo não mais se dissolverá em um solvente. Um gel não pode ser fraturado sem a quebra de ligações químicas. Então a resistência mecânica é ainda maior no ponto de gel, dado que as ligações químicas devem ser quebradas para a criação de superfície de fratura. Entretanto, a resistência não aumenta indefinidamente com o aumento de densidade de ligações cruzadas. Quando um elastômero é deformado por uma força externa, parte da energia aplicada é estocada elásticamente nas cadeias e fica disponível (será libertada durante o crescimento da trinca) como uma energia favorável para a fratura. O restante da energia é dissipado sob forma de calor através de movimentos

moleculares e desta maneira não fica disponível para ser usado na quebra das cadeias. Em níveis muito altos de reticulação, o movimento das cadeias torna-se restrito, e esta cadeia mais fechada e coesa é capaz de dissipar pouquíssima energia. Isto resulta em uma fratura frágil, relativamente fácil de ocorrer mesmo em baixos alongamentos. Os elastômeros têm uma faixa de densidades de ligações cruzadas ótima para o uso prático. O nível de reticulação deve ser alto o suficiente para prevenir a falha por escoamento viscoso, mas baixo o bastante para evitar a fratura frágil.^{2,4}

O nível e o tipo de ligação são importantes. Quando se cura com enxofre, o tipo de ligação cruzada depende do nível de enxofre, tipo de acelerador, taxa de acelerador/enxofre, e tempo de cura. Geralmente, uma alta taxa acelerador/enxofre e tempos de cura mais longos aumentam o número de ligações cruzadas monossulfídicas em detrimento das polissulfídicas. Vulcanizados contendo predominantemente ligações cruzadas monossulfídicas apresentam melhor estabilidade térmica, deformação permanente na compressão e resistência à reversão (“reversion resistance”) em comparação com os vulcanizados que contêm ligações polissulfídicas. Isto é atribuído à maior estabilidade das ligações C-S em relação às S-S. Por outro lado, compostos contendo uma grande proporção de ligações polissulfídicas possuem maior resistência à tração e resistência ao crescimento de trincas por fadiga se comparado a composições com ligações monossulfídicas. Pensa-se que isto ocorre pela habilidade das ligações polissulfídicas S-S quebrarem, aliviando localmente altas tensões que poderiam iniciar uma falha, e depois se reformarem em uma condição de menor tensão.^{2,4}

A densidade de ligações cruzadas é diretamente relacionada à dureza do elastômero, sendo esta última mais utilizada industrialmente. Portanto, a dureza é um bom indicador da vulcanização de um composto elastomérico. A seguir serão abordados tópicos como, tipo de elastômeros disponíveis comercialmente, sua formulação e seu processamento.

3 – Tipos de elastômeros

Neste capítulo serão citados os elastômeros-base mais conhecidos e utilizados industrialmente, e que são um ponto de partida para o desenvolvimento de compostos elastoméricos. A simbologia utilizada a seguir, segue a norma ASTM para nomenclatura de elastômeros. A norma utilizada para elastômeros sintéticos é a ASTM D-3418.

NR - Borracha Natural ou Poliisopreno Natural

É um material de baixo custo com excelentes propriedades físicas. É ideal para aplicações que necessitem de resistência à abrasão e resistência ao crescimento de trincas. Sua vulcanização é feita com enxofre.

Vantagens: Excelente resiliência, alta resistência à tração, alta resistência à abrasão e excelente adesão a tecidos e metais.^{3.1}

Desvantagens: Baixa resistência ao calor, ozônio, e luz solar. Baixa resistência a solventes de hidrocarboneto e óleos.^{3.1}

IR – Poliisopreno Sintético

Sua composição química é quase idêntica a da borracha natural. Embora as propriedades desses dois elastômeros sejam similares, o poliisopreno sintético tem uma ligeira superioridade na resistência a intempéries. Devido à uniformidade do processo de fabricação suas propriedades em geral são mais consistentes que as da borracha natural. Porém, em propriedades como resistência à tração, resistência ao rasgamento e deformação permanente na compressão a borracha natural é superior. Sua vulcanização é feita com enxofre.

Vantagens: Excelente resiliência, boa resistência à tração, alta resistência à abrasão e ao rasgamento, excelente adesão a tecidos e metais e ausência de odor.^{3.1}

Desvantagens: Baixa resistência ao calor, ozônio, e luz solar. Baixa resistência a solventes de hidrocarboneto e óleos.^{3.1}

SBR - Borracha de Estireno-Butadieno

O SBR é um copolímero composto de 23% de estireno e de 77% de butadieno. É bastante parecido com a borracha natural na maioria de suas propriedades e é o elastômero de mais baixo custo e maior consumo atualmente. Ele substitui a borracha natural em boa parte de suas aplicações. O SBR é um elastômero de alta histerese, aumentando-se o teor de estireno para até 50%, verifica-se um aumento da dureza e da resistência a abrasão do composto elastomérico. Sua vulcanização é feita com enxofre.^{3.2}

Vantagens: Excelente resistência ao impacto, alta resiliência, resistência à tração, resistência à abrasão e flexibilidade em baixas temperaturas.^{3.1}

Desvantagens: Baixa resistência ao calor, ozônio, e luz solar. Baixa resistência a solventes de hidrocarboneto e óleos.^{3.1}

IIR – Borracha Butílica

Ao contrario da maioria dos outros elastômeros, este elastômero possui boa resistência ao ozônio e a materiais corrosivos como por exemplo cetonas e ácidos minerais. Possui média facilidade de processamento, pois o seu baixo nível de insaturação, torna difícil a quebra do material durante a etapa de mistura. Além disso ele é muito passível de contaminações durante o processo. Propriedades como fluência e deformação permanente na compressão deixam muito a desejar. Sua vulcanização é feita com enxofre.

Vantagens: Excelente impermeabilidade a gases e vapor, boa resistência ao calor, oxigênio, ozônio e à luz solar, excelente resistência a álcalis e solventes oxigenados, boa resistência ao rasgamento a quente, boa resistência à água e vapor.^{3.1}

Desvantagens: Alta deformação permanente na compressão, pouca resistência a óleo, gasolina e solventes de hidrocarbonetos, média processabilidade, baixa resiliência.^{3.1}

BR – Polibutadieno

Tem a menor temperatura de transição vítrea dentre todos os elastômeros mais usados, oferecendo bom desempenho em temperaturas de até -62°C . Devido a sua baixa recuperação elástica no estado não vulcanizado, o butadieno é difícil de processar e é muito usado em blendas com outros elastômeros.

Vantagens: Excelente resiliência, flexibilidade em baixas temperaturas, boa resistência à abrasão e resistência ao crescimento de trincas.^{3.1}

Desvantagens: Baixa processabilidade, baixa resistência a óleos, gasolina e solventes de hidrocarbonetos, baixíssima resistência ao calor e ao ozônio.^{3.1}

EPDM – Etileno-Propileno-Dieno

O copolímero etileno-propileno é saturado, apresentando assim boa resistência a intempéries e à oxidação. A presença do dieno visa facilitar o processo de vulcanização, através do aumento da insaturação total do composto. Seus agentes de vulcanização são os peróxidos ou o enxofre.

Vantagens: Excelente resistência ao calor, ozônio e à luz solar, boa flexibilidade em baixas temperaturas, boa resistência a álcalis, ácidos e solventes oxigenados, boa resistência à água e vapor, excelente estabilidade de cor.^{3.1}

Desvantagens: Baixa resistência a óleos, gasolina e solventes de hidrocarbonetos e baixa adesão a tecidos e metais.^{3.1}

CR – Policloropreno

É mais conhecido pelo seu nome comercial, neoprene. O cloro presente neste composto traz algumas propriedades desejáveis, como resistência às intempéries e ao calor e boa adesão ao substrato e torna o composto não-inflamável. Por ter um bom equilíbrio de propriedades, é considerado um elastômero versátil com poucas limitações de uso. Seu agente de vulcanização é o óxido de Zn ou Mg.^{3.3}

Vantagens: Boa resistência à chama, resistência moderada a óleos e gasolina, excelente adesão a tecidos e metais, boa resistência a intempéries, ozônio e ao

envelhecimento natural, boa resistência à abrasão e trinca por flexão, resistência muito boa a álcalis e ácidos.^{3,1}

Desvantagens: Baixa resistência a solventes aromáticos e oxigenados, flexibilidade limitada em baixas temperaturas.^{3,1}

NBR – Borracha Nitrílica (Butadieno-Acrilonitrila)

A borracha nitrílica e o policloropreno são os elastômeros resistentes a óleos mais consumidos atualmente. A borracha nitrílica é superior ao policloropreno na resistência a óleos, gasolina e solventes de hidrocarbonetos, embora seja pior que o policloropreno em propriedades como resistência a intempéries, ozônio e à luz solar.

As propriedades da borracha nitrílica variam bastante com as proporções de butadieno e acrilonitrila, quando aumentamos o teor de acrilonitrila a resistência a óleos e à abrasão é aumentada. Quando misturada ao PVC em uma blenda, a sua resistência a intempéries, ozônio e à luz solar é aumentada, sem sacrificar a resistência a óleos.

O NBR pode ser hidrogenado, formando o H-NBR, que elimina sua insaturação, aumentando assim sua resistência à oxidação, principalmente em elevadas temperaturas. Seu agente de vulcanização é o enxofre.

Vantagens: Excelente resistência a óleos e gasolina, boa resistência a produtos baseados em petróleo, ampla faixa de temperatura de serviço (18,4°C até 148,8°C), boa resistência a solventes de hidrocarbonetos e boa resistência a álcalis e ácidos.^{3,1}

Desvantagens: Baixa resistência ao ozônio, à luz solar e ao envelhecimento natural, baixa resistência a solventes oxigenados.^{3,1}

MQ – Borracha de Silicone

Este é um elastômero que não possui carbono em sua cadeia principal, mas sim siloxanos. A principal característica deste composto é a capacidade de manter suas propriedades em temperaturas extremas. É um composto de baixa resistência mecânica e elevado custo, portanto só é utilizado em aplicações onde se faz necessário o uso em temperaturas muito altas ou muito baixas.

Vantagens: Excelente resistência a altas temperaturas, excelente flexibilidade em baixas temperaturas, baixa deformação permanente na compressão, boa resistência a intempéries, ozônio, luz solar e oxidação, boa estabilidade de cor.^{3.1}

Desvantagens: baixa resistência a abrasão, rasgamento e crescimento de trinca, baixa resistência à tração, baixa resistência a óleos, gasolina, solventes, ácidos e álcalis.^{3.1}

FKM – Borracha Fluorocarbonada (Copolímero de Fluoreto de Vinilideno-Hexafluorpropileno)

O FKM é um elastômero de custo bastante elevado com uma boa resistência a óleos, combustíveis ácidos e solventes em altas e baixas temperaturas. Por seu preço elevado ele só é utilizado em situações de condição de operação extrema. É vulcanizado por peróxidos.

Vantagens: Excelente resistência em temperaturas elevadas, a óleos, gasolina e solventes de hidrocarbonetos, boa retardação de chama, boa impermeabilidade a gases e vapor e boa resistência a intempéries, ozônio, oxigênio e à luz solar.^{3.1}

Desvantagens: Baixa resistência ao rasgamento, baixíssima resistência a solventes oxigenados, adesão regular a tecidos e metais.^{3.1}

PU – Poliuretano

O uretano destaca-se por sua combinação de dureza e elasticidade, além de suas excelentes resistência ao rasgamento e à abrasão. Pode ser baseado em éster ou éter, sendo o PU baseado em éster superior em resistência à abrasão e calor e o PU Baseado em éter superior em flexibilidade em baixas temperaturas.

Vantagens: Excelente resistência à abrasão e ao rasgamento, alta resistência à tração com alta elongação, excelente resistência a intempéries, ozônio e à luz solar, boa resistência a gasolina e óleos, excelente adesão a metais e tecidos.^{3.1}

Desvantagens: baixa resistência a álcalis, ácidos e solventes oxigenados, baixa resistência à água quente.^{3.1}

4 – Formulação e Processamento: Influência dos aditivos

4.1 – Formulação

Para que um composto elastomérico tenha aplicações práticas é necessário que ele possua características desejáveis como resistência mecânica, resistência química, processabilidade, baixo custo entre outras. Isto é só conseguido através da composição do elastômero-base com certos aditivos.

“Uma formulação de um composto elastomérico possui tipicamente dez ou mais componentes/ingredientes, cada qual tendo sua função específica sobre a propriedade e o custo.”^{4.1}

Cada um dos seguintes aditivos atua em alguma propriedade diferente do elastômero:

1. Agentes Reticulantes
2. Aceleradores de vulcanização
3. Ativadores e retardantes
4. Antidegradantes
5. Auxiliares de processamento
6. Cargas
7. Agentes de extensão
8. Agentes de pegajosidade (“tack”)
9. Pigmentos
10. Agentes especiais

1 – Agentes Reticulantes

Um dos componentes mais importantes em um composto elastomérico depois do próprio elastômero é o agente reticulante. Como discutido anteriormente, o mais utilizado é o enxofre, mas também podem ser utilizados outros, como por exemplo os peróxidos, um dos mais usados é o peróxido de dicumila. A cura por peróxido ocorre pelo mecanismo de formação de radicais livres (mecanismo de início, propagação e término do H*) que efetuam a ligação carbono-carbono na cadeia, formando vulcanizados de maior estabilidade térmica quando comparados a vulcanizados com enxofre.

2- Aceleradores de vulcanização

A vulcanização feita somente com enxofre é bastante ineficiente e requer tempos de cura de muitas horas. Para cada ligação cruzada, de 40 a 55 átomos de enxofre são combinados com o elastômero. Muito do enxofre não está envolvido nas ligações cruzadas. A rede ainda é instável e tem pouca resistência ao envelhecimento.

Para aumentar a taxa e a eficiência da vulcanização por enxofre, são adicionados aceleradores. Eles são bases orgânicas e podem ser divididas em cinco grandes categorias:

- Guandinas
- Tiazóis
- Ditiocarbamatos
- Xantenos
- Tiuramas

Destes, os aceleradores baseados nas guandinas, como a difenil-guandina (DPG), produz a menor taxa de vulcanização bem como um início de vulcanização relativamente lento. Guandinas raramente são usadas sozinhas para acelerar a vulcanização, elas são na maioria das vezes combinadas com outros tipos de aceleradores. Os aceleradores que aumentam a taxa de cura são em sua maioria os xantenos. Estes ultra-aceleradores causam reticulação tão rápida que raramente são utilizados em compostos elastoméricos sólidos, uma vez que a cura seria iniciada apenas pelo calor gerado durante a sua mistura ao elastômero. Os xantenos são utilizados principalmente para reticular espumas de látex.

Os aceleradores mais amplamente utilizados são os tiazóis, uma subcategoria das sulfenamidas de ação retardada. Compostos contendo sulfenamidas podem ser cisalhados por bastante tempo sem vulcanização prematura. Esta característica é particularmente importante na indústria de pneus, onde um composto pode ser repetidamente moído, e então calandrado ou extrudado antes de ser conformado como um pneu.

Tiuramas e ditiocarbamatos são considerados ultra-aceleradores, embora eles não sejam tão ativos quanto os xantenos. Deve-se tomar cuidado com a temperatura de estocagem durante o processamento, por causa do pequeno tempo de “scorch”

(vulcanização precoce) ao usar estes aceleradores. Alguns compostos com ultra-aceleradores começarão a curar em um dia, mesmo à temperatura ambiente, portanto eles devem ser processados logo após a sua mixagem. Quando são utilizados ultra-aceleradores a reticulação é bastante eficiente, e especialmente quando a razão entre acelerador e enxofre é alta, necessitando de um nível muito baixo de enxofre. Frequentemente uma combinação de aceleradores é usada para obter elevada resistência ao “scorch” e taxa de cura. Geralmente, se dois aceleradores do mesmo tipo são combinados, então as características são aproximadamente a média da contribuição de cada acelerador. Entretanto, não há regra geral quando combinamos aceleradores de tipos diferentes. O tipo de acelerador é mais importante que seu nível no controle do “scorch”. Embora um aumento no nível do acelerador aumente o grau de reticulação, é notado apenas um pequeno efeito da concentração do acelerador em relação ao “scorch”.

Vulcanização por enxofre acelerada é mais eficiente quando os ativadores óxido de zinco e ácido esteárico são adicionados. Pensa-se que eles se combinam, criando íons solúveis de zinco que ativam as reações intermediárias envolvidas na formação das ligações cruzadas.

3 - Ativadores e Retardantes de vulcanização

Com aceleradores de vulcanização orgânicos é necessário usar ativadores para que eles atinjam todo o seu potencial. O mais importante destes aditivos é o ZnO. O sistema elastômero-enxofre-acelerador-ZnO pode ser mais ativado ainda com a adição de compostos como o estearato de zinco. Os ativadores em geral tendem a melhorar a resistência mecânica dos vulcanizados e diminuem o tempo de vulcanização.

Os retardantes servem para dar mais segurança ao processamento do material elastomérico, seu principal uso é evitar o “scorch” da massa elastomérica. Os principais agentes retardantes são: anidrido ftálico, o ácido salicílico e o ácido benzóico, que agem na cinética da reação de cura, e o ciclohexil-tioftalamida-CTP que age somente sobre controlando o “scorch”.

4 – Antidegradantes

Estes aditivos são adicionados aos elastômeros base para prevenir degradações que geralmente ocorrem em um longo período de tempo sem a ação de produtos químicos

que possam acelerar o processo. Esta deterioração é iniciada através da presença de oxigênio, ozônio, calor, luz ultravioleta, catálise metálica (cobre, cobalto e manganês) ou ainda, flexão mecânica, que conduzem à cisão das cadeias, ou quebra do encadeamento.^{4,2} O composto elastomérico, principalmente o não curado, está especialmente sujeito a este tipo de ataque, pois os grupos insaturados nos dienos possibilitam a vulcanização, mas também exibem sensibilidade ao oxigênio e ao ozônio. Elastômeros mais moles, como as borrachas de dieno, mesmo depois de vulcanizadas permanecem sensíveis ao ozônio e ao oxigênio, pois para que elas sejam moles é necessário deixar algumas ligações insaturadas no elastômero.

Estes aditivos são necessários para que seja mantida a integridade de todas as propriedades do composto durante sua vida útil. Eles atuam nas reações que geram a degradação do elastômero, são usados principalmente fenóis, aminas e fosfitos. “O mecanismo de deterioração está associado à formação, em cadeia, autocatalítica, de radicais livres (remoção de hidrogênio da cadeia).”^{4,2}

5 - Auxiliares de processamento

Estes aditivos são adicionados ao composto elastomérico para facilitarem as operações de processamento, tais como: mistura, calandragem, extrusão e moldagem. Eles auxiliam o processamento, diminuindo o dispêndio de energia principalmente pelo atrito, pois agem na viscosidade do material, tornando mais fácil seu manuseio. Os principais auxiliares de processamento são os plastificantes e os peptizantes. Os peptizantes reduzem a massa molecular do elastômero, portanto devem ter seu uso reduzido. Os plastificantes mais usados são os óleos aromáticos ou parafínicos.

6 – Cargas

As cargas são adicionadas ao composto principalmente para melhorar suas propriedades físicas em geral e para reduzir custos de produção. As cargas de reforço tendem a melhorar a dureza, o módulo, a resistência à abrasão e ao rasgamento.

As cargas devem ter uma alta superfície específica para que possam interagir melhor com as cadeias elastoméricas, aproximando-as. É através deste mecanismo de aproximação das cadeias, pelas forças de Van der Waals, que a carga de reforço atua. Quanto mais reativa for a carga, e quanto maior for sua superfície específica maior será o

seu grau de reforço. Mas devemos ficar atentos a um problema de processabilidade, pois quanto menor o tamanho das partículas mais difícil é para dispersá-las de modo eficiente no composto elastomérico, aumentando assim a energia gasta no processamento.

A carga mais comum para uso em elastômeros é uma carga escura chamada negro-de-fumo, que apresenta-se na forma de partículas de grafita quase esféricas. Esta carga é utilizada em tamanhos de partícula de 10 até 500nm dependendo da aplicação. Partículas mais finas de negro-de-fumo aumentam a resistência do composto, enquanto que partículas maiores aumentam a resistência ao “scorch”. Partículas aglomeradas tendem a diminuir a resistência ao “scorch”.

Além da superfície específica da carga de reforço, um outro fator importante é a estrutura dos aglomerados de partículas. Esta estrutura refere-se à irregularidade na forma das partículas de reforço determinada pela extensão de partículas primárias aglomeradas, uma carga com estrutura alta é uma carga que forma grandes aglomerados com um grande volume de vazios, nesse volume de vazios entra a molécula do elastômero que é envolvida pelo aglomerado, chamamos isso de oclusão do elastômero no negro-de-fumo.

A magnitude das forças de atração entre as partículas da carga é de grande importância para o processo de reforço, uma vez que estas forças deverão ser superadas durante a deformação do elastômero reforçado com a carga.^{4,3}

O tamanho da partícula afeta diretamente as propriedades de resistência à abrasão, de geração de calor, de resiliência, de resistência ao rasgo e de limite de resistência. Já a estrutura das partículas afeta a dureza e o inchamento na saída da matriz da extrusora.

As cargas brancas compreendem principalmente:

- Caulim – Carga semi-reforçante, usada para reduzir a histerese do composto e também o tempo de cura.
- Carbonato de Cálcio – Carga Extensora. Usada para reduzir custos, aumentando o volume final do produto.
- Sílica Precipitada – Carga reforçante, principalmente quanto ao limite de rasgamento e à abrasão.
- Oxido de titânio – Carga e pigmento.

Enfim, a seleção das cargas ideais para um composto elastomérico depende não somente das propriedades físicas que se deseja alcançar, mas também das características do processamento, do custo e também do desempenho projetado para o produto.

7 - Agentes de Extensão

Os agentes de extensão são usados basicamente para reduzir custos. Geralmente seu uso resulta em uma redução das propriedades físicas, o que acaba por limitar a quantidade de agentes de extensão a ser usada. A adição de óleo permite o uso de elastômeros de peso molecular tão elevados e com tanta carga que sem a adição de óleo isto eles seriam impraticáveis.

8 – Agentes de Pegajosidade (“tack”)

A pegajosidade é a habilidade de colar rapidamente sob condições de leve pressão de contato em um curto intervalo de tempo. Estes agentes são usados para aumentar a pegajosidade do composto elastomérico e prevenir a degradação da mesma. Os mais usados são as resinas e parafinas naturais, derivados do coque de petróleo (cumarona), óleos alifáticos leves e resinas fenólicas (fenol-formaldeído).

9 - Pigmentos

Os pigmentos são utilizados em compostos elastoméricos onde não é usado o negro-de-fumo. Podem ser inorgânicos ou orgânicos. Os inorgânicos são geralmente

óxidos metálicos como por exemplo óxido de ferro, cromo e titânio. Os orgânicos são de maior custo mas proporcionam maior brilho e variedade de tons.

10 - Agentes Especiais

Os agentes especiais conferem características únicas ao elastômero de acordo com sua aplicação. Para uma aplicação em que o elastômero pode estar sujeito à chama, utiliza-se um aditivo anti-chama. Da mesma forma existem aditivos que tornam o aroma do produto final mais agradável, outros que são antimicrobiais, por exemplo para luvas e botas, entre outros.

Abaixo temos um exemplo de formulação de um composto baseado na borracha natural (NR):

Tabela 1 - Formulação de um composto elastomérico^{2,4}

Componente	Quantidade (PHR)
Borracha Natural	100
Auxiliar de processo	2
Ácido Esteárico	2
Óxido De Zinco	5
Antioxidante (Fenilamina)	2
Enxofre	2,75
Acelerador - Benzotiazil Dissulfeto	1
Acelerador – Tetrametil Tiurama Dissulfeto	0,1
Negro De fumo	25
	139,85

Deve-se notar que a quantidade dos ingredientes do composto são dados em PHR (Parts per hundred of rubber) que significa literalmente “partes por cem de borracha”, isto é, para cada 100 unidades de massa de borracha natural do exemplo, deve-se utilizar o número dado para cada ingrediente na tabela na mesma unidade de massa do elastômero.

4.2 – Processamento

Deve-se prestar bastante atenção nas temperaturas durante todo o processo, o principal problema que pode ocorrer é o “scorch” ou vulcanização prematura do composto. A cinética da reação de vulcanização de um composto elastomérico é favorecida pelo aumento da temperatura, portanto qualquer etapa do processo que possa submeter o composto ao calor excessivo, deve ser rigorosamente controlado.

Durante a fase de mistura deve-se ficar atento a pontos quentes dentro do misturador que podem disparar o processo de vulcanização em momento inadequado. Estes pontos quentes podem ser amplificados pela própria histerese (geração de calor) do composto elastomérico (como veremos nos capítulos seguintes) no misturador, portanto um controle da velocidade de mistura e do escoamento de calor no misturador é fundamental nesta etapa.

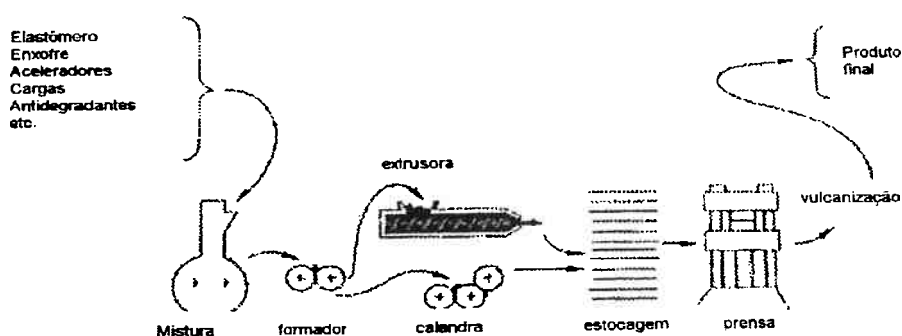


Figura 4.1 - Desenho esquemático representando o processamento de um composto elastomérico^{2,5}

O processamento de um material elastomérico segue os seguintes passos, em geral:

- (a) Mastigação, onde o elastômero tem suas cadeias rompidas para tornar o elastômero receptivo a cargas e aditivos;

- (b) Mistura, onde são adicionados os aditivos para que sejam incorporados à massa elastomérica. O agente de vulcanização (reticulante) é adicionado por último como forma de prevenir o “scorch”;
- (c) Formação, onde a massa elastomérica é remisturada, para uma distribuição uniforme dos aditivos;
- (d) Extrusão, estágio intermediário usado para transformar o elastômero em pelotas (pellets) para facilitar o transporte e posterior conformação;
- (e) Calandragem, estágio intermediário utilizado para transformar o elastômero em blocos para posterior conformação, dependendo do processo;
- (f) Estocagem, esta parte do processo deve ser bem cuidada uma vez que a vulcanização ocorre à temperatura ambiente apesar de ser de forma bastante lenta;
- (g) Conformação, geralmente feita por prensagem como mostra a figura 4.1;
- (h) Vulcanização, o processo mais comumente utilizado é o de vapor saturado, onde a peça é colocada em uma câmara fechada preenchida com vapor d'água para aumentar a pressão e também fornecer calor uniformemente à peça.^{4.4}

5 – Propriedades dinâmicas dos elastômeros

Um sólido elástico linear obedece a lei de Hooke, onde a tensão é proporcional à deformação. Um líquido viscoso obedece a lei de Newton, onde a tensão é proporcional à taxa de mudança de deformação com o tempo. Muitos materiais, como os elastômeros têm propriedades intermediárias entre estes dois casos. O comportamento destes materiais, que não agem como sólidos ou líquidos ideais, é chamado de viscoelástico. Um sólido hookeano pode ser ilustrado por uma mola e a lei de Hooke pode ser escrita na forma^{5.2}:

$$F = k.x \quad \text{Eq. 5.1}$$

Onde F é a força x é a deformação e k é a constante da mola. A lei da viscosidade de Newton pode ser escrita na seguinte forma:

$$F = c.\left(\frac{dx}{dt}\right) \quad \text{Eq. 5.2}$$

Onde c é o coeficiente de amortecimento viscoso. O comportamento newtoniano viscoso é usualmente ilustrado por um elemento viscoso chamado de amortecedor. As leis acima podem ser escritas de forma alternativa, como:

$$\sigma = E.\varepsilon \quad \text{Eq. 5.3}$$

$$\sigma = \eta_e.\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right) \quad \text{Eq. 5.4}$$

Onde σ é a tensão, ε é a deformação, E é o módulo de elasticidade e η_e é o coeficiente de da viscosidade newtoniana na tensão. Para um fluido incompressível, a viscosidade extensional (“tensile viscosity”) η_e é três vezes o valor da viscosidade de cisalhamento η . Os resultados obtidos por extensão podem ser convertidos para

cisalhamento. Da teoria de elasticidade de corpos isotrópicos $E = 2(1+\nu)G$, onde ν é o coeficiente de Poisson e G é o módulo de cisalhamento. Para o caso especial de materiais que podem ser comprimidos a volume constante, como os elastômeros, temos $\nu \sim 0,4999$ resultando em $E = 2(1 + 0,4999)G$ e finalmente em $E \sim 3G$.^{5.1}

Tradicionalmente o comportamento viscoelástico pode ser descrito através dos modelos de Maxwell e Voigt (figuras 5.1 e 5.2).

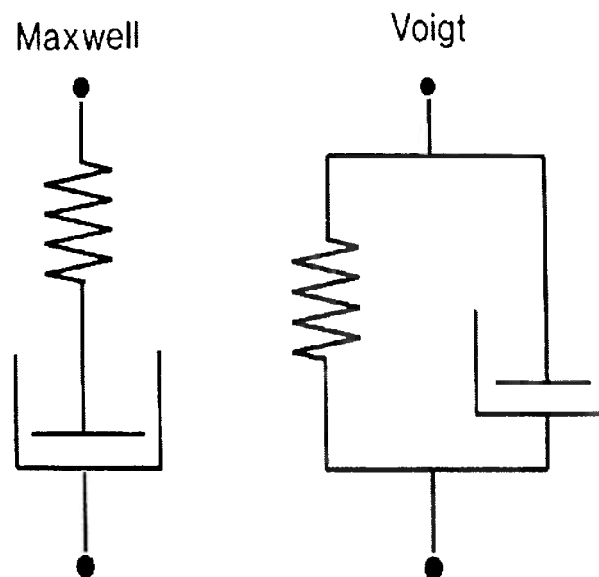


Figura 5.1 – Modelos de Voigt e Maxwell para materiais viscoelásticos^{5.2}

A maioria dos materiais exibe um comportamento mais complexo que o dos dois modelos simples, por isso é necessário usar modelos generalizados para descrever quantitativamente o comportamento viscoelástico de um material. Ambos os modelos são equivalentes e, em teoria, qualquer um deles pode ser usado para descrever comportamentos viscoelásticos lineares (viscoelasticidade linear significa que o princípio da superposição de Boltzmann se aplica, isto é, deformação total causada pela soma de um certo número de tensões é igual à soma de todas as deformações causadas por cada tensão separadamente). Na prática, é mais conveniente descrever experiências de relaxamento de tensão pelo modelo de Maxwell e fluência pelo modelo de Voigt. Em experiências de propriedades dinâmicas, os dois modelos podem ser utilizados porém o mais comumente

utilizado é o modelo de Voigt. Os modelos mecânicos e as equações reológicas a seguir são formulados em relação a deformações extensionais, mas existem relações análogas para a deformação em cisalhamento.^{5.2}

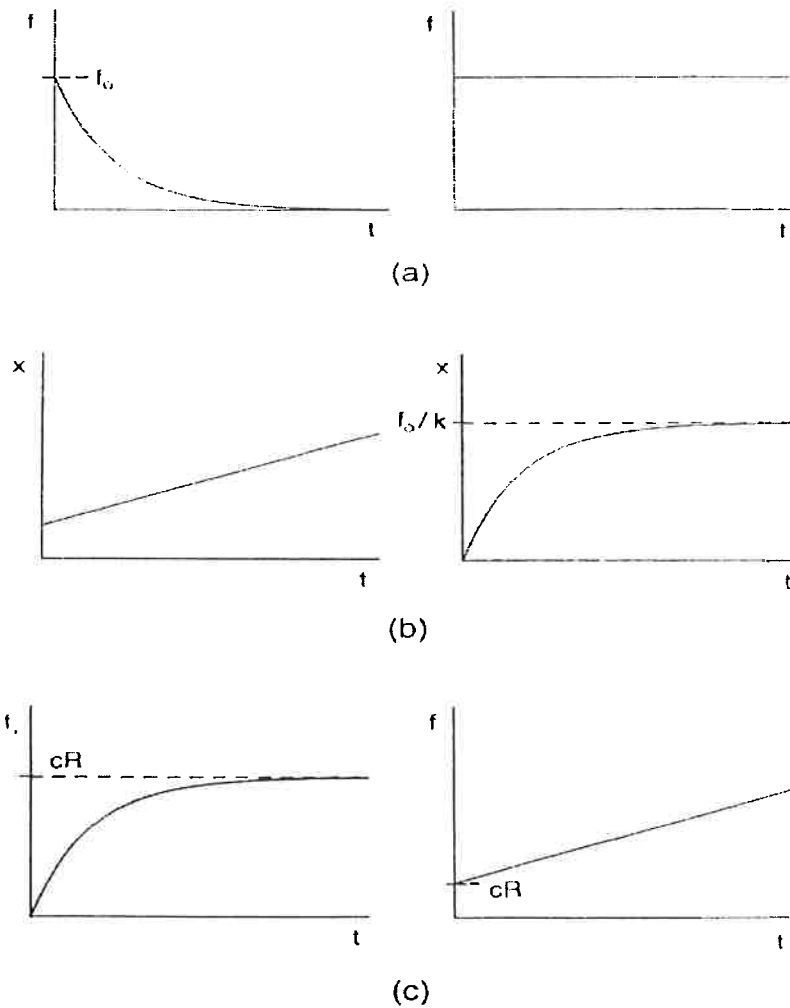


Figura 5.2 – Comportamento dos elementos de Maxwell e Voigt; (a) relaxamento de tensão, (b) fluência e (c) força requerida para manter uma taxa constante de deformação R .^{5.2}

O termo propriedade dinâmica de um composto elastomérico refere-se ao comportamento destes materiais quando submetidos a tensões ou deformações que mudam com o tempo. Por exemplo, em ensaios de fluência mede-se o aumento de deformação com

o tempo, com a tensão sendo mantida constante, enquanto que em ensaios de relaxamento de tensão mede-se o decréscimo de tensão com o tempo sob condição de tensão constante. No presente trabalho discutiremos apenas os casos de variações senoidais de tensão ou deformação.^{5.2}

Um ensaio dinâmico oscilatório difere do ensaio de fluência e do ensaio de relaxamento de tensão em dois aspectos, a escala de tempo é determinada pelo inverso da frequência da deformação senoidal e tensão e deformação não estão em fase. Esta defasagem depende da viscosidade dinâmica.^{5.2}

A figura 5.3 ilustra o conceito de ângulo de fase. Para uma mola perfeita tensão e deformação estão em fase, para um amortecedor a deformação é atrasada de $\pi/2$ radianos, portanto para um sólido viscoelástico o ângulo de fase será intermediário entre 0 e $\pi/2$.^{5.2}

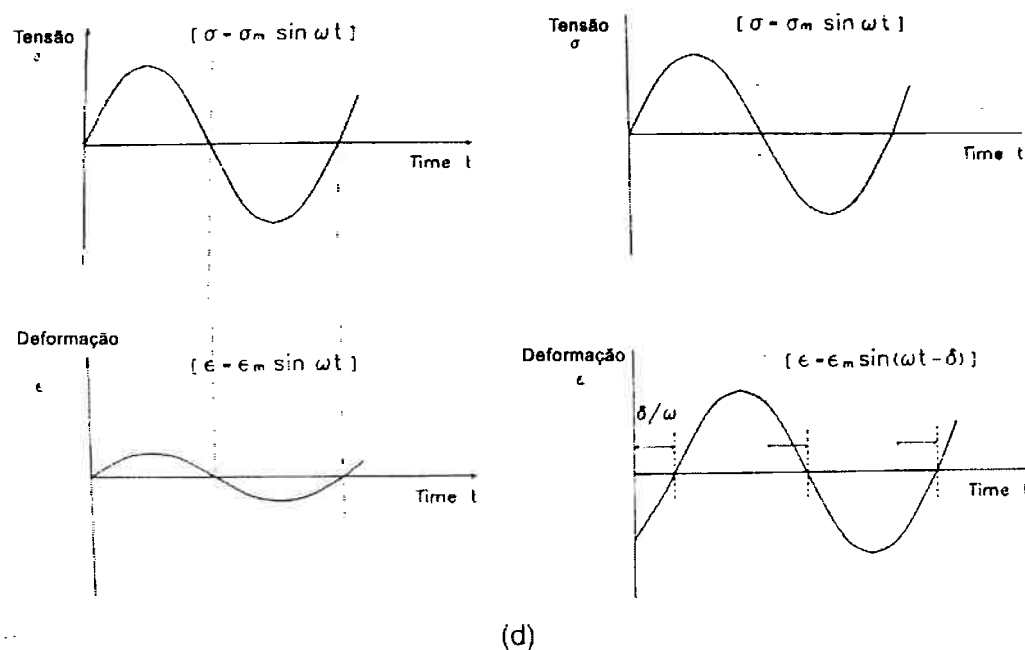


Figura 5.3 - Relação Tensão X Tempo e Deformação x Tempo para um material perfeitamente elástico (esquerda) e para um material viscoelástico (direita)^{5.2}

Podemos traçar um paralelo entre a teoria de propriedades dinâmicas e a de corrente elétrica alternada. Em um circuito, podemos ter corrente e tensão fora de fase e a perda elétrica é dada em termos da tangente. De modo similar, $\tan \delta$ determinará as perdas mecânicas.^{5.2}

O valor δ é definido como a defasagem entre tensão e deformação no corpo submetido a variações cíclicas de tensão, portanto usa-se o parâmetro $\tan \delta$ para se medir a perda mecânica, como será visto a seguir.

5.1 – Viscoelasticidade

Quando o módulo de perda é alto, como por exemplo na região de transição vítrea, os polímeros tornam-se capazes de amortecer ruídos e vibrações que são nada menos que uma forma particular de movimento dinâmico-mecânico. Se uma tensão aplicada varia com o tempo de uma forma senoidal, esta tensão senoidal pode ser escrita como:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t) \quad \text{Eq. 5.5}$$

Onde, ω = frequência angular ($2\pi \times$ frequência)

Para sólidos hookeanos, sem energia dissipada a deformação é dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t) \quad \text{Eq. 5.6}$$

Para materiais reais a tensão e a deformação não estão em fase, a deformação fica defasada em relação à deformação pelo ângulo de fase δ .^{5.3} A relação entre estes parâmetros está ilustrada na figura 5.4.

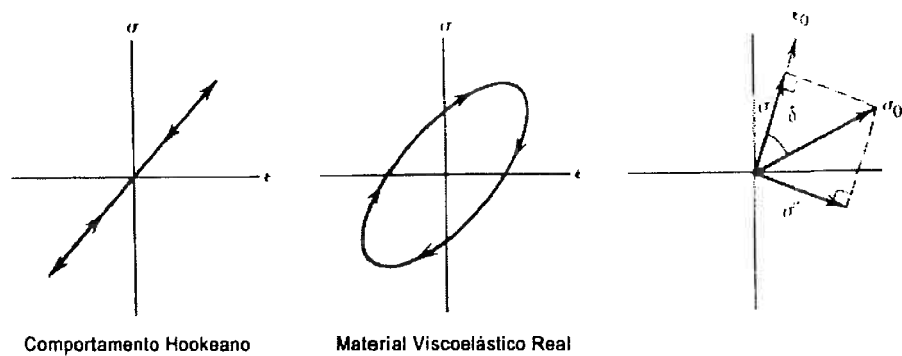


Figura 5.4 – Ilustração das relações dinâmicas entre tensão e deformação.^{5.3}

As relações entre os componentes em fase e fora de fase da tensão (σ' e σ'') são dadas por:

$$\sigma' = \sigma_0 \cdot \cos \delta \quad \text{Eq. 5.7}$$

$$\sigma'' = \sigma_0 \cdot \sin \delta \quad \text{Eq. 5.8}$$

O módulo dinâmico pode ser escrito na forma:

$$E' = \frac{\sigma'}{\epsilon_0} = E^* \cdot \cos \delta \quad \text{Eq. 5.9}$$

$$E'' = \frac{\sigma''}{\epsilon_0} = E^* \cdot \sin \delta \quad \text{Eq. 5.10}$$

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} = (E'^2 + E''^2)^{1/2} \quad \text{Eq. 5.11}$$

Em notação de números complexos:

$$E^* = E' + iE'' \quad \text{Eq. 5.12}$$

Onde:

$$E'' / E' = \tan \delta \quad \text{Eq. 5.13}$$

O decréscimo logarítmico (medida relacionada com o amortecimento do material), Δ , pode ser definido como o logaritmo natural da taxa de amplitude entre vibrações sucessivas. A quantidade $\tan \delta$ é relacionada com o decréscimo logarítmico^{5.3}:

$$\Delta \cong \pi \cdot \tan \delta \quad \text{Eq. 5.14}$$

$$\Delta \cong \frac{\pi \cdot E''}{E'} \quad \text{Eq. 5.15}$$

Através do resultado obtido em um ensaio dinâmico utilizando o oscilógrafo de Yertzeley (ASTM D-945) percebe-se mais claramente o decréscimo logarítmico do amortecimento do composto elastomérico. Com este equipamento o módulo dinâmico efetivo é calculado a partir da fórmula para o movimento harmônico simples de uma oscilação livre amortecida^{5.5}.

A energia térmica por unidade de volume por ciclo é:

$$H = \pi \cdot E'' \cdot \varepsilon_0^2 \quad \text{Eq. 5.16}$$

Onde, ε_0 é a amplitude máxima e a lei de Hooke é válida. Ambas, a tangente de perda e o decréscimo logarítmico são proporcionais à taxa de energia dissipada por ciclo sobre a máxima energia potencial estocada durante um ciclo.^{5.3}

Estes termos de perda são máximos na região próxima da temperatura de transição vítrea. Este fenômeno é bastante usado em engenharia para a construção de objetos sujeitos

a ruído e vibração. Protegidas por polímeros que possuem alto coeficiente de amortecimento, portas de automóveis fecham mais silenciosamente, motores geram menos ruído e o dano mecânico causado por vibração em pontes é drasticamente reduzido.^{5.3}

Devemos mencionar que a temperatura de transição vítrea pode ser ampliada ou deslocada através dos meios: físicos e químicos. Estes incluem o uso de plastificantes, cargas, fibras ou pela formação de uma rede interpenetrante de polímeros.

Pneus devem ser feitos de compostos elastoméricos com baixo coeficiente de amortecimento, do contrário eles podem sobreaquecer e estourar em serviço.

5.2– Efeitos de Temperatura e Frequência

A principal causa da resposta atrasada em elastômeros é a viscosidade interna entre as cadeias moleculares. Esta propriedade é fortemente afetada pela temperatura, como o esperado. Ela depende primariamente de uma taxa ϕ , que é uma taxa que representa a mudança de pequenos segmentos das moléculas para novas posições como resultado de um movimento browniano aleatório. O valor de ϕ aumenta fortemente com a temperatura, como consequência temos uma diminuição da viscosidade. A viscosidade interna e a dissipação de energia ficam mais reduzidas em altas temperaturas.^{5.2}

A formula abaixo relaciona ϕ com T :

$$\ln \left[\frac{\phi(T)}{\phi(T_g)} \right] = \frac{A(T - T_g)}{B + T - T_g} \quad \text{Eq. 5.17}$$

Onde A e B são constantes, tendo aproximadamente o mesmo valor, 40°C e 50°C, para uma grande faixa de elastômeros e T_g é a temperatura de transição vítrea. Em diversas aplicações dinâmicas, o movimento molecular é requerido a frequências mais altas que $1/10 \text{ s}^{-1}$. Por exemplo, para absorção de impacto, precisa-se de uma resposta em relação ao impacto da ordem de 1 ms, porém esta resposta só pode ser alcançada quando o valor de ϕ

alcança 1000 saltos (cada salto representa uma mudança de posição de um segmento da molécula para um novo local), o que ocorre a uma temperatura de aproximadamente 16°C mais alta que a T_g .^{5,2}

Por outro lado para movimentos suficientemente lentos, ocorrendo por algumas horas ou dias, um material conseguiria responder mesmo a temperaturas significativamente abaixo da T_g .^{5,2}

A equação acima pode ser usada de forma mais genérica para relacionar os comportamentos dinâmicos de uma temperatura a outra. Por exemplo, o módulo dinâmico E' e o fator de perda $\tan \delta$ são dependentes da frequência de vibração, como é mostrado esquematicamente na figura 5.5. Ao passo que a frequência imposta é aumentada, para aproximar-se da frequência do movimento browniano, o módulo dinâmico aumenta, alcançando finalmente um alto valor, característico de sólidos vítreos. Ao mesmo tempo o fator de dissipação aumenta no início, refletindo uma maior resistência ao movimento molecular em altas taxas, e então cai quando a frequência imposta excede a taxa natural de resposta e a amplitude de movimento diminui. Em frequências suficientemente altas, as moléculas nem se movem.^{5,2}

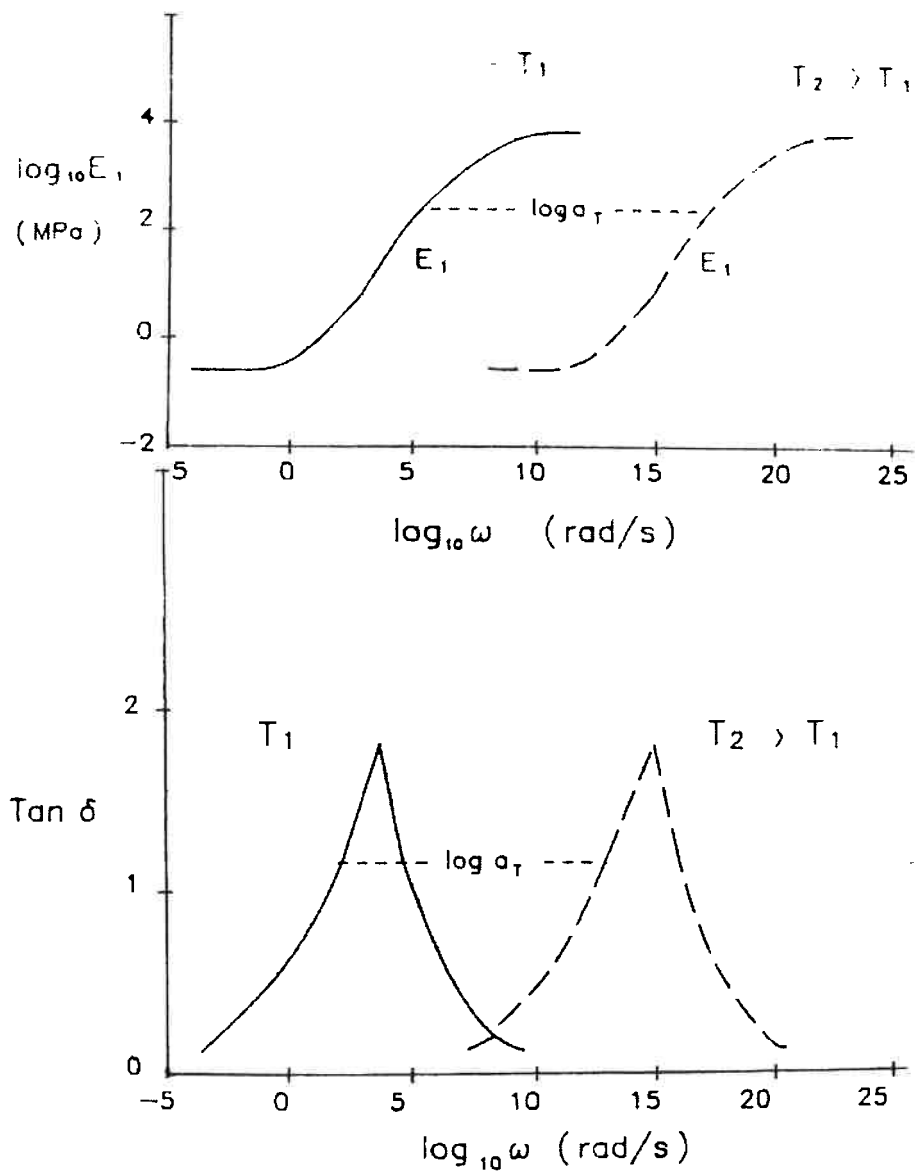


Figura 5.5 - Módulo Dinâmico E_1 e $\text{Tan } \delta$ X frequência em duas temperaturas T_1 e $T_2 (T_2 > T_1)^{5,2}$

Quando uma escala logarítmica é usada para o eixo das frequências, como na figura 5.5, as curvas são deslocadas lateralmente por uma distancia fixa quando a temperatura aumenta. As curvas tracejadas na figura 5.5 representam a resposta a uma temperatura T_2 mais alta. A quantidade de deslocamento lateral, $\ln a_T$, é dada pela equação

5.17 porque ela reflete a mudança na resposta da frequência característica de segmentos moleculares quando a temperatura muda de T_1 para T_2 .^{5,2} Então,

$$\ln a_T = \ln \left[\frac{\phi(T_2)}{\phi(T_1)} \right] = \frac{40 \times 52(T_2 - T_1)}{(52 + T_2 - T_g)(52 + T_1 - T_g)} \quad \text{Eq. 5.18}$$

Desta forma medidas feitas a uma certa temperatura podem ser aplicadas à outra temperatura. Podemos então fazer medidas em uma frequência limitada em diversas temperaturas diferentes. Então podemos sobrepor-las, deslocando uma em relação à outra no eixo do logaritmo das frequências para construir uma curva-mestre representando a resposta para uma larga faixa de frequências a uma dada temperatura.

A taxa de movimentação ϕ é uma forma de representar o movimento molecular e tem relação direta com a viscosidade, portanto abaixo temos a mesma equação dada acima (Eq. 5.17) substituindo a taxa ϕ pela viscosidade, esta é a forma mais conhecida e utilizada da equação WLF (Williams-Landel-Ferry)^{5,4}:

$$\log \left[\frac{\eta}{\eta_g} \right] = \frac{A(T - T_g)}{B + T - T_g} \quad \text{Eq. 5.19}$$

Novamente devemos ter em mente que o procedimento acima descrito é dependente da T_g do elastômero e portanto utilizado para elastômeros puros. Este estudo no caso de compostos elastoméricos envolve muitas variáveis interdependentes, o que o torna portanto, inviável na prática.

6 – Medidas de propriedades dinâmicas

Ensaio de propriedades dinâmicas medem a resposta de um material a uma tensão periódica, na maioria das vezes a tensão aplicada é senoidal. Nestes testes geralmente a tensão e a deformação não estão em fase. Dois parâmetros são então determinados : um módulo $|K^*|$ e um ângulo (ϕ), que juntos formam o vetor K^* (Rigidez complexa).^{6,1}

Os equipamentos de laboratório geralmente medem as propriedades dinâmicas extensionais ou as de cisalhamento, mas as duas são facilmente intercambiáveis através de uma simples conversão, mostrada novamente a seguir:

E é o módulo de elasticidade;

ν é o coeficiente de Poisson;

G é o módulo de cisalhamento.

Para o caso especial de materiais incompressíveis, como os elastômeros, temos $\nu \sim 0,4999$, resultando em $E = 2(1 + 0,4999)G$ e finalmente em $E \sim 3G$.

6.1 – Análise dos dados

Aplica-se transformada de Fourier e obtém-se amplitude e fase da força e do deslocamento. Estes cálculos são usados para se obter a rigidez complexa K^* e a fase, como é mostrado a seguir^{6.2}:

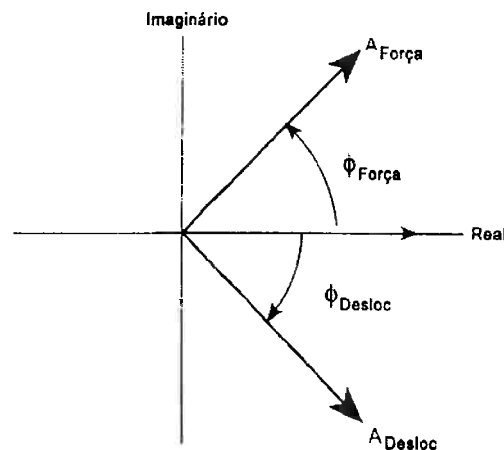


Figura 6.1 - Vetores força e deslocamento^{6.2}

$$K^* = \frac{A_{força}}{A_{desloc}} \quad \text{Eq. 6.1}$$

$$Fase(\phi) = \phi_{força} - \phi_{desloc} \quad \text{Eq. 6.2}$$

Onde:

$A_{força}$ = Amplitude da força

A_{desloc} = Amplitude do deslocamento

$\phi_{força}$ = Fase da força

ϕ_{desloc} = Fase do deslocamento

O método DIN é baseado na norma DIN 53 513. Este método usa a curva de histerese como base para a obtenção de valores de fase e amplitude da força e do deslocamento. A obtenção do K^* é feita da seguinte forma^{6.2}:

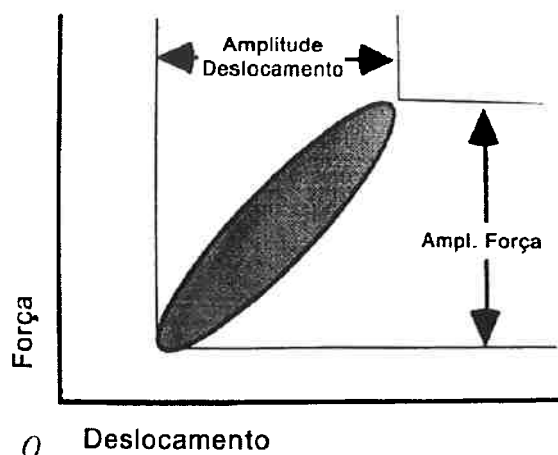


Figura 6.2 - Curva de histerese do material^{6.2}

$$K^* = \frac{\text{Amplitude}_{\text{força_pico-a-pico}}}{\text{Amplitude}_{\text{desloc_pico-a-pico}}} \quad \text{Eq. 6.3}$$

Para a determinação da fase, o sistema determina a área da curva de histerese através de integração pelo método dos trapézios, tendo esta área o cálculo da fase é dado por^{6.2}:

$$\text{Área} = \left(\frac{\pi \times \text{Amplitude}_{\text{tensão}} \times \text{Amplitude}_{\text{deform}} \times \text{sen}(\phi)}{4} \right) \quad \text{Eq. 6.4}$$

6.1.1 – Parâmetros independentes da geometria do corpo de prova

Parâmetros que podemos obter em ensaios dinâmicos, independentemente da geometria do corpo de prova:

Tabela 2 - Parâmetros independentes da geometria do corpo de prova^{6,2}

Grandeza	Fórmula		Unidade
Rigidez de armazenamento (K') (storage stiffness)	$K' = K * \cos \phi$	Eq. 6.5	N/mm
Rigidez de perda (K'') (loss stiffness)	$K' = K * \sin \phi$	Eq. 6.6	N/mm
Amortecimento (C) (Damping)	$K' = \frac{K * \sin \phi}{2\pi \cdot f}$	Eq. 6.7	N.s/mm
	Onde f é a frequência do teste.		
Aceleração	(amplitude da deformação). $(2\pi \cdot f)^2$		mm/s ²
tan δ	$\tan \delta = E'' / E'$	Eq. 6.8	Adimensional

O amortecimento (damping), é um indicador bastante sensível dos movimentos moleculares que ocorrem dentro do material. Um alto valor de amortecimento pode ser uma vantagem ou uma desvantagem, dependendo do uso ao qual o material será destinado. Uma peça elastomérica com alto amortecimento, reduz as vibrações mecânicas e acústicas prevenindo aumentos perigosos nas amplitudes em frequências de ressonância. Um pneu com alto amortecimento tende a um melhor coeficiente de atrito com o solo, mas por outro lado, este alto amortecimento causa um grande aumento na geração de calor, o que tende a degradar rapidamente o material do pneu, reduzindo sua vida útil.^{6,3}

Um alto valor de amortecimento é um forte indício de reduzida estabilidade dimensional, propriedade indesejável para estruturas que suportam cargas por longos períodos. O amortecimento diminui com o aumento do grau de reticulação.^{6,3}

Muitas outras propriedades mecânicas estão intimamente ligadas ao amortecimento: coeficiente de atrito, desgaste, resistência ao impacto e fadiga.

Geração de calor em componentes elastoméricos

Uma vez que muitas propriedades dos elastômeros, inclusive sua resistência mecânica, são diminuídas com o aumento de temperatura, é desejável que projetemos compostos que tenham baixa geração de calor durante seu uso.

A equação fundamental do calor gerado por cada ciclo por unidade de volume de um elastômero submetido a vibrações senoidais é dada por:

$$H = \pi . E'' \varepsilon_0^2 \quad \text{Eq. 5.16}$$

A quantidade de calor gerada por segundo é dada por $f \cdot H$, onde f é a frequência de oscilação.

A geração de calor no composto elastomérico depende bastante da geometria da peça, que altera o escoamento do calor pela peça. Devemos lembrar também que os elastômeros são péssimos condutores de calor. Devemos notar também que a quantidade de calor gerada por ciclo depende fortemente da amplitude da deformação ε_0 , portanto quando um elastômero está sujeito a um carregamento de amplitude constante, um composto mais rígido apresentará menor geração de calor e um pequeno aumento de temperatura quanto menor for a amplitude de oscilação.

Taxa De Transmissibilidade

Um dos parâmetros mais importantes, industrialmente falando é o TR, (Transmissibility Ratio), que é a taxa de transmissibilidade do material. O seu estudo é extremamente importante em áreas onde os compostos elastoméricos são utilizados como amortecedores de vibrações mecânicas^{6.2}.

$$TR = \sqrt{\frac{C^2 \omega^2 + K'^2}{(K' - m\omega^2)^2 + C^2 \omega^2}} \quad \text{Eq. 6.10}$$

K' = Rigidez de armazenamento (storage stiffness)

C = Amortecimento (Damping)

ω = frequência do teste (radianos/segundo) = $2\pi \cdot f$

m = massa média = (|massa média|) / g

g = aceleração gravitacional = $9,80665 \text{ m/s}^2$

A transmissibilidade do material é um valor estimado de sua taxa de transferência de carga, baseada no modelo de Voigt, como podemos observar na figura abaixo^{6.2}:

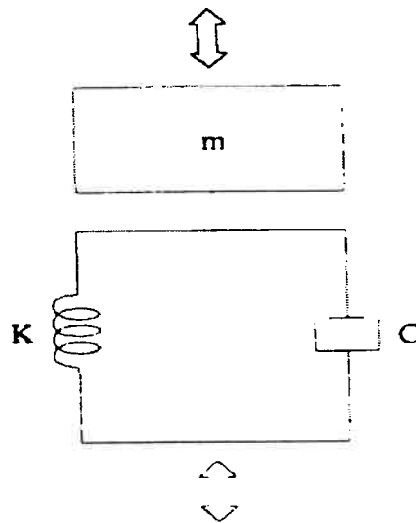


Figura 6.3 - Modelo de Voigt para o estudo da transmissibilidade^{6.2}

6.1.2 – Parâmetros dependentes da geometria do corpo de prova

Abaixo serão relacionados parâmetros que podemos obter em ensaios dinâmicos, que são dependentes da geometria do corpo de prova (no caso foi usado um corpo de prova cilíndrico)^{6.2}:

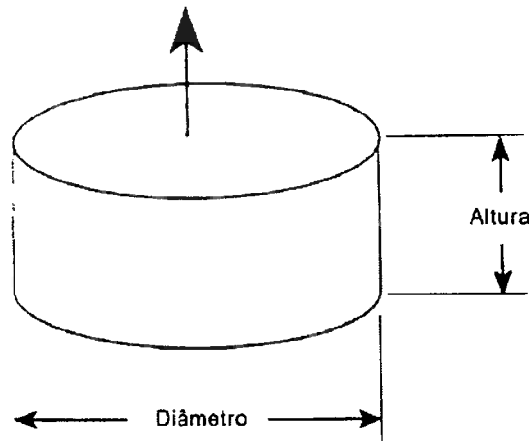


Figura 6.4 - Dimensões do corpo de prova^{6.2}

Tensão Axial (σ) (Axial Stress)

$$\sigma = Amplitude_{tensão} / Área \quad \text{Eq. 6.11}$$

$$Área = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \times F_f \quad \text{Eq. 6.12}$$

$$F_f = 1 + 2 \left(\frac{Diâmetro}{4 \times Altura} \right)^2 \quad \text{Eq. 6.13}$$

F_f = Fator de forma baseado nos estudos de Alan N. Gent.^{6.2}

Deformação Axial (ϵ) (Axial Strain)

$$\epsilon = Amplitude_{deform} / Altura \quad \text{Eq. 6.14}$$

Outras grandezas dependentes da geometria do corpo de prova:

Tabela 3 - grandezas dependentes da geometria do corpo de prova^{6,2}

Grandeza	Fórmula		Unidade
Módulo Dinâmico (E^*)	$E^* = \sigma / \varepsilon$	Eq. 6.15	N/mm ²
Módulo de Armazenamento (E')	$E' = E^* \cdot \cos \phi$	Eq. 6.16	N/mm ²
Módulo de Perda (E'')	$E'' = E^* \cdot \sin \phi$	Eq. 6.17	N/mm ²
Sujeição* Dinâmica (J^*) (Dynamic compliance)	$J^* = E^* / (E^*)^2$	Eq. 6.18	N/mm ²
Sujeição* de Armazenamento (J') (storage compliance)	$J' = E' / (E^*)^2$	Eq. 6.19	N/mm ²
Sujeição* de Perda (J'') (loss compliance)	$J'' = E'' / (E^*)^2$	Eq. 6.20	N/mm ²

* OBS: Ainda há discussão sobre a tradução do termo em inglês "compliance" para o português. Na literatura podem ser encontradas as seguintes traduções para este termo : *Sujeição, Complacência, Submissão*⁵ e *Módulo de Flexibilidade*¹.

A parte elástica do material viscoelástico corresponde ao valor de E' , este módulo está associado à parte elástica do composto, isto é, à sua capacidade de armazenar energia elástica para posterior transferência. O módulo elástico está sempre em fase com a deformação. Um material com alto módulo elástico apresenta baixa histerese, ou apresentaria uma menor geração de calor. A parte viscosa do material viscoelástico é o E'' chamado de módulo de perda ou módulo viscoso, ele está associado a uma perda (transformação não-recuperável) de energia. Um material com alto módulo viscoso tem uma alta histerese ou ainda uma alta geração de calor. O módulo complexo E^* é uma combinação dos módulos E' e E'' , de modo a representar um material viscoelástico real.

1 SCHÖN, CLÁUDIO (Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Correspondência Pessoal, 2002.

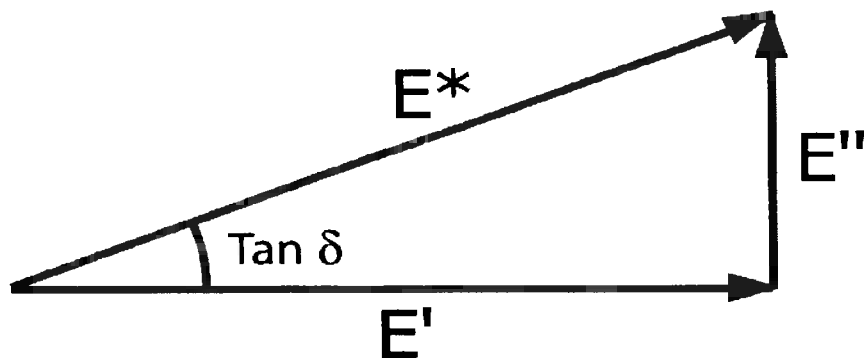


Figura 6.5 – Módulos; Elástico (E'), Viscoso (E'') e Complexo (E^*)

O valor de $\tan \delta$ é muito empregado na análise das propriedades dinâmicas do composto, pois é uma combinação dos módulo viscoso com o elástico. Quanto maior o $\tan \delta$ maior será a componente viscosa, e conseqüentemente maior a histerese.

Energia Dissipada por ciclo (W_d)^{6.2}

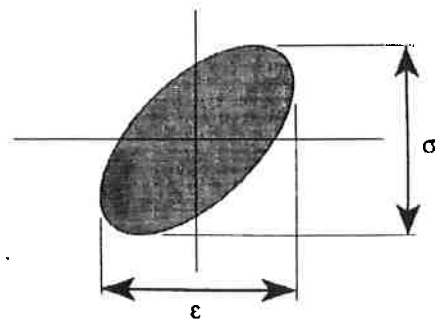


Figura 6.6 - Energia dissipada por ciclo (área hachurada no gráfico)^{6.2}

$$W_d = \frac{\sigma \epsilon \pi}{4} \sin \phi \quad \text{Eq. 6.21}$$

Energia Fornecida por ciclo (W_m)^{6.2}

$$W_{fh} = \frac{\sigma \varepsilon}{4} \left[\cos \phi + \left(\phi + \frac{\pi}{2} \right) \text{sen} \phi \right] \quad \text{Eq. 6.22}$$

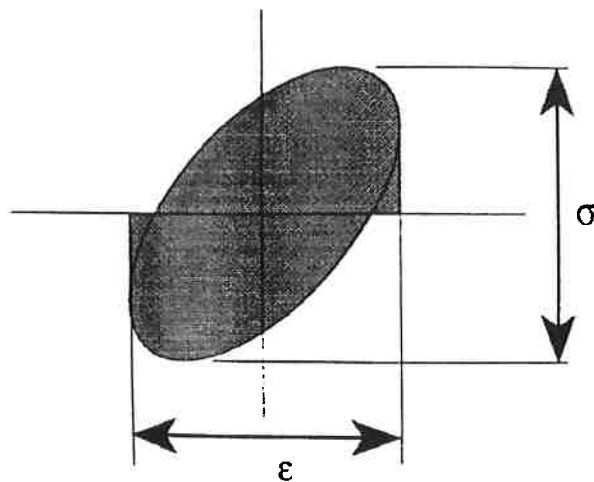


Figura 6.7 - Energia fornecida por ciclo (área hachurada no gráfico)^{6.2}

Perda específica por ciclo (%)^{6.2}

$$\% \text{Perda} = W_d / W_{fh} \quad \text{Eq. 6.23}$$

7 – Análise dinâmica de dois compostos elastoméricos com durezas diferentes

Foram feitas análises dinâmicas para compostos elastoméricos com durezas diferentes e os resultados obtidos serão analisados a seguir. Tomou-se o cuidado de não se utilizar corpos de prova retirados do molde há menos de 16 horas, quando são feitos ensaios físicos com compostos elastoméricos, devemos ter em mente que logo após ser retirada do molde o composto continua sofrendo vulcanização. A vulcanização continua ocorrendo enquanto a peça é resfriada e mesmo à temperatura ambiente. Este tempo de descanso da retirada do molde até a conclusão da vulcanização por completo chama-se “set time”.

7.1- Características do equipamento

O equipamento utilizado para o ensaio dinâmico foi um sistema MTS – servo hidráulico modelo 790.3. Abaixo, na figura 7.1 temos um diagrama de blocos mostrando o esquema básico da máquina de ensaios.

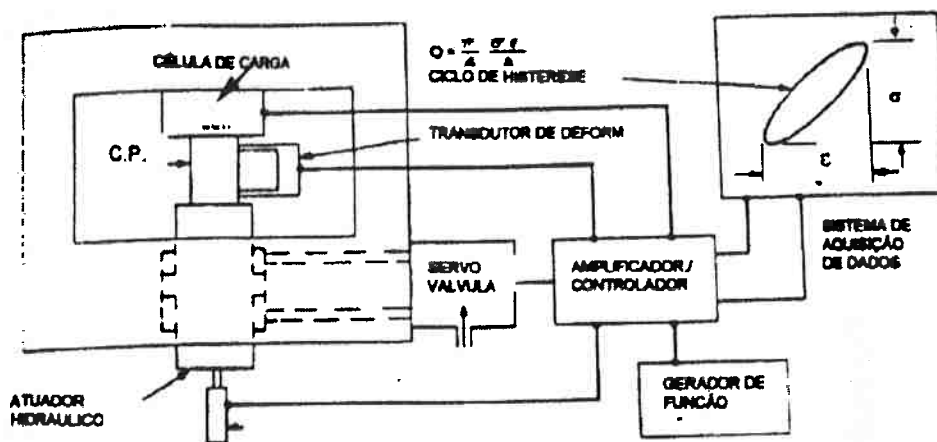


Figura 7.1 - Esquema da máquina para ensaios dinâmicos em compostos elastoméricos^{7.3}

Este sistema possui um célula de carga (15 kN), atuadores hidráulicos, servo-válvulas, controle digital, computador dedicado com software e saídas gráficas em impressora e plotter. O sistema pode trabalhar com frequências de até 200 Hz para

caracterização de elastômeros submetidos a diferentes condições de carregamento, para simular as suas reais condições de uso.

Os principais dados que o sistema fornece são:

- Curva tensão X deformação;
- Curva força X deslocamento;
- Módulos: complexo (E^*), elástico (E') e viscoso (E'');
- Módulo de rigidez (K^*) e tangente delta;
- Amortecimento (C), energia total (W), energia dissipada por ciclo.

7.2- Características do ensaio

Os ensaios de caracterização dinâmica devem ser realizados de acordo com as normas:

ASTM D 2231-87: “Standard practice for rubber properties in forced vibration”

DIN 53 513: “Determination of viscoelastic properties of elastomers on exposure to forced vibration at non-ressonant frequencies”

No presente trabalho a norma DIN 51 513 foi utilizada. Corpos de prova cilíndricos de dimensões 12,7 mm de diâmetro por 25,4 mm de altura foram submetidos a ensaios em diversas tensões (de compressão), temperaturas e frequências, na seção seguinte os dados serão apresentados e analisados.

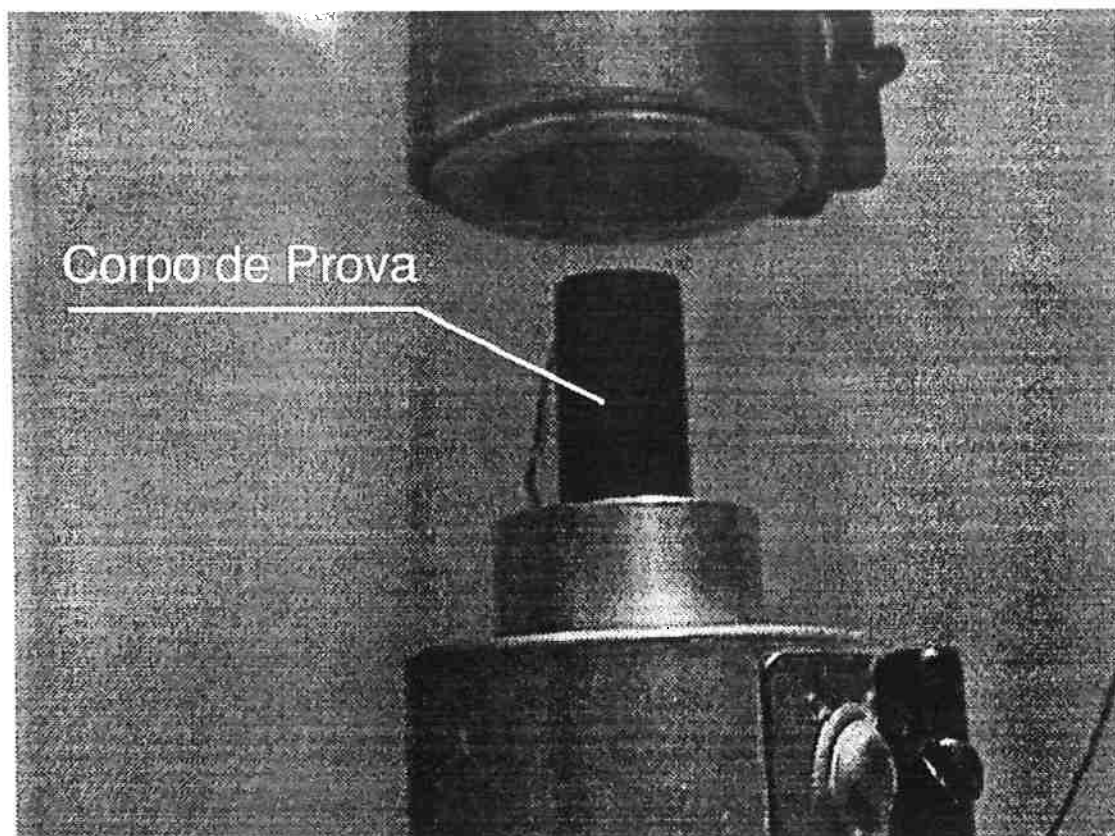


Figura 7.2 – Corpo de prova colocado na máquina de ensaios dinâmicos

7.3– Apresentação e análise dos dados

O ensaio é realizado aplicando-se uma determinada força de compressão sobre o corpo de prova, esta força de compressão é aplicada de acordo com uma frequência estabelecida, por exemplo um corpo de prova submetido à uma força de 450 N e à uma frequência de 1 Hz, estará sofrendo uma compressão de 450 N a cada 1 segundo.

O equipamento coleta os dados de força através da célula de carga e deslocamento através de um transdutor como mostra a figura 7.3, onde temos curvas genéricas de força x tempo (em preto) e deslocamento x tempo (em cinza).

O equipamento obtém os dados da análise dinâmica conforme mostrado na figura 7.3 e uma de suas saídas gráficas é uma curva de histerese, como as apresentadas nas figuras 7.5, 7.6 e 7.8.

A curva de histerese é uma curva parametrizada de força x deslocamento tendo o tempo como parâmetro.

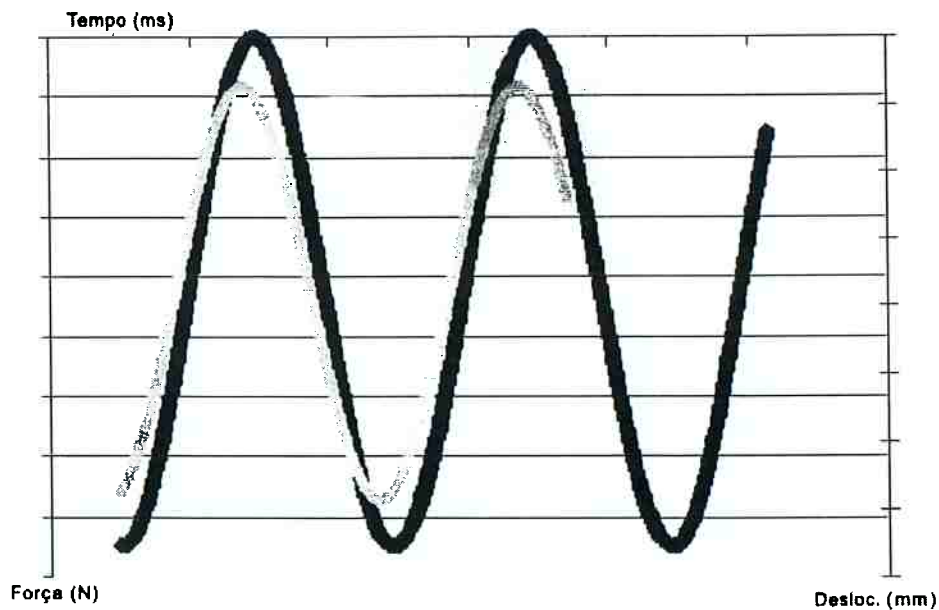


Figura 7.3 – Curvas genéricas de força x tempo (em preto) e deslocamento x tempo (em cinza) para um composto elastomérico.

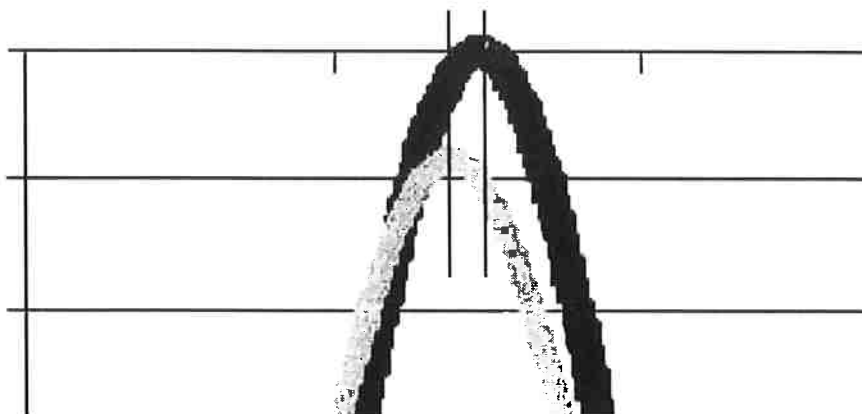


Figura 7.4 - Ampliação do gráfico da figura 7.3 mostrando a diferença de fase entre as curvas força x tempo (em preto) e deslocamento x tempo (em cinza) para um composto elastomérico genérico.

A figura 7.4 destaca a diferença de fase (ϕ) entre as duas curvas mostradas.

Da figura 7.3 obtém-se a curva mostrada na figura 6.2, que é a curva típica de histerese do composto elastomérico. Através desta curva de histerese e das equações 6.3 e 6.4, respectivamente, obtém-se os valores de K^* e ϕ . Todos os outros parâmetros calculados dependem de K^* e ϕ , vide capítulo 6.

A seguir analisaremos estes aspectos para dois compostos elastoméricos, respectivamente de 35 P&J e 12 P&J. Primeiramente analisaremos a influência da tensão aplicada, depois analisaremos o efeito da temperatura (Φ) e por último o efeito conjunto da tensão e da temperatura.

7.3.1– Influência da tensão aplicada

Abaixo estão as curvas de histerese para o composto elastomérico de **35 P&J (92 Shore “A”)** de dureza. A dureza deste material estava expressa em Shore “A”, que é uma medida bastante utilizada para compostos elastoméricos, mas para fins de comparação precisava-se que fosse convertida em P&J (vide apêndice II). A escala P&J, foi um método desenvolvido por Pusey & Jones para a medida da dureza de materiais elastoméricos. A

dureza é medida através da profundidade de indentação (expressa em centésimos de milímetros) de uma esfera de 3,175 mm de diâmetro sob uma força de 9,8 N.^{7.1}

A seguir temos as curvas de histerese do composto elastomérico de **35 P&J** para tensões de 3,3 N/mm² e 6,5 N/mm², a 23°C e 1Hz.

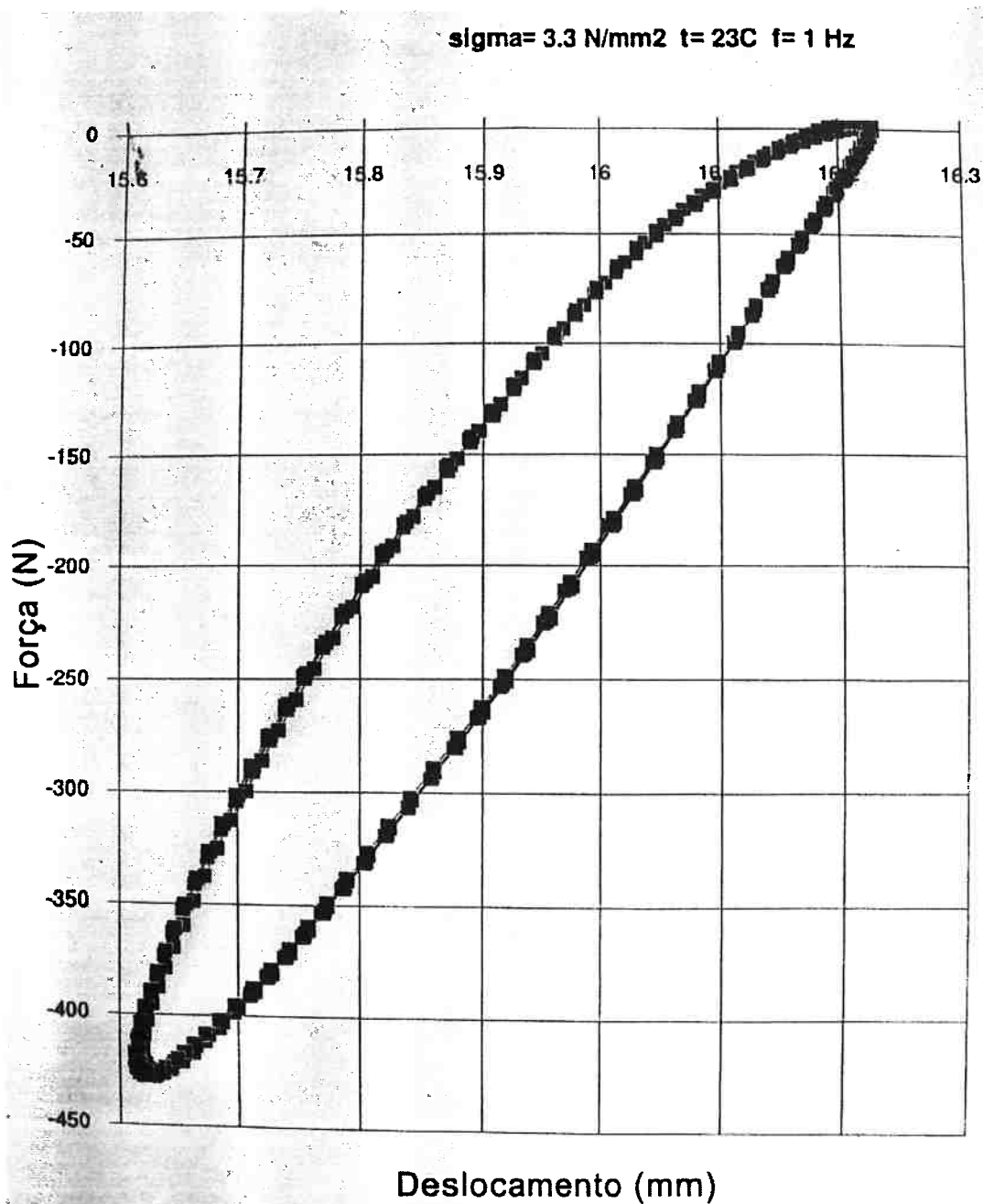


Figura 7.5 – Curva de histerese para o composto de 35 P&J ($T=3.3 \text{ N/mm}^2$, 1Hz, 23°C)

Através da fórmula 6.3 e dos valores de força e deslocamento retirados da curva de histerese do composto (figura 7.5), foi obtido o valor de K^* (rigidez complexa). O valor de ϕ (fase), foi obtido através do uso da equação 6.4, para tanto fez-se necessário o cálculo da área total da curva de histerese (figura 7.5), que foi realizado por método planimétrico. De posse dos valores de K^* e ϕ foram calculados todos os outros parâmetros (vide capítulo 6) que aparecem na tabela 4. Este mesmo procedimento foi realizado para todas as outras curvas de histerese que aparecem a seguir.

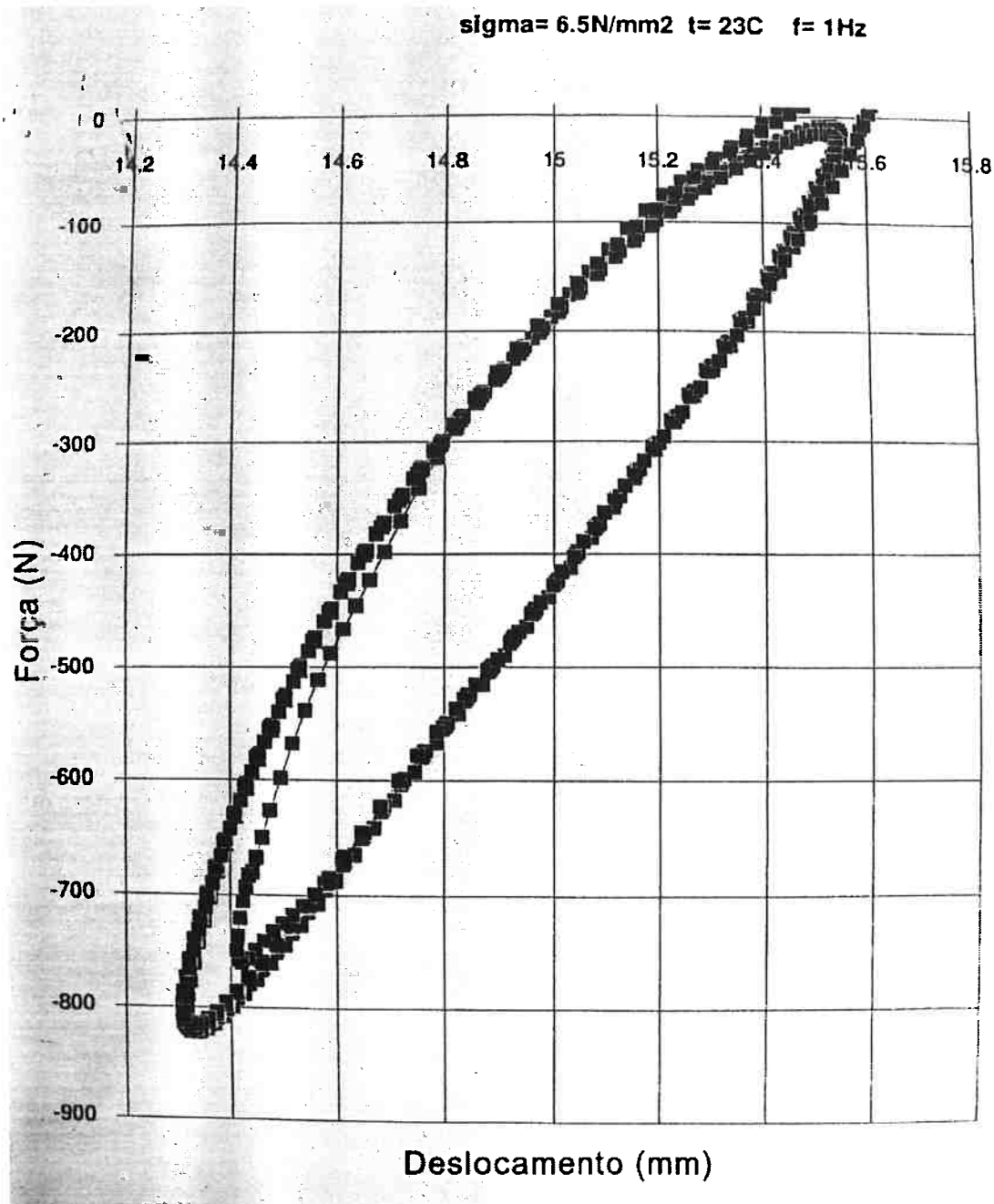


Figura 7.6 – Curva de histerese para o composto de 35 P&J ($T \sim 6.5 \text{ N/mm}^2$, 1 Hz , 23°C)

Podemos perceber que na figura 7.6 aparecem diversas curvas de histerese dentro da curva maior, isto ocorre devido ao “Efeito Mullins” (compostos elastoméricos, especialmente quando reforçados com negro de fumo, amolecem durante os ciclos iniciais de carregamento, isto ocorre pois em uma primeira deformação há a quebra das ligações mais fracas entre as cadeias elastoméricas e as partículas da carga. Para que este efeito não

interfira na caracterização dinâmica do composto, deve-se descartar os ciclos iniciais).^{7,2}

Utilizando os métodos e fórmulas descritos no capítulo anterior, abaixo são mostrados os valores de vários parâmetros úteis na análise do composto elastomérico.

Tabela 4 - Cálculo de parâmetros para o composto de 35 P&J (1Hz, 23°C).

Parâmetro	3,3 N/mm²	6,5 N/mm²
ϕ	17,5	17,3
Ampl. Deslocamento (mm)	0,61	1,35
Ampl. Força (N)	425	775
K^* (N/mm)	696,72	574,07
$K' = K^* \cdot \cos\phi$ (N/mm)	664,48	548,10
$K'' = K^* \cdot \sin\phi$ (N/mm)	209,51	170,71
Amortecimento (C) (N.s/mm)	33,36	27,18
Aceleração (mm/s ²)	2405,74	5324,18
$\tan \delta$	0,3152	0,3114
Tensão Axial (N/mm ²)	3,26	5,94
Deformação Axial	0,0240	0,0531
Módulo Dinâmico (E^*) (N/mm ²)	135,54	111,68
Módulo Elástico (E') (N/mm ²)	129,27	106,63
Módulo Viscoso (E'') (N/mm ²)	40,75	33,21
Sujeição ou Complacência Dinâmica (J^*) (N/mm ²)	0,0073	0,0089
Sujeição ou Complacência de Armazenamento (J') (N/mm ²)	0,0070	0,0085
Sujeição ou Complacência de Perda (J'') (N/mm ²)	0,0024	0,0029
Energia Dissipada por ciclo (W_d)	61,19	98,36
Energia fornecida por ciclo (W_m)	244,23	395,33
%perda = W_d / W_m (%)	62,21	61,70

O cálculo da tensão axial foi efetuado levando-se em conta o fator de forma de Gent, apresentado no capítulo anterior (Eq. 6.13). Uma vez que só temos valores para 2 tensões características, não serão traçados gráfico para o composto elastomérico de 35

P&J. Neste caso apenas compararemos a influência da temperatura, a influência da tensão aplicada e a influência da dureza nos parâmetros acima calculados.

Dos valores da tabela acima podemos dizer que dentro dos limites estudados a variação da tensão para uma mesma temperatura não muda muito a porcentagem de perda do composto elastomérico e também não se nota tanta variação no módulo dinâmico quanto no caso da alteração de temperatura, como veremos a seguir.

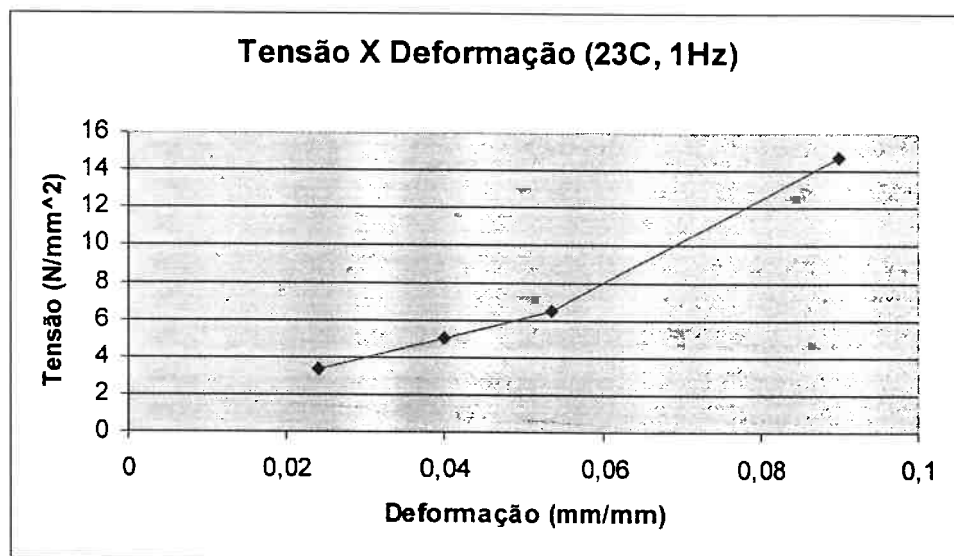


Figura 7.7 – curva tensão (N/mm^2) x deformação (mm/mm) para o composto de 35 P&J (1Hz, 23°C).

Acima temos o gráfico de tensão X deformação para o ensaio realizado a 1 Hz e 23°C com variação das tensões aplicadas, para o composto elastomérico de 35 P&J.

7.3.2 – Influência da temperatura

Abaixo estão as curvas de histerese para o composto elastomérico de 12 P&J de dureza. As curvas foram obtidas para três temperaturas diferentes, mantendo-se a tensão aplicada em 5 N/mm^2 , com uma frequência de 10 Hz.

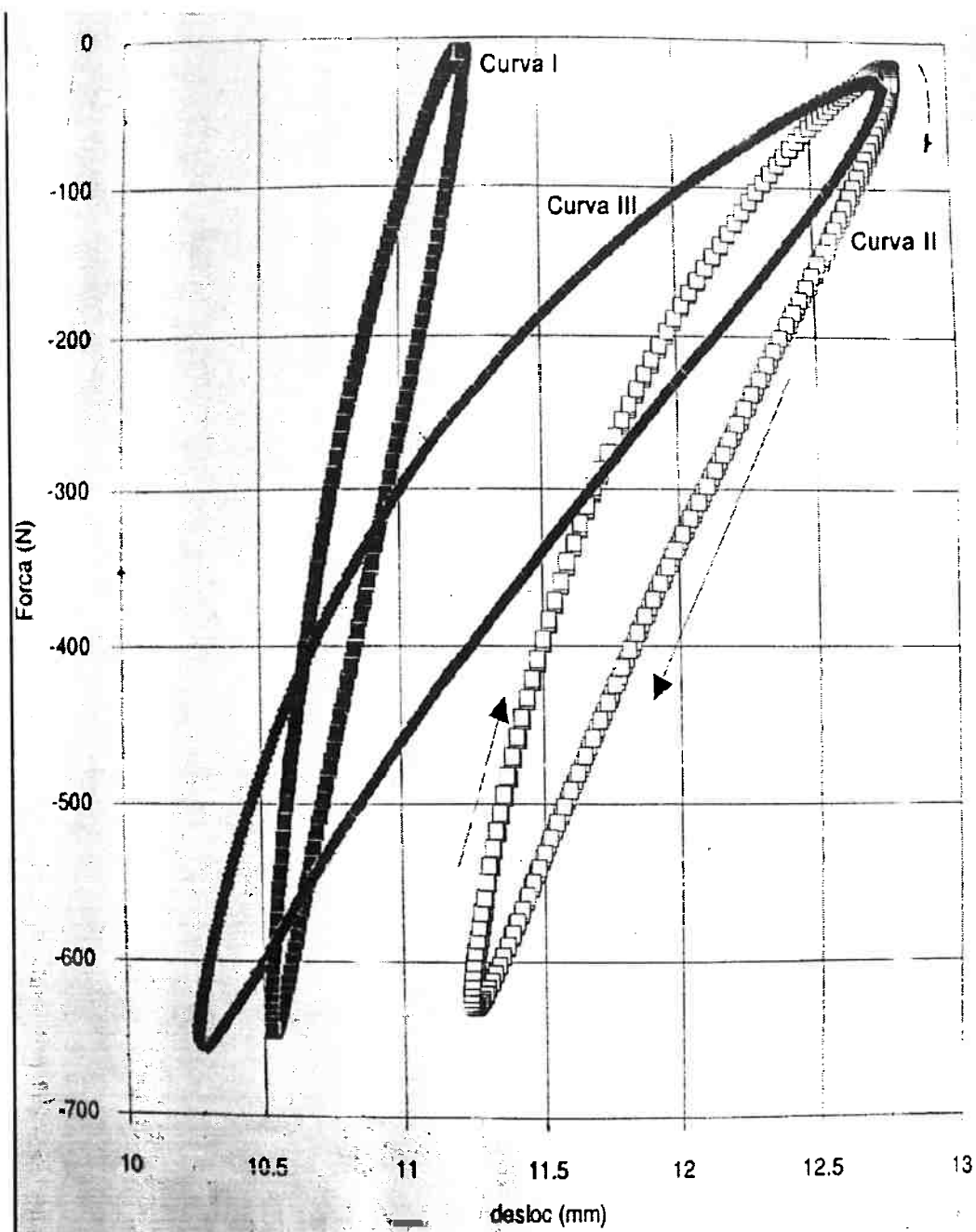


Figura 7.8 - Curvas de histerese para o composto de 12 P&J ($T \sim 5 \text{ N/mm}^2$, 10Hz)

Curva I - 23°C, Curva II - 90°C e Curva III - 120°C

Utilizando os métodos e fórmulas descritos no capítulo anterior, abaixo são mostrados os valores de vários parâmetros úteis na análise do composto elastomérico.

Tabela 5 - Cálculo de parâmetros para o composto de 12 P&J ($T=5 \text{ N/mm}^2$, 10Hz)

Parâmetro	23°C	90°C	120°C
ϕ	16°	15,66°	14,4°
Ampl. Deslocamento (mm)	0,77	1,55	2,48
Ampl. Força (N)	650	608	637
K^* (N/mm)	844,15	392,24	256,85
$K' = K^* \cdot \cos\phi$ (N/mm)	811,45	377,68	248,78
$K'' = K^* \cdot \sin\phi$ (N/mm)	232,68	105,88	63,87
Amortecimento (C) (N.s/mm)	3,7	1,69	1,02
Aceleração (mm/s ²)	3036,75	6112,95	9780,72
$\tan \delta$	0,2867	0,2803	0,2567
Tensão Axial (N/mm ²)	4,98	4,66	4,88
Deformação Axial	0,0300	0,0610	0,0970
Módulo Dinâmico (E^*) (N/mm ²)	164,23	76,31	49,97
Módulo Elástico (E') (N/mm ²)	157,87	73,48	48,40
Módulo Viscoso (E'') (N/mm ²)	45,27	20,60	12,43
Sujeição ou Complacência Dinâmica (J^*) (N/mm ²)	0,0061	0,0059	0,0018
Sujeição ou Complacência de Armazenamento (J') (N/mm ²)	0,0131	0,0126	0,0038
Sujeição ou Complacência de Perda (J'') (N/mm ²)	0,0200	0,0194	0,0053
Energia Dissipada por ciclo (W_d)	108,29	199,68	308,39
Energia fornecida por ciclo (W_m)	184,06	344,08	561,41
%perda = W_d / W_m (%)	58,84	58,03	54,93

O cálculo da tensão axial foi efetuado levando-se em conta o fator de forma de Gent, apresentado no capítulo anterior (Eq 6.13).

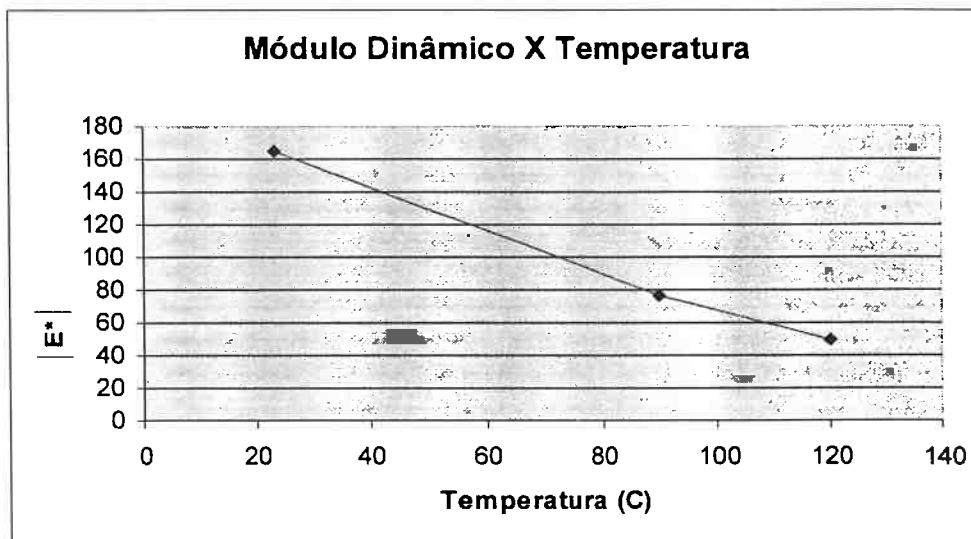


Figura 7.9 - Módulo Dinâmico (N/mm²) X Temperatura (°C). Composto de 12 P&J (T=5 N/mm², 10Hz)

Neste gráfico (figura 7.9) podemos perceber uma queda acentuada no módulo dinâmico com o aumento da temperatura, através deste fato podemos analisar a estabilidade de um composto, isto é, quanto mais o E^* varia com a temperatura, ($d E^*/d\theta$ mais longe do valor zero) mais o material muda suas características de amortecimento e elasticidade com a temperatura.

Industrialmente, objetiva-se desenvolver compostos elastoméricos que procurem minimizar ($d E^*/d\theta$), dentro das condições operacionais de força, frequência e temperatura às quais o composto está sendo submetido.

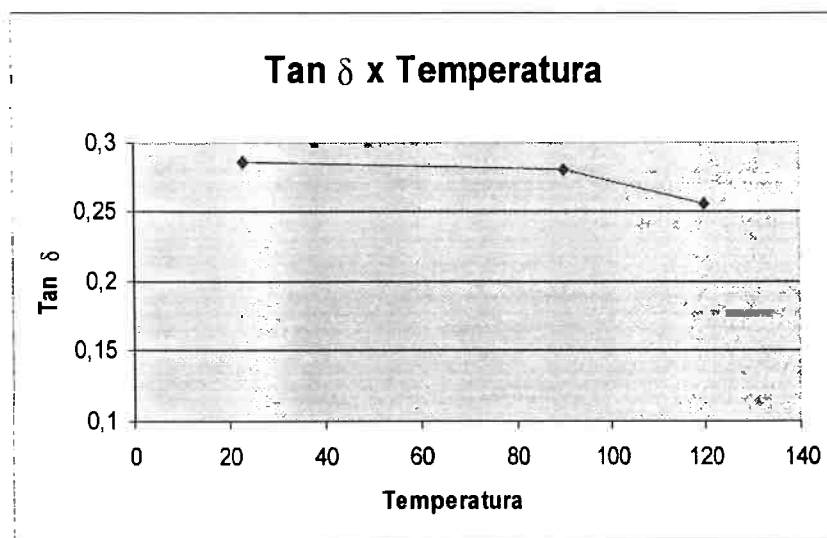


Figura 7.10 - Tan δ X Temperatura (°C). Composto de 12 P&J

($T=5 \text{ N/mm}^2$, 10Hz)

O valor de tan δ também representa a perda de energia mecânica, que é um indicativo do nível de amortecimento, a curva de tan δ X temperatura sofre uma queda com o aumento da temperatura.

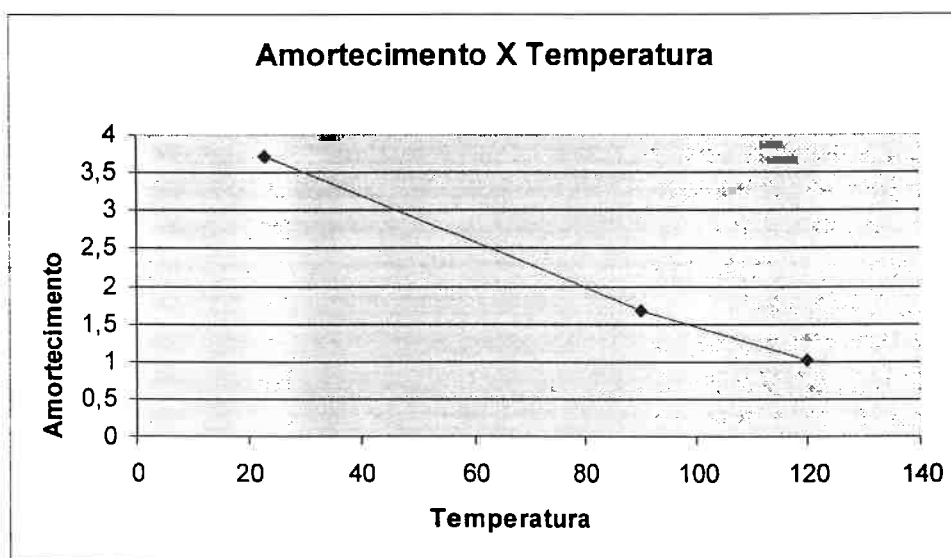


Figura 7.11 - Amortecimento (N.s/mm) X Temperatura (°C). Composto de 12 P&J
($T=5 \text{ N/mm}^2$, 10Hz)

A curva de amortecimento é muito parecida com a curva de módulo dinâmico, através desta curva podemos confirmar as conclusões que tiramos das duas curvas anteriores (figuras 7.10 e 7.11). O material amortece cada vez menos com o aumento de temperatura.

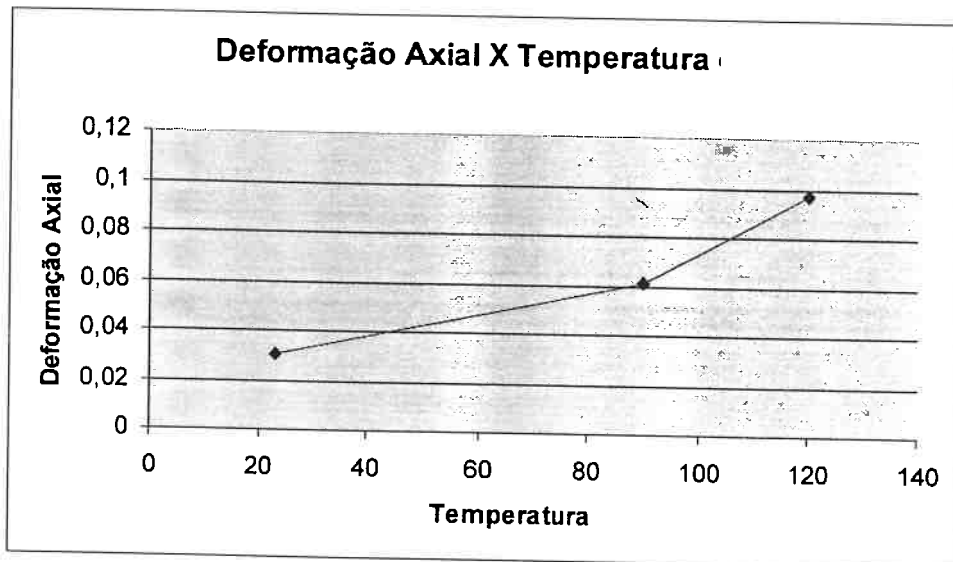


Figura 7.12 - Deformação Axial (mm/mm) X Temperatura (°C). Composto de 12 P&J ($T=5 \text{ N/mm}^2$, 10Hz)

Através deste gráfico percebemos que a deformação axial aumenta bastante com a temperatura, o material torna-se mais deformável pois com o aumento da temperatura as cadeias tornam-se mais soltas entre si permitindo uma maior mobilidade.

7.3.3 - Influência da tensão e temperatura (efeito conjunto da tensão e da temperatura)

Abaixo temos gráficos de outros ensaios executados em uma faixa maior de temperatura e de tensões:

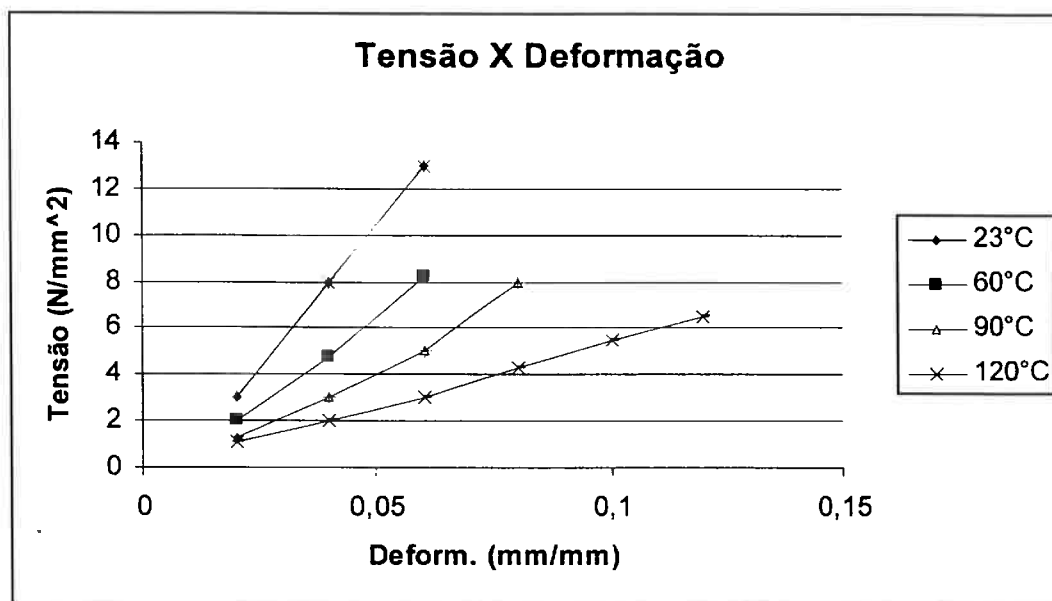


Figura 7.13 – Tensão (N/mm^2) X Deformação (mm/mm) para quatro temperaturas. Composto de 12 P&J ($f = 10Hz$)

Através da curva tensão x deformação temos a medida do módulo dinâmico dos compostos, note que com um aumento de temperatura o módulo de elasticidade diminui e o composto elastomérico passa a ter maiores alongamentos para uma mesma tensão.

O gráfico da figura 7.9 mostra uma curva de E^* X temperatura, este gráfico é obtido através do gráfico da figura 7.13, uma vez que a tangente do gráfico de tensão X deformação nos dá o valor de E^* (Valor pontual).

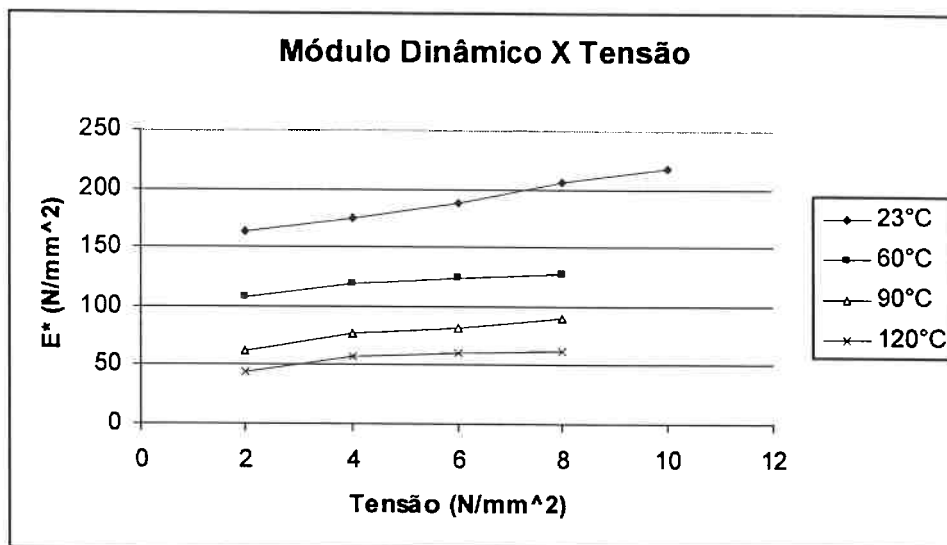


Figura 7.14 - Módulo Dinâmico (N/mm^2) X Tensão (N/mm^2) para quatro temperaturas. Composto de 12 P&J ($f = 10Hz$)

Podemos perceber que as curvas do módulo dinâmico do composto elastomérico em questão são quase paralelas para cada temperatura e não aumentam acentuadamente, disso tiramos a conclusão, para as condições analisadas, de que a variação de tensão aplicada no composto elastomérico não causa mudança acentuada no módulo dinâmico quanto a temperatura. Isto só é verdade até um certo valor de tensão, o módulo dinâmico não aumenta indefinidamente com a tensão, ele aumenta até certo ponto, a partir de um determinado valor crítico a tensão aplicada começa a gerar calor no composto e esta geração de calor causa uma queda no módulo dinâmico. O efeito de retroalimentação conduz ao aquecimento continuado do composto, podendo levá-lo à falha.

Portanto, a curva de módulo dinâmico x tensão possui um ponto de máximo acima de $12 N/mm^2$. Este ponto de máximo, onde há a reversão do módulo dinâmico, define a região de serviço. Na região onde o composto elastomérico pode falhar a tensão aplicada tem valores superiores ao máximo.

Um outro comentário que pode ser feito a essa altura é que um aumento do número de ciclos, principalmente em frequências elevadas, implica no aquecimento do corpo de prova e conseqüentemente no abaixamento do valor de E^* , isto pode causar uma retroalimentação no sistema. Este efeito de retroalimentação pode levar o composto elastomérico a temperaturas de degradação rapidamente. Se for permitido ao composto elastomérico, voltar à temperatura inicial, sem ter chegado antes à temperatura de

degradação as propriedades tendem a se restabelecer (este fato permite efetuar estudos de degradação).

7.3.4– Influência de efeitos externos

Dependendo de sua aplicação, um composto elastomérico estará sujeito a diferentes tipos de agentes externos que afetarão suas propriedades. Podemos exemplificar alguns destes efeitos externos: ozônio, ataques químicos, soluções salinas, etc.

Para prevenir/atenuar estes efeitos externos, os ensaios dinâmicos são associados a outros tipos de ensaios, como exposição a solventes, ozônio, soluções salinas, baixas temperaturas e altas temperaturas. Por exemplo, para uma aplicação onde são necessárias propriedades dinâmicas associadas à resistência a solventes, várias amostras do composto elastomérico são imersas em um solvente e retiradas em tempos diferentes para que se efetue uma caracterização dinâmica (a posteriori) onde o efeito do inchamento por solvente será comparado com o composto elastomérico nas suas condições iniciais.

8 – Conclusões

1 – Do Composto Elastomérico - Para o desenvolvimento (formulação) de um composto elastomérico que atenda todas as necessidades de um projeto é necessário conhecer os componentes de sua formulação e o seu efeito sobre as propriedades dinâmicas, além de levar em conta a geometria da peça. O processamento do composto elastomérico por si só também influencia nas propriedades dinâmicas do composto, portanto o monitoramento da temperatura ao longo de todo o processo é fundamental, bem como a correta estocagem do composto em local onde ele não sofra nenhum tipo de degradação por temperatura, ozônio ou agentes químicos.

2 – Do Ensaio Dinâmico - Os ensaios dinâmicos em compostos elastoméricos são muito importantes em aplicações onde há carregamentos cíclicos. Apenas através de parâmetros estáticos não temos como avaliar o comportamento do material em serviço (condições dinâmicas). Uma vez que o módulo dinâmico de um composto elastomérico varia fortemente com a temperatura, e em menor escala com a tensão aplicada e com a frequência de carregamento, torna-se necessária uma caracterização dinâmica do mesmo.

3 – Do Efeito Da Temperatura - Em aplicações dinâmicas a temperatura e a frequência são parâmetros críticos, se o sistema projetado não possuir um bom escoamento do calor gerado pelos esforços cíclicos, poderá ocorrer uma falha no mesmo. Devido ao contínuo aquecimento o sistema passa a gerar mais calor conduzindo o composto elastomérico a uma eventual falha.

4 - Do Módulo Dinâmico – Para que um composto seja desejável industrialmente é necessário que ele possua uma relativa estabilidade, isto é, o seu módulo dinâmico deve variar pouco com a variação de temperatura. Industrialmente, objetiva-se desenvolver compostos elastoméricos que procurem minimizar ($dE^*/d\theta$), dentro das condições operacionais de força, frequência e temperatura às quais o composto está sendo submetido.

5 – Dos Efeitos Externos - Dependendo de sua aplicação, um composto elastomérico estará sujeito a diferentes tipos de agentes externos que afetarão suas propriedades, portanto é necessário associar ensaios como os de exposição a ozônio e solventes à caracterização dinâmica do mesmo.

9 – Referências bibliográficas

1 – Capítulo 1

1.1 - PLAUT, R. L. – “Aspectos Relativos à Caracterização Dinâmica de Compostos Elastoméricos e Modelos Matemáticos para a Área de Contato de Prensas Úmidas de Máquinas de Papel”. Tese de Livre Docência, USP. p. 2, 1999

1.2 - PLAUT, R. L. – “Aspectos Relativos à Caracterização Dinâmica de Compostos Elastoméricos e Modelos Matemáticos para a Área de Contato de Prensas Úmidas de Máquinas de Papel”. Tese de Livre Docência, USP. p. 39, 1999

2 – Capítulo 2

2.1 - SPERLING, L. H. – “Introduction to Physical Polymer Science”. John Wiley & Sons Publ. p. 371 ,1992

2.2 - SPERLING, L. H. – “Introduction to Physical Polymer Science”. John Wiley & Sons Publ. cap. 8-9 ,1992

2.3 - HOFFMAN, WERNER – “Rubber Technology Handbook”. Hanser Publ. p.7 ,1980

2.4 - GENT, ALAN N. – “Engineering with Rubber”. Hanser Publ. p.18-30 , 1992

2.5 – CORAN, A. Y. – “Vulcanization: Conventional and Dynamic”. Rubber Chem. and Tech. v. 68, n.3 , p. 351-375, jul-ago, 1995

3 – Capítulo 3

3.1 – LONG, HARRY - “Basic Compounding and Processing of Rubber”. Rubber Division Publ. cap. 1, 1985

3.2 - PLAUT, R. L. – “Aspectos Relativos à Caracterização Dinâmica de Compostos Elastoméricos e Modelos Matemáticos para a Área de Contato de Prensas Úmidas de Máquinas de Papel”. Tese de Livre Docência, USP. p.51, 1999

3.3 - PLAUT, R. L. – “Aspectos Relativos à Caracterização Dinâmica de Compostos Elastoméricos e Modelos Matemáticos para a Área de Contato de Prensas Úmidas de Máquinas de Papel”. Tese de Livre Docência, USP. p.52, 1999

4 – Capítulo 4

- 4.1 - PLAUT, R. L. – “Aspectos Relativos à Caracterização Dinâmica de Compostos Elastoméricos e Modelos Matemáticos para a Área de Contato de Prensas Úmidas de Máquinas de Papel”. Tese de Livre Docência, USP. p.52, 1999
- 4.2 - PLAUT, R. L. – “Aspectos Relativos à Caracterização Dinâmica de Compostos Elastoméricos e Modelos Matemáticos para a Área de Contato de Prensas Úmidas de Máquinas de Papel”. Tese de Livre Docência, USP. p. 59, 1999
- 4.3 - HOFFMAN, WERNER – “Rubber Technology Handbook”. Hanser Publ. p.280, 1980
- 4.4 – OHM, ROBERT F. - “The Vanderbilt Rubber Handbook”. R. T Vanderbilt Company Publ. p.496-518, 1990

5 – Capítulo 5

- 5.1 - WANG, C. ROBIN - “Computer Aided Analysis of the Stress/Strain Response of High Polymers”. Lechnomic Publ. p.3, 1989.
- 5.2 - GENT, ALAN N. – “Engineering with Rubber”. Hanser Publ. cap. 4 , 1992
- 5.3 - SPERLING, L. H. – “Introduction to Physical Polymer Science”. John Wiley & Sons Publ. Cap. 8-9 ,1992
- 5.4 – BILLMEYER, FRED W. - “Textbook of Polymer Science”. John Wiley & Sons Publ. p.322 ,1984
- 5.5 – NORMA ASTM D945-87 - “Standard Test Method for Rubber Properties in Compression or Shear (Mechanical Oscillograph)”

6 – Capítulo 6

- 6.1 - NIELSEN, LAWRENCE E. - “Mechanical Properties of Polymers and Composites”. Dekker Publ. p. 134, 1994.
- 6.2 – MTS - “Teststar II Manual”. cap. 3.
- 6.3 - NIELSEN, LAWRENCE E. - “Mechanical Properties of Polymers and Composites”. Dekker Publ. cap. 4, 1994.
- 6.4 - GENT, ALAN N. – “Engineering with Rubber”. Hanser Publ. Cap. 4 , 1992

6.5 – TAYLOR, JAMES L. – “Dicionário Metalúrgico”. ABM Publ. p.59 , 1979

7 – Capítulo 7

7.1 – NORMA ASTM D531-89 - “Standard Method for Rubber Property – Pusey and Jones Indentation”

7.2 - GENT, ALAN N. – “Engineering with Rubber”. Hanser Publ. p.285, 1992

7.3 – MTS - “Teststar II Manual”. cap. 1.

10 – Capítulo 10

10.1 – NORMA ASTM D531-89 - “Standard Method for Rubber Property – Pusey and Jones Indentation”

10.2 – NORMA ASTM D2240-86 - “Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness”

10 – Apêndices

10.1- Apêndice I

Tabela 6 – comparação de condutividades térmicas

Material	Condutividade Térmica (W/m.K)	Difusividade Térmica (m²/s)
Elastômero	0,23	5×10^{-8}
Polietileno de Alta Densidade	0,55	$2,5 \times 10^{-7}$
Aço	55	$1,5 \times 10^{-5}$

Esta tabela apresenta as condutividades térmicas dos elastômeros em relação um polímero termoplástico e um metal. Podemos perceber que os elastômeros são péssimos condutores de calor, isto deve ser lembrado na hora de projetar uma peça que estará sujeita a esforços dinâmicos, uma vez que o aumento de temperatura é crítico para o nível de amortecimento do elastômero. Outro fator muito importante que influencia no escoamento de calor é a própria geometria da peça, se alguns pontos da peça possuírem um nível de escoamento baixo, eles podem se tornar pontos quentes e chegar a uma temperatura onde o elastômero se degrada, podendo ocorrer até um rompimento da peça em questão.

10.2 - Apêndice II

Existem na literatura algumas tabelas para a conversão, os valores da tabela foram compilados em uma curva e são apresentados no gráfico abaixo:

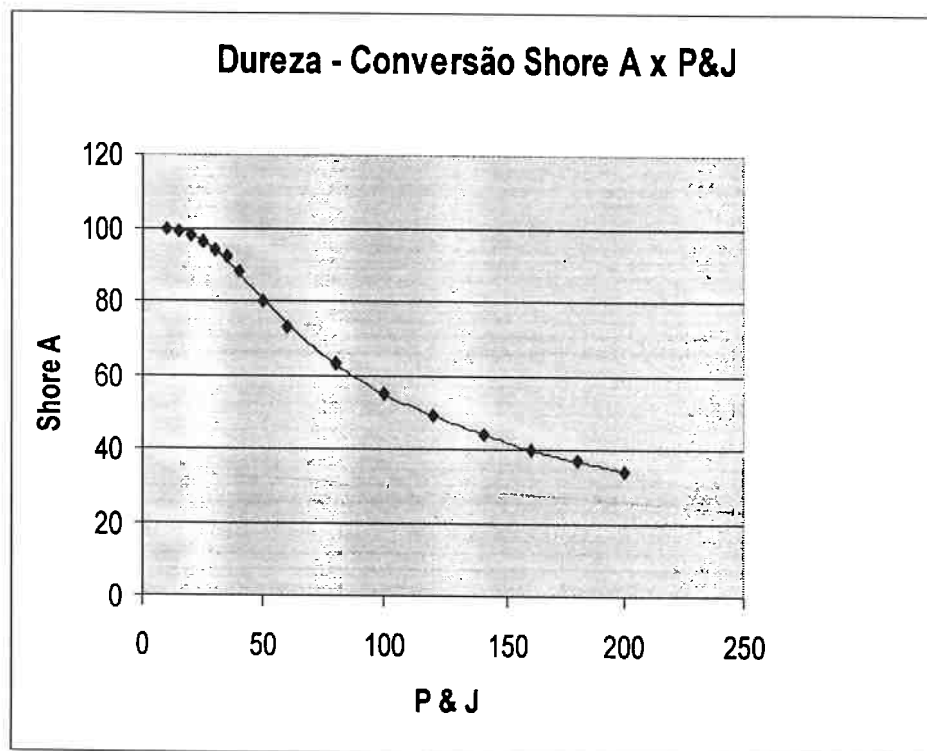


Figura 9.1 - Conversão de escala P&J X Shore "A"

O método P&J (ASTM D-531), foi desenvolvido por Pusey & Jones para a medida da dureza de materiais elastoméricos. A dureza é medida através da profundidade de indentação de uma esfera, portando quanto menor a penetração, mais duro será o material. O valor da indentação Pusey & Jones é a profundidade, expressa em centésimos de milímetro, de penetração de uma esfera de 3,175 mm de diâmetro sob uma força de 9.8 N.^{10.1}

O método Shore (ASTM D-2240) baseia-se também em indentação do elastômero, para elastômeros mais moles é utilizada a escala "A" e para os mais duros é

usada a escala “D”. Este é um método empírico e bastante utilizado para controle, não há relação entre a dureza determinada por indentação por este teste com propriedades fundamentais do material. A pressão de indentação é exercida por uma mola calibrada.^{10.2}

Anexo I

NORMA ASTM D531-89

**“Standard Method for Rubber Property – Pusey and Jones
Indentation”**



Standard Test Method for Rubber Property—Pusey and Jones Indentation¹

This standard is issued under the fixed designation D 531; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This test method has been approved for use by agencies of the Department of Defense to replace Method 3931 of Federal Test Method Standard No. 601. Consult the DOD Index of Specifications and Standards for the specific year of issue which has been adopted by the Department of Defense.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the indentation of rubber or rubber-like materials by means of the Pusey and Jones type of plastometer. This apparatus is used to measure the depth of indentation of an indenter, under fixed force into the surface of a rubber specimen.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standards.

1.3 *This standard may involve hazardous materials, operations, and equipment. This standard does not purport to address all of the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D 1415 Test Method for Rubber Property—International Hardness²

D 4483 Practice for Determining Precision for Test Method Standards in the Rubber and Carbon Black Industries³

NOTE 1—The specific dated edition of the practice that prevails in this document is referenced in the Precision section.

3. Significance and Use

3.1 The Pusey and Jones indentation value is the depth of indentation, expressed in hundredths of a millimetre, of a ball 3.175 mm (0.1250 in.) in diameter under an expressed force of 9.8 N (2.2 lbf). This value may be used to compare the indentation resistance of rubber and rubber-like materials.

3.2 The indentation value obtained should not be confused with hardness as measured by Test Method D 1415, since in the latter test the rubber immediately adjacent to the indenter is precompressed.

4. Apparatus

4.1 *Plastometer*, an instrument consisting of an indenter, a mass for applying a fixed gravitational force on the

indenter, and a suitable device for indicating the depth of indentation.

4.1.1 *Support*—The supporting frame shall be configured so that the indenter and mass may be independently raised or lowered vertically, permitting the indenter to rest on the surface of the test specimen and the mass to be applied subsequently to the indenter.

4.1.2 *Indenter*, consisting of a vertical steel shaft attached at the upper end to the spindle of the indicator gage and having at the lower end a steel ball. The steel ball shall be 3.175 ± 0.015 mm (0.1250 ± 0.0005 in.) in diameter and shall be made of highly polished, noncorrosive hard metal properly treated to resist wear.

4.1.3 *Mass*—The mass shall be 1000 ± 0.01 g.

4.1.4 *Depth Indicator*—A dial gage or other suitable device graduated in increments of 0.01 mm (0.0004 in.) and having a range of at least 3 mm shall indicate the movement of the indenter.

4.1.5 *Specimen Holder*, for the block described in 5.1 shall be provided consisting of a clamp made of two metal plates held together by two threaded bolts as shown in Fig. 1. The purpose of the clamp is to hold the specimens flat and free from slight movements that might introduce variations into the test. The top plate shall be provided with a hole and slot for the operation of the indenter.

5. Test Specimens

5.1 The standard specimen shall be a uniform molded rectangular block approximately 13 mm (0.5 in.) in thickness, 30 mm (1.2 in.) in width, and 75 mm (3 in.) in length. The top and bottom faces shall be as parallel as possible. This specimen shall be used in all cases when the apparatus is employed for reference standard purposes as distinguished from routine control testing of commercial articles.

5.2 In routine testing, specimens may be used that have dimensions other than those of the standard specimen, including manufactured products of such size and shape to support the apparatus or where it can be suitably mounted above them.

6. Procedure

6.1 *Measurement of Indentation*—Place the specimen on a firm base with the surface under test horizontal. Flat specimens may rest on a table having a truly level surface or on the secondary base mentioned in 4.1.1. Place curved specimens such as rubber-covered rolls so that the center line of the indenter shaft is perpendicular to the tangent at the point of contact of the indenter. When using the standard

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-11 on Rubber and is the direct responsibility of Subcommittee D11.10 on Physical Testing.

² Current edition approved March 31, 1989. Published May 1989. Originally published as D531-39. Last previous edition D531-85.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 09.01.

Annual Book of ASTM Standards, Vols 09.01 and 09.02

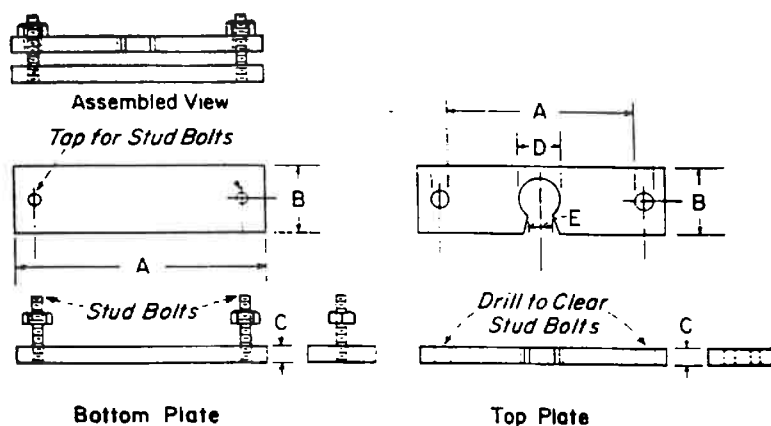


FIG. 1 Holder for Test Specimens

	mm	in.
A, min	80	3.15
B, min	30	1.2
C, min	6	0.25
D	17 to 18	0.67 to 0.70
E	11 to 12	0.43 to 0.47
F	60	2.36

specimen described in 5.1. clamp it in the specimen holder with the bolts tightened sufficiently to hold it firmly without compression. Mount the apparatus over the specimen and adjust, by means of a spirit level placed on the base, so that the indenter shaft is vertical. The plastometer shall not rock or be unsteady, whether its feet rest on the table around a small specimen or directly on a large specimen, or whether it is mounted on a rod and secondary base as is required with the standard specimen and holder. Lower the indenter shaft until the indenter is in contact with the specimen and the depth indicator is adjusted to read indentations up to 3 mm (0.12 in.). Adjust the dial so that the needle indicates zero. Lower the mass onto the indenter carefully without shock, and lower the supporting plate still farther so that the mass rests fully on the indenter. Read the amount of indentation on the gage exactly 1 min. after the application of the force.

6.2 *Number of Readings*—Take three readings, shifting the specimen to a new position for each reading.

6.3 *Temperature*—For comparative purposes, all tests shall be carried out at $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ($73 \pm 3.6^\circ\text{F}$). Test specimens shall be conditioned at least 3 h immediately prior to testing. Specimens that are affected by atmosphere moisture shall be conditioned in an atmosphere controlled to $50 \pm 5\%$ relative humidity for at least 24 h.

6.4 *Routine Tests*—When tests are made for control purposes on commercial articles of dimensions differing from those of the standard specimen and without using the specimen holder, the results are comparative only with those obtained under essentially the same conditions of specimen size and shape, temperature, and method of assembly of the apparatus and specimen.

6.5 *Pusey and Jones Indentation Number*—The median of three indentation values expressed as a whole number indicating the hundredths of millimetres of indentation shall be known as the Pusey and Jones indentation number.

NOTE 2—For certain federal specifications, a vibrator may be specified.

6.6 *Vibrator*—A small vibrator which is activated prior to the mass being applied to the indenter and operates continuously during a test to overcome any friction in the apparatus. An instrument that vibrates approximately 120 times per s. with an amplitude of vibration of the fixed platform of the tester varying from approximately 0.002 to 0.005 mm (0.0001 to 0.0002 in.), has been found satisfactory.

6.7 Such a vibrator may consist of a simple-cored solenoid fastened to the top of a C-shaped piece of strap steel. The lower part of the solenoid core is a loose cylindrical piece of steel with a shoulder at its lower end. When the current is off, the loose-cored section rests on a screw projecting from the bottom of the C-shaped support. When the current is on, the loose-cored section is attached to the solenoid but is restrained by a flat split ring of spring brass through which the cored section passes, and which bears on the shoulder of the cored section. The cored section is caused to vibrate by the alternating forces of attraction by the solenoid and repulsion by the flat ring acting as a spring. A small plate bearing a toggle switch for closing the circuit to the solenoid is fastened to the top of the C-shaped piece of strap steel by means of the same bolt that holds the solenoid. The bottom of the C-shaped piece is fastened by screws to a portion of a brass nut that serves to clamp the vibrator to one upright post of the tester.

7. Report

7.1 State that the test was made in accordance with this designation and include the following information:

7.1.1 The Pusey and Jones indentation number.

7.1.2 Description of test specimen including dimensions.

7.1.3 Date of vulcanization, if known.

TABLE 1 Special Precision Results—Pusey and Jones Indentation

Material	Mean Level	Within Instrument ^a			Between Instrument ^a		
		S(w)	r(w)	(r)(w)	S(B)	r(B)	(r)(B)
1	11.7(a)	0.265	0.750	6.4	0.374	1.06	9
2	20.9	0.296	0.838	4.0	0.309	0.875	4.2
3	38.1	0.379	1.073	2.8	0.668	1.89	5.0
4	63.0	0.192	0.543	0.86	1.67	4.73	7.5

- ^a S(w) = within instrument, standard deviation.
 r(w) = repeatability (within instrument) measurement units.
 (r)(w) = repeatability (within instrument), %.
 S(B) = between instrument, standard deviation.
 r(B) = repeatability (between instrument) measurement units.
 (r)(B) = repeatability (between instrument), %.
 (a) = Pusey and Jones indentation number.

7.1.4 Duration and temperature of vulcanization, if known.

7.1.5 Temperature of test room, and

7.1.6 Date of test.

8. Precision and Bias⁴

8.1 These precision statements have been prepared in accordance with Practice D 4483. Refer to Practice D 4483 for terminology and other testing and statistical concepts.

8.2 The Pusey and Jones Indentation Plastometer is used mainly in the rubber roll industry. In this program no

interlaboratory precision data were obtained due to the limited use of this test method. The precision program consisted of tests by one operator on three different (in-house) instruments on three different days. Four materials were tested. A test result is the median value of three separate (determinations) indentation measurements.

8.3 Table 1 gives the within and among "instrument" precision. Repeatability refers to within instrument variation; reproducibility refers to among (between) instrument variation, with the same operator for both.

8.4 Bias—In test method statistical terminology, bias is the difference between an average test value and the reference or true test property value. Reference values do not exist for this test method since the value or level of the test property is exclusively defined by the test method. Bias, therefore, cannot be determined.

⁴ Supporting data are available from ASTM Headquarters. Request RR: D11-1028.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.

Anexo II

NORMA ASTM D2240-86

**“Standard Test Method for Rubber Property – Durometer
Hardness”**

Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness¹

This standard is issued under the fixed designation D 2240; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This method has been approved for use by agencies of the Department of Defense to replace methods 5311.1 and 5321 in Federal Test Method Standard 6001 and method 1084 of Federal Test Method Standard 406, and for listing in the DoD Index of Specifications and Standards

1. Scope

1.1 This test method covers two types of durometers, A and D, and the procedure for determining the indentation hardness of homogeneous materials ranging from soft vulcanized rubber to some rigid plastics.

1.2 This test method is not applicable to the testing of coated fabrics.

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.4 *This standard may involve hazardous materials, operations, and equipment. This standard does not purport to address all of the safety problems associated with its use. It is the responsibility of whoever uses this standard to consult and establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D 530 Method of Testing Hard Rubber Products²

D 618 Practice for Conditioning Plastics and Electrical Insulating Materials for Testing³

D 785 Test Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials³

D 1349 Practice for Rubber—Standard Temperatures for Testing^{2,4}

D 1415 Test Method for Rubber Property—International Hardness²

D 3040 Practice for Preparing Precision Statements for Standards Related to Rubber and Rubber Testing^{2,4}

NOTE 1—The specific dated edition of Practice D 3040 that prevails in this document is referenced in the Precision section.

3. Summary of Test Methods

3.1 The Type A durometer is used for measuring softer materials, and the Type D for harder materials (see Note 6, Section 9). This test method permits hardness measurements based on either initial indentation or indentation after specified periods of time, or both.

4. Significance and Use

4.1 This test method is based on the penetration of a specified indenter forced into the material under specified conditions. The indentation hardness is inversely related to the penetration and is dependent on the elastic modulus and viscoelastic behavior of the material. The shape of the indenter and the force applied to it influence the results obtained so that there may be no simple relationship between the results obtained with one type of durometer and those obtained with either another type of durometer or another instrument for measuring hardness. This test method is an empirical test intended primarily for control purposes. No simple relationship exists between indentation hardness determined by this test method and any fundamental property of the material tested. For specification purposes, it is recommended that Test Method D 1415 be used for soft materials and Method A of Method D 530 or Test Method D 785 be used for hard materials.

5. Apparatus

5.1 Hardness-measuring apparatus or durometer consisting of the following components:

5.1.1 *Presser Foot* with a hole having a diameter between 2.5 and 3.2 mm (0.10 and 0.13 in.) centered at least 6 mm (0.25 in.) from any edge of the foot.

5.1.2 *Indenter* formed from hardened steel rod with a diameter between 1.15 and 1.40 mm (0.045 and 0.055 in.) to the shape and dimensions shown in Fig. 1 for Type A durometers or Fig. 2 for Type D durometers.

5.1.3 *Indicating Device* on which the amount of extension of the point of indenter may be read in terms of graduations ranging from zero for full extension of 2.46 to 2.54 mm (0.097 to 0.100 in.) (Note 2) to 100 for zero extension

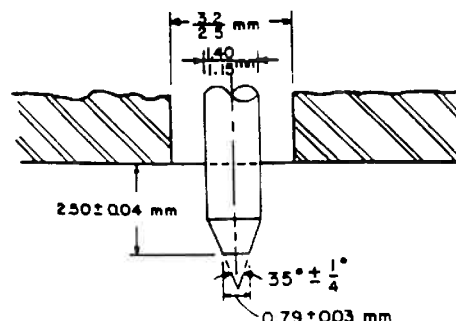


FIG. 1 Indenter for Type A Durometer

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-11 on Rubber and is the direct responsibility of Subcommittee D11.10 on Physical Tests. Current edition approved March 27, 1986. Published May 1986. Originally published as D 2240 - 64 T. Last previous edition D 2240 - 85.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 09.01.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 08.01.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 09.02.

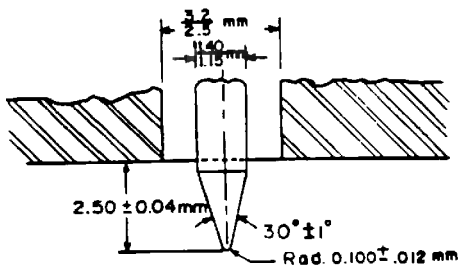


FIG. 2 Indentor for Type D Durometer

obtained by placing presser foot and indentor in firm contact with a flat piece of glass.

NOTE 2—Type A Shore Durometers serial numbers 1 through 16 300 and 16 351 through 16 900 and Type A-2 Shore Durometers numbers 1 through 8077 do not meet the requirement of 2.46 to 2.54 mm (0.097 to 0.100 in.) extension of the indentor at zero reading. These durometers will give readings which are low by amounts ranging from 3 units at 30 hardness to 1 unit at 90 hardness.

5.1.4 *Calibrated Spring* for applying force to the indentor in accordance with one of the following equations:

$$\text{Force, N} = 0.550 + 0.075 H_A \quad (1)$$

where H_A is the hardness reading on a Type A durometer, and

$$\text{Force, N} = 0.4445 H_D \quad (2)$$

where H_D is the hardness reading on a Type D durometer.

6. Test Specimen

6.1 The test specimen shall be at least 6 mm (0.25 in.) in thickness unless it is known that identical results are obtained with a thinner specimen (Note 3). A specimen may be composed of plied pieces to obtain the necessary thickness, but determinations made on such specimens may not agree with those made on solid specimens because the surfaces between plies may not be in complete contact. The lateral dimensions of the specimen shall be sufficient to permit measurements at least 12 mm (0.5 in.) from any edge unless it is known that identical results are obtained when measurements are made at a lesser distance from an edge. The

surface of the specimen shall be flat over sufficient area to permit the presser foot to contact the specimen over an area having a radius of at least 6 mm (0.25 in.) from the indentor point. A suitable hardness determination cannot be made on a rounded, uneven, or rough surface.

NOTE 3—The minimum requirement for the thickness of the specimen is dependent on the extent of penetration of the indentor into the specimen; that is, thinner specimens may be used for materials having hardness values at the upper end of the scale. The minimum distance from the edge at which measurements may be made likewise decreases as the hardness increases. For materials having hardness values above 50 Type D durometer, the thickness of the specimen should be at least 3 mm (0.12 in.) and measurements should not be made closer than 6 mm (0.25 in.) to any edge.

7. Calibration

7.1 The spring can be calibrated by supporting the durometer in a vertical position and resting the point of the indentor on a small spacer at the center of one pan of a balance as shown in Fig. 3 in order to prevent interference between presser foot and pan (Note 4). The spacer shall have a small cylindrical stem approximately 2.5 mm (0.1 in.) in height and 1.25 mm (0.05 in.) in diameter, and shall be slightly cupped on top to accommodate the indentor point. Balance the mass of the spacer by a tare on the opposite pan of the balance. Add known masses to the opposite pan to balance the force on the indentor at various scale readings. The measured force ($9.8 \times \text{mass in kilograms}$) shall equal the force calculated by either Eq 1 within ± 0.08 N or Eq 2 within ± 0.44 N.

NOTE 4—Instruments specifically designed for calibration of durometers may be used. Zwick & Co., Control Equipment 7501, can be used for calibration as it is capable of measuring or applying a force on the point of the indentor within 0.004 N for a Type A durometer and within 0.02 N for a Type D durometer. Zwick Control Equipment 7501 with serial numbers higher than WA-20301 are satisfactory for this work. Instruments with lower serial numbers must be modified.

7.2 Frequent checks in between calibrations in accordance with 7.1, of the indentor by means of a test block supplied by the manufacturer should be made to monitor the condition of the indentor relative to possible wear or damage.

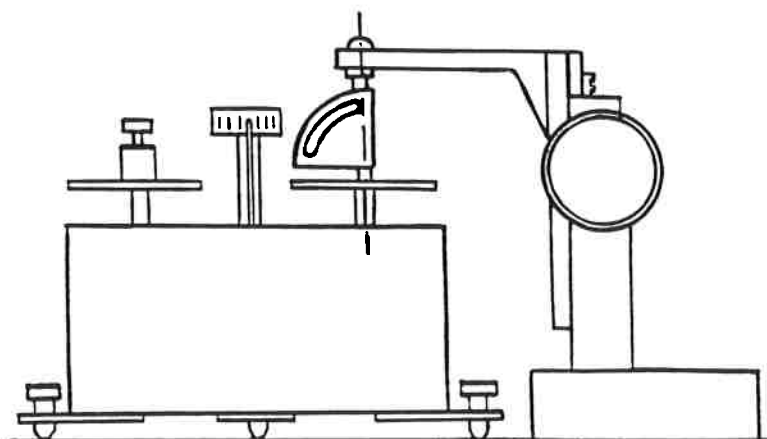


FIG. 3 Apparatus for Calibration of Durometer Spring

TABLE 1 LQC Hardness Precision Data—Type A

Material	Mean Level	Within Laboratories		Among Laboratories	
		S	CV	S	CV
1	51.4	0.646	0.013	1.56	0.030
2	65.3	0.878	0.014	2.14	0.033
3	68.0	0.433	0.0064	2.28	0.034
Average or Pooled Values		0.677	0.0118	2.018	0.0323
		Repeatability		Reproducibility	
Standard Deviation, (S) ^a		0.677		2.045	
Coefficient of Variation, (CV)		0.0118		0.0325	
Least Significant Difference, (LSD) ^b		3.29 %		9.20 %	

^a An average value; the value of S varies with mean level.

^b LSD based on 95 % confidence level; two results are considered significantly different if their difference, expressed as a percentage of their average, exceeds the stated percent value.

8. Conditioning

8.1 Tests shall be made at $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ($73.4 \pm 3.6^\circ\text{F}$) if the temperature of test is not specified. When tests are made at other temperatures, it is recommended that they be made at one or more of the standard temperatures given in Practice D 1349 or Procedure A of Methods D 618. The specimens all be conditioned at the temperature of test for at least 1 h before test for materials whose hardness is not dependent on the relative humidity. For materials whose hardness is dependent on the relative humidity, the specimens shall be conditioned in accordance with Procedure A of Methods D 618 and tested at the same conditions.

9. Procedure

9.1 Place the specimen on a hard, horizontal surface. Hold the durometer in a vertical position with the point of the indenter at least 12 mm (0.5 in.) from any edge of the specimen, unless it is known that identical results are obtained when measurements are made with the indenter at a lesser distance. Apply the presser foot to the specimen as rapidly as possible without shock, keeping the foot parallel to the surface of the specimen. Apply just sufficient pressure to obtain firm contact between pressor foot and specimen.

NOTE 5—Better reproducibility may be obtained by using either a durometer stand or a mass centered on the axis of the indenter or both.

9.2 Unless otherwise specified, read the scale within 1 s after the presser foot is in firm contact with the specimen, unless the durometer has a maximum indicator, in which case the maximum reading is taken. If a reading after a time interval is specified, hold the presser foot in contact with the specimen without change in position of pressure and read the scale after the period specified.

NOTE 6—Durometers having only a maximum indicator cannot be used to obtain hardness values at various time intervals, nor in testing vinyl plastics which require the reading to be taken at 15 s.

9.3 Make five measurements of hardness at different positions on the specimen at least 6 mm (0.25 in.) apart and determine the median value or the arithmetic mean.

NOTE 7—It is recommended that measurements be made with the Type D durometer when values above 90 are obtained with the Type A durometer and that measurements be made with the Type A durometer when values less than 20 are obtained with the Type D durometer. Values below 10 Type A are inexact and should not be reported.

10. Report

10.1 The report shall include the following:

10.1.1 The hardness value obtained,

10.1.2 Complete identification of material tested, including date of vulcanization,

10.1.3 Description of specimen, including thickness and number of pieces plied, if less than 6 mm (0.25 in.),

10.1.4 Temperature of test if other than 23°C , and relative humidity when hardness of material is dependent on humidity,

10.1.5 Type and manufacture of durometer,

10.1.6 Indentation hardness time interval at which reading was taken (Note 8), and

10.1.7 Date of test.

NOTE 8—Readings may be reported in the form: A/45/15 where A is the type of durometer, 45 the reading, and 15 the time in seconds that the pressure foot is in firm contact with the specimen. Similarly, D/60/1 indicates a reading of 60 on the Type D durometer obtained either within 1 s or from a maximum indicator.

11. Precision and Bias⁵

11.1 These precision and bias statements have been prepared in accordance with Practice D 3040 – 81. Refer to Practice D 3040 for terminology and other testing and statistical concepts.

11.2 The LQC precision for both Type A and D methods was determined from an interlaboratory program with three materials of varying hardness, in each range, with six participating laboratories. Tests were conducted on two separate days in each laboratory for both the A and D programs. All materials were supplied from a single source.

11.3 A test result for hardness (both A and D) was the median of five individual hardness readings on each day in each laboratory.

11.4 Table 1 gives the precision results for Type A method. Table 2 gives the precision results for Type D method.

11.5 Repeatability refers to within laboratory precision; reproducibility refers to among (between) laboratory precision.

11.6 Bias—In test method statistical terminology, bias is the difference between an average test value and the refer-

⁵ Supporting data have been filed at ASTM Headquarters, 1916 Race St. Philadelphia, PA 19103. Request RR:D-11-1029.

TABLE 2 LQC Hardness Precision Data—Type D^A

Material	Mean Level	Within Laboratories		Among Laboratories	
		S	CV	S	CV
1	42.6	0.316	0.0080	2.815	0.0661
2	54.5	0.791	0.0150	3.536	0.0649
3	82.3	1.012	0.0130	3.544	0.0431
Average or Pooled Values		0.762	0.0122	3.316	0.0590
		Repeatability		Reproducibility	
Standard Deviation, (S) ^B		0.762		3.359	
Coefficient of Variation, (CV)		0.0122		0.0596	
Least Significant Difference, (LSD) ^C		3.45 %		16.85 %	

^A One laboratory did not report data. The results are based on five laboratories.

^B An average value, the value of S varies with mean level.

^C LSD based on 95 % confidence level: two results are considered significantly different if their difference, expressed as a percentage of their average, exceeds the stated percent level.

ence or true test property value. Reference values do not exist for this test method since the value or level of the test

property is exclusively defined by the test method. Bias, therefore, can not be determined.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.