

Medições de Processabilidade Efetiva da Borracha Acrilonitrilo Butadieno Usando Testes de Analisador de Processo e Relaxação de Tensão Mooney

RESUMO

Foi observado por diversos membros da organização Rubber Manufacturers Association (RMA) que dois elastômeros nitrílicos podem ter a mesma viscosidade Mooney, porém processar muito diferentemente. Foi necessário um teste melhor para identificar o polímero "diferente" antes que o mesmo fosse misturado e submetido a processos subsequentes. Em 1990 o Comitê Técnico de Fornecedores da RMA criou uma Equipe de Processabilidade com a missão específica de:

"identificar um teste (ou testes) que pudesse ser utilizado para controle da consistência das características de processamento dos elastômeros sintéticos, com ênfase específica em polímeros nitrílicos."

Após sete anos e três séries de experiências, a Equipe de Processabilidade da RMA recentemente recomendou a utilização do Analisador de Processo de Borracha e/ou do viscosímetro de Mooney com relaxação de tensão (MV2000) para controle da uniformidade dos polímeros nitrílicos de butadieno (NBR). Este estudo discute a série de experiências que resultaram nesta conclusão.

É apresentada uma análise dos diferentes polímeros nitrílicos que foram selecionados para estes estudos, bem como dos diversos testes e condições de testes utilizadas. São examinados os resultados obtidos pela RMA, conferidos de forma cruzada interlaboratorialmente, e as condições ótimas de teste são descritas, inclusive as medições de sensibilidade de teste.

INTRODUÇÃO

HISTÓRICO

Em 1990 muitos membros da Rubber Manufacturers Association reconheceram que os testes tradicionais utilizados no controle de qualidade da borracha nitrílica não eram suficientes para assegurar que cada lote de produção seria processado de modo uniforme em formulações estabelecidas. Descobriu-se que embarques contendo diferentes lotes de borracha nitrílica do mesmo grau apresentavam processabilidades diferentes, apesar de terem o mesmo valor de viscosidade Mooney.

Os fornecedores de polímeros da RMA e fabricantes de selos criaram a Equipe de Processabilidade em 1990 para executar de forma completa a seguinte missão:

"Identificar um teste (ou testes) que possa ser utilizado para controlar a uniformidade das características de processamento dos elastômeros sintéticos, com ênfase específica em polímeros nitrílicos."

Durante a fase inicial deste trabalho, diversos instrumentos foram avaliados para determinar quais seriam mais úteis na medição das características de processamento. A partir dos resultados desta fase inicial, a Equipe de Processabilidade decidiu que o próximo trabalho experimental iria focalizar o Analisador de Processo de Borracha RPA2000[®] devido a versatilidade do mesmo, e o viscosímetro de Mooney MV2000[®] com relaxação de tensão devido a sua simplicidade.

Analisador de Processo de Borracha

O Analisador de Processo de Borracha RPA2000[®] é um aparelho de teste reológico mecânico dinâmico especial (DMRT) projetado para medir propriedades de polímeros crus, compostos não-curados e compostos após a cura final. O RPA aplica tensão de cisalhamento em uma amostra através de oscilação do bloco inferior senoidalmente em uma cavidade selada e pressurizada (mostrada na Figura 1). A frequência de oscilação pode ser ajustada de 0,1 até 2000 ciclos por minutos (cpm). A magnitude do movimento do bloco inferior é ajustada para um ângulo de oscilação capaz de gerar a tensão exigida na amostra. O bloco inferior pode oscilar em arcos de $\pm 0,05$ até $\pm 90,00$ graus. Esta oscilação angular corresponde a uma tensão de $\pm 0,7\%$ até $\pm 1256\%$. A tensões muito repetíveis, devido ao projeto da cavidade pressurizada selada.

O bloco superior é vinculado a um transdutor de torque.

A Figura 2 mostra a resposta de torque da tensão senoidal aplicada à amostra de borracha. Utiliza-se uma operação Transformada de Fourier para converter a resposta de torque complexa S^* em torque elástico S' (em fase com a tensão aplicada) e o torque viscoso S'' (que está 90° fora de fase em relação à tensão aplicada).

O analisador RPA2000[®] é o único DMRT que consegue testar com boa repetibilidade e reprodutibilidade em tensões muito elevadas. Os demais DMRTs não possuem câmaras de amostra pressurizadas e seladas.

BORRACHA

Viscosímetro de Mooney com Relaxação de Tensão

Conforme mostra a Figura 3, o material na borda de uma cavidade de amostra não selada pode apresentar distorção sob tensões elevadas de maneira não repetível. Isto resulta em baixo desempenho.

A amostra RPA2000[®] é confinada na borda, e impede a ocorrência de distorção (Figura 1).¹ Outra importante vantagem prática do RPA é sua facilidade de uso.

É muito mais fácil colocar uma amostra nele do que no DMRT convencional, que requer preparação mais cuidadosa da amostra. O RPA pode ser usado tanto em rotina QC como para pesquisa e desenvolvimento de compostos. A maioria dos DMRTs requer ajuste cuidadoso da separação entre os blocos ou placas, para assegurar que a amostra estará em contato com os dois blocos. Com o RPA você simplesmente coloca a amostra e pronto, porque o excesso de amostra é automaticamente espremido para fora da cavidade de amostra. A Tabela 1 apresenta um resumo das vantagens do RPA em comparação com os demais DMRTs tradicionais.

É possível realizar vários testes em amostras de borracha sintética crua nos quais a tensão e a temperatura do teste são mudadas.

A partir destas diversas condições de teste, o RPA fornece o torque elástico S', o torque viscoso S'', o módulo de armazenamento G', o módulo de perda G'', a viscosidade dinâmica real h', a viscosidade dinâmica complexa η*, tan δ (calculada a partir de G''/G') e outras informações. O RPA é rotineiramente usado no controle de qualidade de elastômeros sintéticos. Por exemplo, a Figura 4 mostra como o RPA consegue distinguir duas amostras de SBR1006 que apresentam a mesma viscosidade Mooney, porém possuem valores tan δ não-curados muito diferentes.

O viscosímetro MV2000[®] com relaxação de tensão é amplamente utilizado na indústria de artefatos de borracha porque pode medir tanto a viscosidade Mooney como outras taxas de diminuição de relaxação de tensão. Os testes de relaxação de tensão são realizados com a mesma amostra após o término da medição de viscosidade. Por exemplo, o teste ML 1+4 (rotor grande, 1 minuto de preaquecimento, 4 minutos de execução) pode ser realizado em uma amostra de borracha crua após dois minutos de relaxação de tensão no final do teste. O tempo total do teste seria sete minutos. A relaxação de tensão Mooney pode ser realizada automaticamente após o "término" das medições de viscosidade Mooney parando-se muito rapidamente o giro do rotor, e medindo-se o declínio da lei de potência de saída da viscosidade Mooney ao longo do tempo. Matematicamente, este declínio na lei de potência é descrito na equação abaixo.

$$M = k t^{-\alpha} \quad (1)$$

Onde:

M é o valor do torque em unidades Mooney

k é o valor do torque em 1 segundo

t é o tempo em segundos

α é a taxa de relaxação (inclinação da função relaxação)

Ademais, em gráfico log log, esta expressão pode ser apresentada na seguinte forma:

$$\text{Log } M = -\alpha \text{ log } t + \text{log } k \quad (2)$$

A inclinação de relaxação é normalmente utilizada como medida de relaxação de tensão em borracha crua e compostos de bor-

racha. Outro parâmetro de relaxação de tensão Mooney que também pode ser utilizado é %M_{ret.30}, percentual de torque Mooney retido em 30 segundos após a parada do rotor. Esta expressão é apresentada a seguir:

$$\%M_{\text{ret.30}} = (RV / MV) 100\% \quad (3)$$

Onde:

MV é a viscosidade Mooney "final" em 5 minutos (1+4)

RV é a "viscosidade" de relaxação em 5,5 minutos (30" após a parada do rotor)

Viscosidade de Mooney é ainda a forma de teste mais comum usada hoje na indústria da borracha.

Entretanto, não é raro que dois elastômeros sintéticos comerciais apresentem a mesma viscosidade Mooney, mas tenham taxas de declínio de relaxação muito diferentes. Um exemplo disso é mostrado na Figura 5, onde duas amostras de elastômero EPDM apresentam a mesma viscosidade de Mooney, mas têm taxas de relaxação de tensão muito diferentes.²

ENSAIO

Fase 1

Em janeiro de 1993 a Monsanto Instruments (agora Alpha Technologies) foi convidada para participar da Equipe de Processabilidade RMA. A meta inicial era determinar se o RPA era capaz de distinguir diferenças nas propriedades visco-elásticas de nove borrachas nitrílicas cruas cuidadosamente selecionadas que diferiam umas das outras nas seguintes características:

- Peso Molecular Médio
- Distribuição de Peso Molecular
- Conteúdo de Ligação Acrilonitrilo
- Conteúdo de Gel

BORRACHA

A Figura 6 mostra uma comparação RPA de três polímeros nitrílicos com a mesma viscosidade Mooney, porém com diferentes perfis visco-elásticos indicados pelas diferenças na $\tan \delta$ não-curada (que é simplesmente a taxa correspondente à resposta viscosa dividida pela resposta elástica). Com frequência aplicada crescente (e taxa de cisalhamento crescente) este relacionamento ordinal muda.

A Figura 7 apresenta o módulo G^* da resposta complexa de uma varredura de frequência RPA que está muito claramente relacionada com diferenças de peso molecular médio. Por outro lado, as Figuras 8 e 9 mostram como a resposta do módulo de perda não-curado G'' muda a partir das diferenças em distribuição de peso molecular, conforme pode ser visto na varredura de frequência e na varredura de temperatura, respectivamente.

A Figura 10 mostra a resposta do módulo de armazenamento não-curado a partir de uma varredura de frequência para duas borrachas nitrílicas que diferem basicamente em percentual de conteúdo de ligação acrilonitrilo (% ACN).

Uma resposta similar é também observada na Figura 11, que mostra a resposta G' tanto na varredura de temperatura como na varredura de frequência. Estes dois polímeros possuem valores de viscosidade Mooney muito semelhantes.

Por fim, houve preocupação com o teste de sensibilidade do RPA para gel. Portanto, um dos polímeros nitrílicos submetidos a teste continha uma pequena quantidade de gel (os demais polímeros eram totalmente isentos de gel).

A Figura 12 mostra a alta sensibilidade do teste à presença do gel. O gel presente no polímero faz com que a $\tan \delta$ não-curada seja

significativamente mais baixa do que para as demais borrachas nitrílicas testadas. A razão disto é que a presença do gel faz com que a resposta elástica seja significativamente mais elevada, em virtude da formação de uma rede livre.

A partir deste trabalho realizado na Fase 1 concluiu-se que o RPA foi eficaz ao distinguir entre polímeros nitrílicos com diferenças em qualquer uma das características acima mencionadas. Estas diferenças foram, entretanto, relativamente grandes em magnitude.

A próxima fase de ensaio foi programada para avaliar a capacidade do RPA para distinguir diferenças muito sutis entre os polímeros nitrílicos.

Fase 2

Na primeira metade de 1994, a Bayer Corporation preparou uma série de polímeros nitrílicos (A1 até A6), os quais apresentavam todos a mesma viscosidade Mooney de 60 MU (ML1+4@100C) e a mesma ligação ACN de 28%.

A descrição destes polímeros é mostrada na Tabela 2. Alguns destes polímeros foram obtidos através de mistura com látex.

As seguintes comparações foram realizadas entre estes polímeros para avaliar a sensibilidade de teste estatística para diferenças sutis entre pares selecionados. Os pares são os seguintes:

1) Polímero A1 vs. Polímero A2: Comparação estabelecida para medição dos efeitos de misturar com látex para alcançar-se um determinado alvo Mooney vs. produção "normal".

2) Polímero A2 vs. Polímero A3: Comparação dos efeitos da distribuição do peso molecular bimodal vs. distribuição normal (distribuição unimodal).

3) Polímero A3 vs. Polímero A4: Comparação dos efeitos de misturar distribuição de peso molecular normal vs. distribuição bimodal NBR.

4) Polímero A2 vs. Polímero A4: Comparação dos efeitos de misturar distribuição bimodal vs. distribuição normal NBR (uma diferença mais sutil).

5) Polímero A5 vs. Polímero A6: Comparação entre processamento "bom" documentado de lote de NBR vs. processamento "insatisfatório" de lote de NBR com a mesma viscosidade Mooney e mesmo conteúdo de %ACN.

A "Sensibilidade" de teste estatística foi calculada através de um método análogo ao das taxas sinal-ruído utilizado na indústria eletrônica. Neste cálculo o "sinal" é a diferença entre o máximo e o mínimo das médias de medição do teste para os grupos de polímeros diferentes que estão sendo comparados. "Ruído" é o desvio padrão combinado (S_p) do teste a partir de testes replicados.³

$$\text{"Sensibilidade"} = \frac{(\text{Max } X - \text{Min } X)}{S_p} \quad (4)$$

Valor de "sensibilidade" alto indica que o parâmetro de teste examinado é mais sensível às diferenças dos polímeros do par.

O parâmetro de teste que produz um "sinal" maior a partir das diferenças visco-elásticas entre os dois polímeros e/ou tenha reduzido o "ruído" devido à variação aleatória dos testes terá sensibilidade aumentada e maior poder de discriminação no par selecionado. Normalmente os valores de sensibilidade Sinal/Ruído devem ser pelo menos 6 ou acima para que um parâmetro de teste tenha boa capacidade de discriminação.

A Tabela 3 mostra os parâmetros de teste RPA e as condições de teste que resultaram

BORRACHA

nos valores de sensibilidade de teste mais elevados para os cinco pares de borracha nitrílica estudados. As Figuras 13 até 16 mostram graficamente o poder de repetibilidade e discriminação de testes realizados com o RPA. Como pode ser visto, o RPA efetivamente separou todos os cinco pares, embora algumas das diferenças visco-elásticas deles fossem muito sutis. Condições de tensão elevada (com aplicação de tensões a 140% ou acima) de forma geral resultaram nas melhores sensibilidades de testes para os cinco pares de polímeros. O MV2000 com relaxação de tensão foi o único capaz de mostrar boa sensibilidade de teste para o Par Número 1 (A1 vs. A2) e para o Par Número 3 (A3 vs. A4).

O Par Número 5 (A5 vs. A6) foi de especial interesse prático para a Equipe de Processabilidade RMA, porque tratou de diferenças observadas em misturas Banbury na fábrica com os dois nitrilos, embora ambos tenham a mesma viscosidade Mooney. (As diferenças de processabilidade entre os polímeros NBR constituem a razão pela qual a Equipe de Processabilidade foi criada.) Usando resposta de torque viscoso "S" com arco de 50 graus de deformação angular (700% de amplitude de tensão), o RPA apresentou sensibilidade de teste (relação sinal-ruído) de 57, sendo mais elevada do que a de qualquer outro instrumento de teste de processabilidade (o melhor entre seis diferentes instrumentos de testes).

Fase 3

Em setembro de 1996, a Equipe de Processabilidade identificou dois lotes de borracha nitrílica produzidos comercialmente com níveis semelhantes de viscosidade Mooney e conteúdo de ligação

acrilonitrilo, e que apresentavam processabilidades diferentes. Estes polímeros nitrílicos foram identificados como "NBR 105" (de processabilidade "insatisfatória") e "NBR 106" (de processabilidade normal).

Acredita-se que o NBR 105 tenha uma distribuição de peso molecular mais ampla, talvez bimodal. Ademais, observou-se que o NBR 105 apresentava pequenas áreas úmidas brancas, que introduziam maior heterogeneidade. Quantidades suficientes destes dois lotes de borracha foram separadas para uma verificação cruzada interlaboratorial que incluiu seis laboratórios com RPAs e sete laboratórios com viscosímetros Mooney MV2000 com relaxação de tensão. Todos os laboratórios participantes com RPAs usaram a configuração POLYMER 1 fornecida na Tabela 4 (todos os RPAs possuem esta configuração como arquivo "somente para leitura"). Esta configuração consistiu de um teste de condicionamento (teste cronometrado), uma varredura em tensão baixa, uma varredura de frequência e uma varredura de tensão elevada.

As Tabelas 5 e 6 mostram o demonstrativo de precisão calculado a partir dos resultados de verificação cruzada interlaboratorial RPA. Estas tabelas mostram apenas os cálculos para três frequências pré-selecionadas (5 cpm, 200 cpm, e 1000 cpm) e três tensões (arco de 5 graus, arco de 20 graus e arco de 50 graus). (Isto é semelhante ao novo padrão ASTM proposto para o RPA, que requer frequências de 6 cpm, 120 cpm e 1200 cpm.) A Tabela 7 fornece o demonstrativo de precisão para os resultados dos testes do viscosímetro de Mooney MV2000 (inclusive relaxação de tensão Mooney).

Os termos utilizados nestas tabelas baseiam-se nas definições ASTM apresentadas a seguir: 4

Sr- Desvio padrão de repetibilidade em período curto (mesmo dia).

r - Repetibilidade em período curto, valor estabelecido, abaixo do qual pode esperar-se que esteja a diferença absoluta entre dois resultados de teste "em laboratório", com probabilidade de 95%.

(r) - Estimativa de repetibilidade expressa como percentual da média da propriedade para a qual a estimativa foi obtida.

r - de longa duração

Repetibilidade em uma semana, valor estabelecido abaixo do qual pode esperar-se que esteja a diferença absoluta entre dois resultados de testes "em laboratório", com probabilidade de 95%.

(r) de longa duração

Estimativa de repetibilidade em uma semana expressa como percentual da propriedade para a qual a estimativa foi obtida.

SR - Desvio Padrão da Reprodutibilidade

R - Valor estabelecido, abaixo do qual pode esperar-se que esteja a diferença absoluta entre dois resultados de testes "em laboratório", com probabilidade de 95%.

(R) Estimativa de reprodutibilidade expressa como percentual da média da propriedade para a qual a estimativa foi obtida.

%CV de curta duração

Repetibilidade no mesmo dia expressa como coeficiente de variação, sendo 100 vezes o desvio padrão da repetibilidade de curta duração dividido pela média.

CV de longa duração

Repetibilidade em uma semana

BORRACHA

expressa como coeficiente de variação, sendo 100 vezes o desvio padrão de longa duração dividido pela média.

A partir das Tabelas 5 e 6 foram calculados coeficientes de variação (CV) de apenas 0,33% para o RPA. A partir da Tabela 7 foram calculados valores de CV de apenas 0,6% para o viscosímetro Mooney MV2000 com relaxação de tensão.

Com a equação 4 foram calculados os valores de sensibilidade de teste estatística para parâmetros de teste do RPA e do MV2000 a partir de dados da verificação cruzada.

Os parâmetros de teste precisam ter sensibilidade calculada de 6 ou acima para poderem demonstrar poder de discriminação efetivo. A Figura 17 compara valores de sensibilidade de teste para os parâmetros de teste mais discriminadores do RPA e do MV2000. A resposta S" de torque viscoso do RPA para tensão com arco de 20 graus forneceu a sensibilidade de teste mais elevada, com valor 36. As demais condições de testes com tensão elevada também mostraram excelente poder discriminatório com valores de sensibilidade acima de 30. A resposta de torque viscoso para 200 cpm e tensão com arco de 0,5 graus apresentou sensibilidade de teste com valor 25 S/N.

Os parâmetros de relaxação de tensão Mooney, apesar de não serem tão sensíveis quanto o RPA, mostram também poder de discriminação muito bom entre elastômeros NBR 105 e NBR 106. A Figura 17 mostra o percentual de torque Mooney retido 30 segundos após a parada do rotor (%M ret.30), que foi o décimo mais alto em sensibilidade de teste com 14 S/N. A inclinação de relaxação de tensão Mooney a foi o décimo sexto parâmetro mais sensível com 6,6 S/N. A viscosidade final Mooney (ML 1+4) apresentou

sensibilidade de teste inaceitável de apenas 1,4 significando que este parâmetro não pode ser usado para distinguir características de processamento entre estes dois elastômeros crus. Estas diferenças entre o RPA e o MV2000 são consistentes com as descobertas relatadas por H. Kramer e J. Schnetger em 1996.5 A média dos resultados cumulativos dos sete laboratórios participantes para propriedades de relaxação de tensão Mooney referente aos elastômeros crus NBR 105 e NBR 106 estão ilustradas na Figura 18.

Os elastômeros NBR 105 e NBR 106 também foram testados na receita D 3187 da ASTM que é fornecida na Tabela 8. A Figura 19 compara as propriedades médias de relaxação de tensão Mooney e viscosidade Mooney que foram conferidas a este composto pelos elastômeros NBR 105 e NBR 106 respectivamente. Quando as propriedades foram comparadas em testes de laboratório, descobriu-se que o composto baseado em NBR 105 apresentava tempo de incorporação de negro 66% mais longo (5 minutos vs. 3 minutos), crescimento no molde 10% a 20% maior, maior encolhimento na prensa e pior aspecto superficial de extrusão do que as propriedades conferidas pelo elastômero NBR 106. Estes resultados obtidos em laboratório ajudam a "quantificar" o "processamento insatisfatório" do NBR 105.

A Figura 20 ilustra os valores de relaxação de tensão obtidos a partir de diversos lotes de produção de polímeros nitrílicos (baseados na mesma receita de polimerização) com viscosidade Mooney controlada variando de 35 a 150. Conforme está demonstrado na Figura 18, polímeros com viscosidade semelhante podem apresentar uma gama relativamente ampla de valores de relaxação de tensão, e

podem ter diferentes processabilidades.

A Figura 21 apresenta as empresas associadas da Rubber Manufacturers Association (RMA) que participaram destas verificações cruzadas interlaboratoriais de viscosidade Mooney e relaxação de tensão. Agradecemos estas empresas por sua participação.

CONCLUSÕES

1. O RPA2000[®] é muito eficaz como testador de processabilidade na discriminação de diferenças entre polímeros nitrílicos de todas as três fases destes estudos da RMA.
2. Apesar de ter sido descoberto que o MV2000[®] tem menos do que a metade da sensibilidade de testes do RPA, ele é ainda reconhecido como testador de processabilidade eficaz na discriminação de diferenças visco-elásticas entre polímeros nitrílicos.
3. O RPA pode distinguir polímeros nitrílicos que diferem em termos de peso molecular médio, distribuição de peso molecular, conteúdo de ligação acrilonitrilo, e conteúdo de gel.
4. Resultados de laboratórios obtidos com materiais compostos confirmam as diferenças observadas em testes de polímeros crus, e indicam claramente que estes elastômeros deveriam ser caracterizados e classificados por meio de métodos mais sofisticados do que somente a viscosidade Mooney.

RECOMENDAÇÕES

Os membros da Equipe de Processabilidade da Rubber Manufacturers Association (RMA) votaram unanimemente a favor da aceitação das seguintes recomendações:

"(1) O instrumento RPA2000[®], usando o perfil de testes "POLYMER 1" pré-carregado padrão deveria ser reconhecido como procedimento avançado para a medição da uniformidade das características de processamento dos polímeros nitrílicos. (2) O viscosímetro MV2000[®] (instrumento mais comum na indústria de artefatos de borracha), também constitui uma excelente oportunidade de baixo custo para controlar a uniformidade das características de processamento dos polímeros nitrílicos usando o método de teste relaxação de tensão Mooney".

REFERÊNCIAS

1 J.S. Dick e H.A. Pawlowski, "Rubber Characterization by Applied Strain Variations Using the Rubber Process Analyzer". Rubber World, janeiro de 1995.

2 "M.V. Burnin, W. Spreutels e J.A. Sezna, 2000 Mooney Viscometer - Mooney Relaxation Measurements on Raw and Compounded Rubber Stocks". Apresentado na Reunião da Divisão de Borracha ACS, Detroit, em outubro de 1989.

3 J. Mandel, R.D. Stiehler, "Sensitivity - A Criterion for the Comparison of Methods of Test". J. Research Natl. Bur. Standards, 53, Nr. 3, 155-159, setembro de 1954.

4 ASTM D4483, "Standard Practice for Determining Precision for Test Method Standards in the Rubber and Carbon Black Industries". 1992 Annual Book of ASTM Standards. Vol. 09.01.

5 H. Kramer e J. Schnetger, "Laboratory Measurement of Viscoelastic Parameters of Relevance to the Processing of Rubber Compounds". Bayer AG, Reunião da Divisão de Borracha ACS, Montreal, em maio de 1996.

Critérios usados na escolha do RPA

1. Testes de processabilidade com tensão elevada.
2. Cavidade selada e pressurizada - permite taxas de cisalhamento e tensões aplicadas mais elevadas.
3. Facilidade de uso.
4. Função para medição de cura.
5. Pode medir outras propriedades de processo (i.e., características de cura) em um único teste.
6. Facilidade de remoção das amostras (filme pode ser usado com viscosidade muito baixa ou amostras aderentes quando testado em tensões mais baixas).

Tabela 1

Identificação	Ligação Acrilonitrilo	Viscosidade Mooney	Descrição das Amostras
A1	28	60	Composto:(ML=50) + (ML=70) 28% ACN, ML(1+4)=60
A2	28	60	distribuição de peso molecular "Normal", 28%ACN, ML(1+4)=60
A3	28	60	distribuição de peso molecular "Bimodal", 28%CAN, ML(1+4)=60
A4	28	60	Mistura de A2 e A3
A5	28	60	Comportamento de mistura "bom"
A6	28	60	Comportamento de mistura "insatisfatório"

Tabela 2

Comparação de Polímeros	Comparação de Propriedade	Condição Ótima de teste Rpa e Resposta	Sensibilidade de Teste estatística do RPA (Relação Sinal-Ruido)
A1 vs. A2	Efeitos de misturar látex para um determi no alvo Mooney vs. produção "normal"	Tensão com arco de 0,5 graus; 6 cmp; resposta G	16,8
A2 vs. A3	Efeitos da distribuição MW bimodal vs. distribuição normal	Tensão com arco de 10 graus; 6 cmp; resposta tanδ	23,5
A3 vs. A4	Efeitos de misturar distribuição MW normal 10 graus; resposta tanδ NBR com distribuição Bimodal NBR	Tensão com arco de 10 graus; resposta tanδ	13,6
A2 vs. A4	Efeitos de misturar distribuição bimodal vs. distribuição normal	Tensão com arco de 90 graus; 6 cmp; resposta tanδ	5,4
A5 vs. A6	"Mistura boa" vs. "Mistura insatisfatória"	Tensão com arco de 50 graus; 6 cmp; resposta S	57,5

Tabela 3

Configuração de teste POLYMER 1 do RPA para propriedades não-curadas

Subteste 1	CONDICIONAMENTO	
Tempo	5	minutos
Temp	100	°C
Freq	30	cpm
Tensão	0,2	graus
Subteste 2	VARREDURA DE TENSÃO	
Temp	100	°C
Freq	6	cpm
Graus do arco da tensão:	0,1 - 0,2 - 0,5	
Subteste 3	VARREDURA DE FREQUÊNCIA	
Temp	100	°C
Tensão	0,5	graus
S'Frequência cpm:	2 - 5 - 10 - 20 - 50 -100 - 200 - 500 - 1000 - 2000	
Subteste 4	VARREDURA DE TENSÃO	
Temp	100	°C
Freq	6	cpm
Graus do arco da tensão:	0,5 - 2 - 5 -10 - 20 - 50 -90	

Tabela 4

Demonstrativo de precisão do RPA em varreduras de frequência									
Propriedade	Sr	r	(r)%	SR	R	(R)%	CV%	Média	
S' a 5 cpm									
NBR 105	0,00925	0,0262	6,29	0,0185	0,0522	12,5	2,22	0,42	
NBR 106	0,00595	0,0168	3,92	0,01	0,028	6,6	1,38	0,43	
S'' a 5 cpm									
NBR 105	0,00659	0,0186	7,58	0,00774	0,022	8,89	2,7	0,25	
NBR 106	0,00656	0,018	5,21	0,04	0,123	3,87	1,84	0,36	
TD a 5 cpm									
NBR 105	0,0134	0,038	6,4	0,011	0,032	5,29	2,28	0,59	
NBR 106	0,015	0,042	5,37	0,036	0,1021	2,9	1,9	0,79	
S' a 200 cpm									
NBR 105	0,028	0,082	5,08	0,078	0,221	3,7	1,7	1,61	
NBR 106	0,027	0,077	[illegible]	0,0316	0,0895	4,2	1,3	2,14	
S'' a 200 cpm									
NBR 105	0,0168	0,0478	4,47	0,043	0,121	1,29	1,58	1,07	
NBR 106	0,010	0,029	2,06	0,0257	0,0729	5,14	0,7	1,42	
TD a 200 cpm									
NBR 105	0,00597	0,0169	2,54	0,00859	0,024	3,66	0,89	0,664	
NBR 106	0,00299	0,00848	11,3	0,0083	0,0233	3,5	1,2	0,659	
S' a 1000 cpm									
NBR 105	0,061	0,172	5,7	0,0123	0,3471	1,5	2,03	3,00	
NBR 106	0,06	0,17	4,3	0,055	0,156	3,96	1,5	3,96	
S'' a 1000 cpm									
NBR 105	0,042	0,119	7,1	0,053	0,152	9,1	2,5	1,68	
NBR 106	0,0365	0,103	5,3	0,048	0,136	6,8	1,8	2,00	
TD a 1000 cpm									
NBR 105	0,0199	0,0561	0,1	0,01	0,037	6,7	3,56	0,56	
NBR 106	0,0139	0,045	8,88	0,009	0,0267	5,2	3,14	0,51	

Tabela 5

Demonstrativo de precisão do RPA em varreduras de tensão elevada								
Propriedade	Sr	r	(r)%	SR	R	(R)%	CV%	Média
S' com arco de 5 graus								
NBR 105	0,061	0,174	5,7	0,136	0,386	12,5	2,00	3,07
NBR 106	0,025	0,071	1,9	0,059	0,167	4,54	0,68	3,67
S" com arco de 5 graus								
NBR 105	0,0432	0,122	5,05	0,135	0,383	15,82	1,7	2,42
NBR 106	0,0193	0,0545	1,58	0,0685	0,194	5,64	0,5	3,44
TD com arco de 5 graus								
NBR 105	0,00976	0,0276	3,50	0,0168	0,0477	6,0	1,2	0,79
NBR 106	0,00433	0,0122	1,31	0,012	0,033	3,5	0,46	0,93
S' com arco de 20 graus								
NBR 105	0,111	0,313	6,9	0,18	0,51	11,23	2,44	4,53
NBR 106	0,0828	0,234	3,9	0,116	0,328	5,49	1,3	5,97
S" com arco de 20 graus								
NBR 105	0,122	0,345	4,9	0,385	1,08	15,5	1,7	6,98
NBR 106	0,0415	0,117	1,2	0,176	0,498	4,8	0,4	10,27
TD com arco de 20 graus								
NBR 105	0,0244	0,0689	4,5	0,0593	0,167	10,9	1,5	1,54
NBR 106	0,0326	0,0923	5,3	0,0667	0,188	11,0	1,9	1,71
S' com arco de 50 graus								
NBR 105	0,217	0,616	9,0	0,497	1,407	20,6	3,2	6,82
NBR 106	0,113	0,319	3,9	0,159	0,449	5,6	1,4	8,05
S" com arco de 50 graus								
NBR 105	0,222	0,629	4,8	0,732	2,125	16,5	1,7	12,8
NBR 106	0,061	0,173	0,94	0,389	1,10	5,99	0,33	18,4
TD com arco de 50 graus								
NBR 105	0,038	0,109	5,77	0,094	0,366	14,0	2,04	1,89
NBR 106	0,0268	0,076	3,3	0,0312	0,088	3,8	1,2	2,28

Tabela 6

Tabela 7

Demonstrativo de precisão do viscosímetro de Mooney MV2000 com relaxação de tensão										
Propriedade	Sr	r	(r)%	SR	R	(R)%	%(r) de período longo	CV% de período curto	CV% de período longo	Média
Viscosidade Mooney(ML 1+4) @ 100o C										
NBR 105	0,75	2,11	4,63	1,99	5,64	12,4	22,5	1,63	7,97	45,59
NBR 106	0,33	0,93	1,98	0,75	2,13	4,54	3,80	0,70	1,34	46,99
Inclinação de relaxação de tensão Mooney										
NBR 105	0,0032	0,0093	3,17	0,0126	0,035	12,14	2,00	1,12	0,71	0,294
NBR 106	0,0039	0,011	2,88	0,019	0,054	13,73	9,84	1,02	3,48	0,3910
Índice de relaxação de tensão Mooney (%Mret.30)										
NBR 105	0,168	0,476	2,29	0,497	1,407	6,77	9,14	0,81	3,23	20,78
NBR 106	0,083	0,233	1,88	0,469	1,327	10,68	16,91	0,66	5,98	12,42

Receita D-3187 da ASTM para NBR

Ingrediente	phr
NBR	100,0
Óxido de Zinco	3,0
Enxofre, Revestido (2%MgCO ₃)	1,5
Ácido Esteárico	1,0
Negro de Fumo, ASTM SRB-B4 (N330)	40,0
Acelerador TBBS	0,7
TOTAL	146,2

Tabela 8

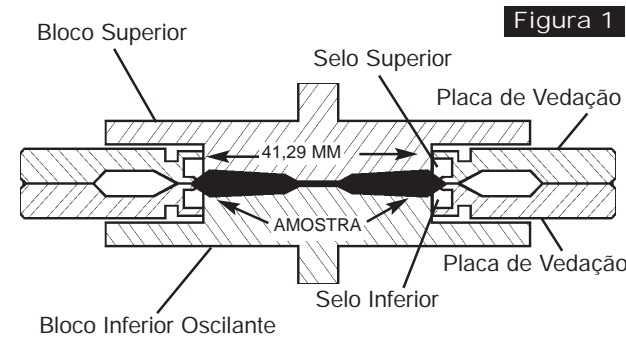


Figura 1

Figura 1 - Vista de seção de corte do projeto do molde do RPA 2000. racha com tensões elevadas em sistema de molde não selado.

Onde:
 S' = TORQUE ELÁSTICO
 S'' = TORQUE VISCOSO
 S^* = TORQUE COMPLEXO
 d = MUDANÇA DE FASE ENTRE S^* E A TENSÃO

Figura 4 - Comparação de dois SBR 1006 de diferentes fabricantes com valores iguais de viscosidade Mooney testada. O

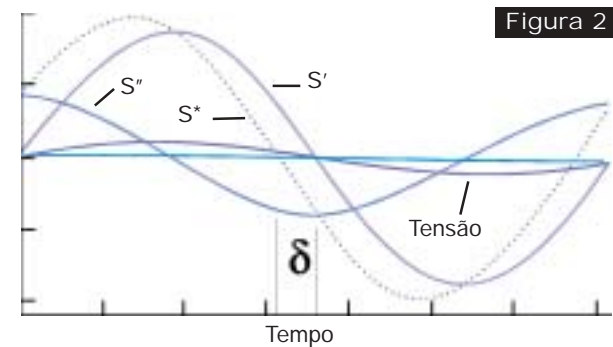


Figura 2

Figura 2 - Respostas de torque do RPA2000 a uma determinada tensão aplicada senoidal. gráfico acima mostra resposta $\tan \delta$ em uma varredura de frequência RPA a 100o C, com tensão $\pm 7\%$.

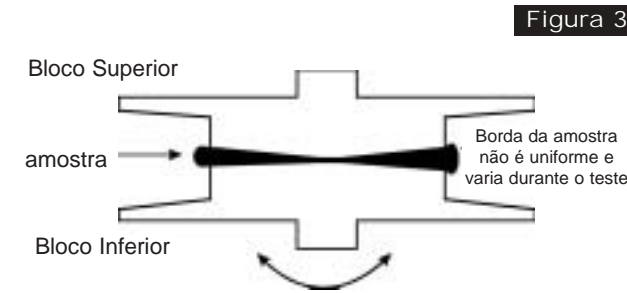


Figura 3

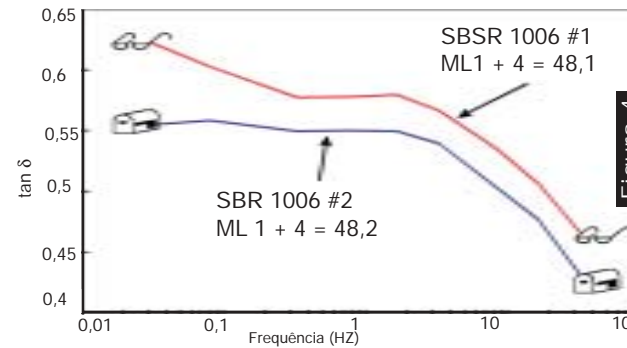


Figura 4

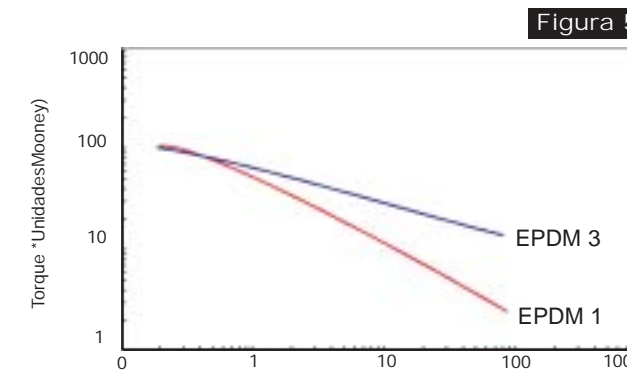


Figura 5

Figura 5 - Resultados de polímeros EPDM com relaxação de tensão a mesma viscosidade Mooney em diferentes Mooney. Mooney. lotes produzidos de

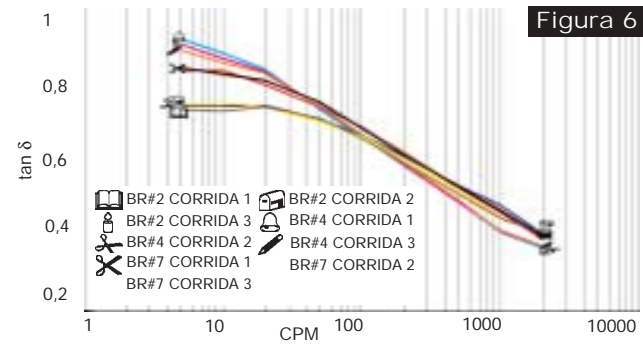


Figura 6 - Comparação entre três polímeros NBR diferentes que possuem a mesma viscosidade Mooney, incluindo testes duplicados. O gráfico mostra a resposta tan d para uma varredura de frequência RPA realizada a 100oC e com tensão de $\pm 7\%$.

Figura 8 - Comparação entre dois polímeros NBR com diferentes distribuições de peso molecular. O gráfico mostra a resposta G'' módulo de perda para uma varredura de frequência RPA realizada a 100o C e com tensão de $\pm 7\%$.

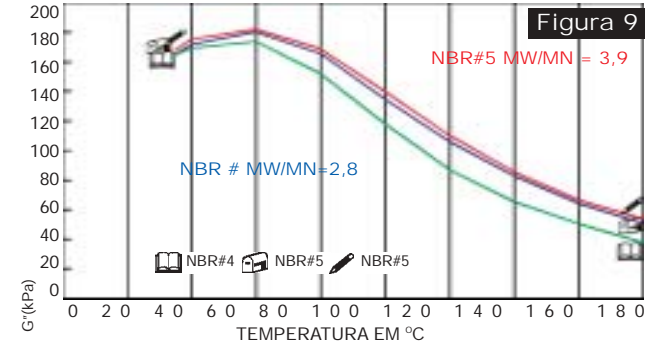


Figura 10 - Comparação entre dois polímeros NBR com diferentes níveis de ligação acrilonitrilo. O gráfico mostra a resposta G' módulo elástico para uma varredura de temperatura RPA realizada a 100 C e com tensão de $\pm 7\%$.

Figura 12 - Comparação entre dois polímeros NBR com diferentes conteúdos de gel. O gráfico mostra a resposta tan d para uma varredura de frequência RPA realizada a 100o C e com tensão de $\pm 7\%$.

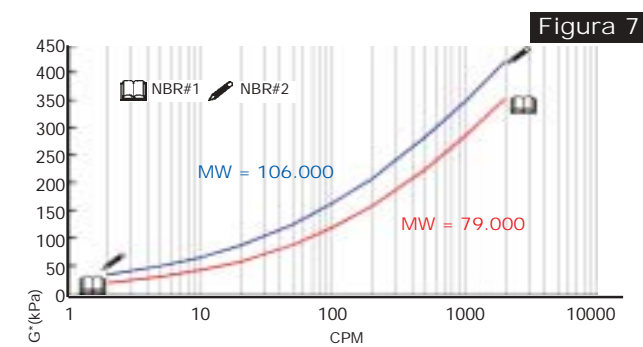


Figura 7 - Comparação entre dois polímeros NBR com diferentes pesos moleculares. O gráfico mostra a resposta G* módulo complexo para uma varredura de frequência RPA realizada a 100oC e com tensão de $\pm 7\%$.

Figura 9 - Comparação entre dois polímeros NBR com diferentes distribuições de peso molecular. O gráfico mostra a resposta G'' módulo de perda para uma varredura de temperatura RPA realizada a 0,167 Hz e com tensão de $\pm 7\%$.

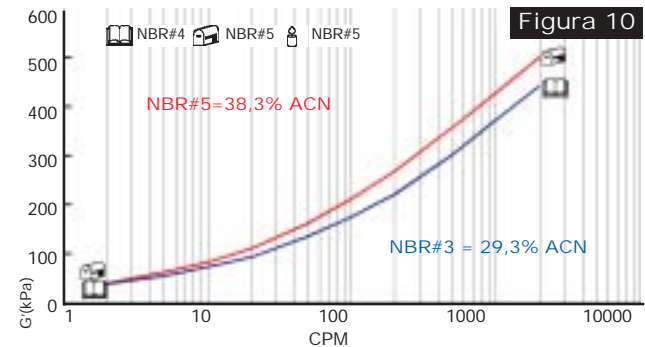
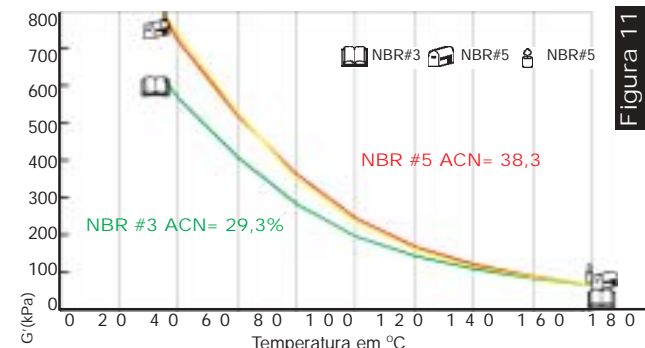
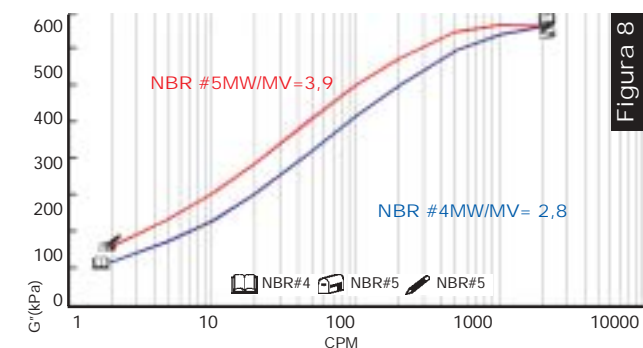
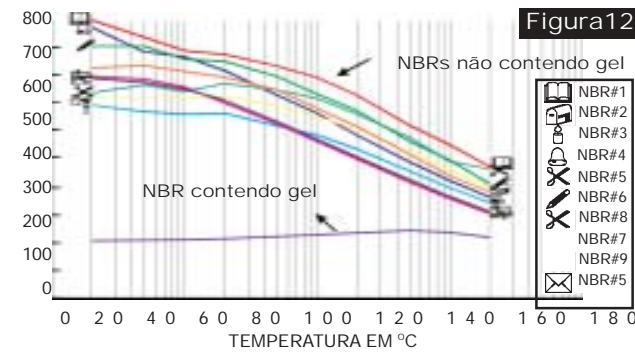


Figura 11 - Comparação entre dois polímeros NBR com diferentes níveis de ligação acrilonitrilo. O gráfico mostra a resposta G' módulo elástico para uma varredura de temperatura RPA realizada a 0,167 Hz e com tensão de $\pm 7\%$.

Figura 13 - Efeitos da mistura de materiais. O gráfico mostra a resposta G' módulo elástico do RPA a partir de testes replicados aleatoriamente em polímeros NBR A1 e A2 à 100oC, com tensão de $\pm 7\%$ e frequência 0,1 Hz. A1 é uma mistura 50:50 de dois materiais,





um com Mooney ML (1+4) = 50, e o outro com Mooney de valor 70. Ambos possuem ligação acrilonitrilo de 28%. A2 tem "distribuição de peso molecular normal", 28% de ligação acrilonitrilo e ML (1+4) = 60. A partir de testes replicados calculou-se a relação sinal-ruído (sensibilidade de teste) de 16,8.

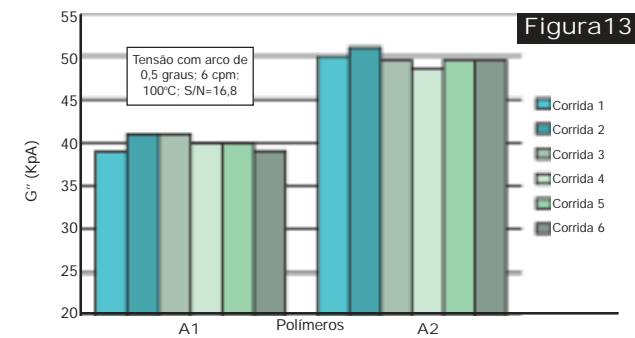
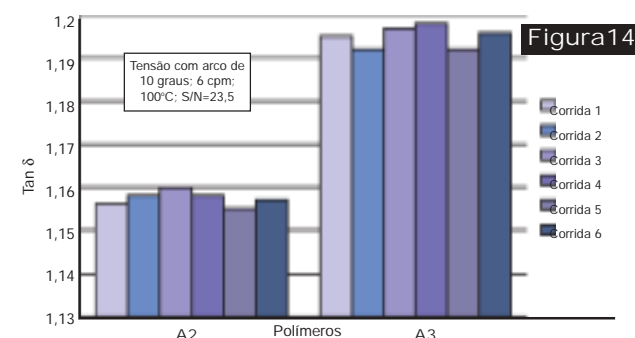
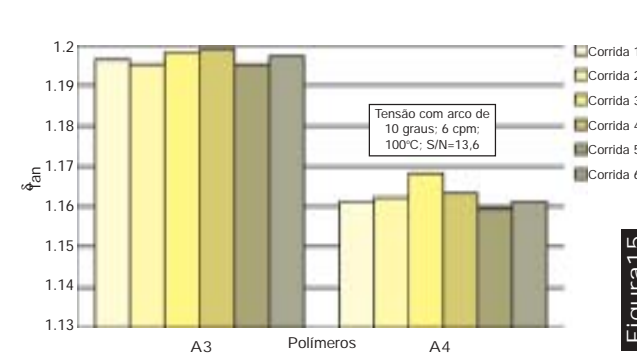


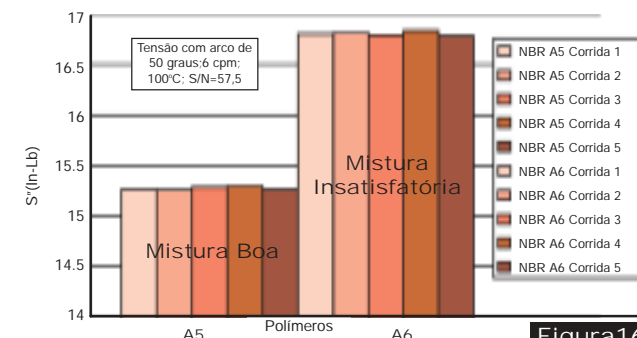
Figura 14 - Efeitos da distribuição de peso molecular bimodal. O gráfico mostra a resposta tan δ do RPA a partir de testes replicados aleatoriamente em polímeros NBR A2 e A3 à 100°C, com tensão de ±140% e frequência 0,1 Hz. A2 é uma "distribuição de peso molecu-



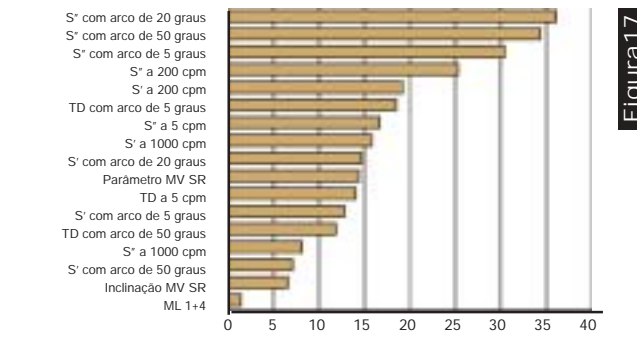
lar normal", com 28% de ligação acrilonitrilo e ML (1+4) = 60. A3 é uma distribuição de peso molecular "bimodal" de borracha nitrílica com ML (1+4)=60 e 28% de ligação ACN. A partir de testes replicados calculou-se a relação sinal-ruído (sensibilidade de teste) de 23,5.



de peso molecular "bimodal" de borracha nitrílica com ML (1+4) = 60 e 28% de ligação ACN. A4 é simplesmente uma mistura de A2 (distribuição de peso molecular normal) e A3 (distribuição de peso molecular "bimodal"). A partir de testes replicados calculou-se a relação

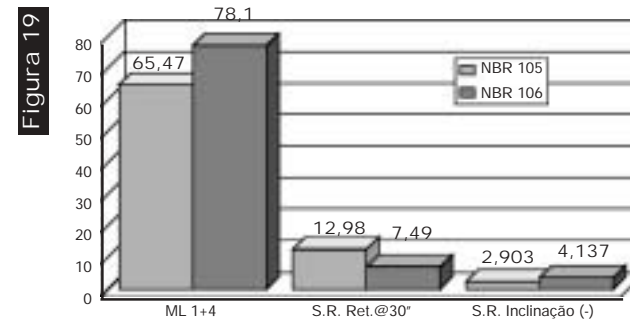
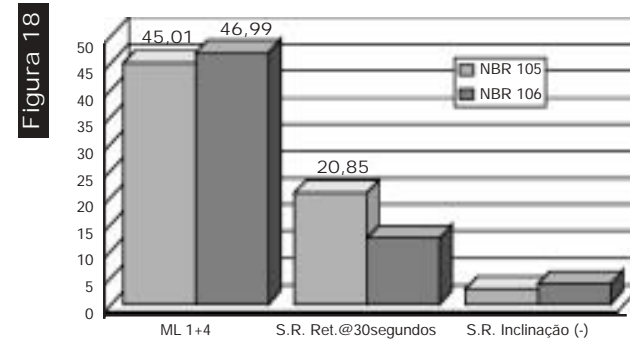


Mooney, porém sabe-se que A5 apresenta "boa processabilidade" e que A6 apresenta "processabilidade insatisfatória". A partir de testes replicados calculou-se a relação sinal-ruído (sensibilidade de teste) de 57,5.



abilidades diferentes. O gráfico a resposta S' torque viscoso a partir de testes replicados aleatoriamente em polímeros NBR A5 e A6 à 100°C, com tensão de ±700%. A5 e A6 são lotes diferentes do mesmo grau comercial e possuem viscosidade semelhante.

Sabe-se que A5 apresenta "boa processabilidade" e que A6 apresenta "processabilidade insatisfatória". A partir de testes replicados calculou-se a relação sinal-ruído (sensibilidade de teste) de 57,5.



estatística para diferenças entre lotes do mesmo grau comercial NBR 105 (processamento insatisfatório) e NBR 106 (processamento bom). São comparados parâmetros tanto do RPA como do MV2000.

Figura 18 - Comparação das médias de resultados de testes de polímeros crus a partir da verificação cruzada interlaboratorial com NBR 105 (processamento insatisfatório) e NBR 106 (processamento bom).

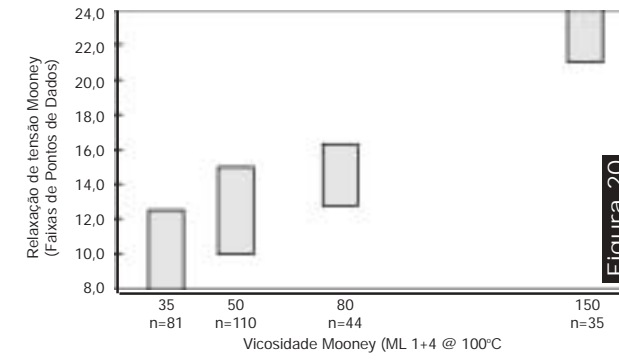


Figura 19 - Comparação dos efeitos de NBR 105 e NBR 106 na viscosidade Mooney e propriedades de relaxação de tensão do composto. O composto em que estes dois polímeros NBR foram comparados foi o ASTM D-3187.

Figura 20 - Relacionamento entre relaxação de tensão Mooney vs. viscosidade Mooney usando o viscosímetro MV2000. Os valores representam a reais faixas de pontos de dados determinadas para diversos números de lotes de graus NBR individuais.

Figura 21 - Participantes do Programa de Testes da Equipe de Processabilidade da RMA

Matéria elaborada por:

Wayne Cousins
Bayer Corporation

John S. Dick
AlphaTechnologies
U.S.,LP

Apresenta na
Divisão de Borracha,
American Chemical Society
Cleveland, Ohio
21 a 24 de outubro de
1997

Figura 21	RPA 2000	Relaxamento de Tensão Money	Preparação de Composto
Goodyear Tire & Rubber	X	X	X
Federal Mogul Corp.	X		
Uniroyal Chemical	X		X
Dayco Corp.		X	X
Zeon Chemicals		X	X
Freudenberg - NOK	X	X	
Gates Rubber Co.	X	X	
DSM Copolymer		X	
Alpha Technologies	X		
Bayer Corporation		X	X