

**BORRACHA**

**ESTIRENO**

**BUTADIENO**

**CARACTERÍSTICAS**

**COMPOSTOS**

**APLICAÇÕES**



## **BORRACHA DE ESTIRENO- BUTADIENO “ SBR “**

Copolímeros de ESTIRENO – BUTADIENO “ SBR “ são, das borrachas sintéticas, as mais largamente usadas em todo o mundo, chegando a mais de 40% de toda borracha processada e transformada em artefatos. Seu principal emprego é em pneumáticos.

### **Histórico e Desenvolvimento**

Na década de 1920, já tendo sob domínio tecnológico o sistema de polimerização por emulsão usando métodos de catálise que ativavam a formação de radicais livres, foi possível promover a polimerização de materiais com alto peso molecular.

Na Alemanha, na década seguinte, houve um forte estímulo pelo governo no sentido de desenvolver pesquisas usando os sistemas de catalise e polimerização já conhecidos para sintetizar materiais com características elastoméricas principalmente para uso em aparelhos militares.

Os primeiros resultados bem sucedidos de copolimerização de Estireno – Butadieno pelo processo em emulsão foi conseguido pelos laboratórios I.G. FABENINDUSTRIE com a equipe de pesquisa liderada por Bock e Tschunker, que denominaram o produto de BUNA S.

A mesma equipe, em pesquisas seguintes também produziram por processos análogos a copolimerização do Butadieno – Acrilonitrila que chamaram de BUNA N.

Os primeiros copolímeros Estireno – Butadieno produzidos, ainda mostravam pobres resultados de propriedades mecânicas, quando comparadas com as da Borracha Natural, porém, consideráveis esforços de aprimoramentos tecnológicos no que tange a iniciadores, catalisadores, ajustes de proporção entre monômeros, peso molecular, etc, foram desenvolvidos; na Alemanha e principalmente nos Estados Unidos.

Com as notícias da II Guerra se espalhando pela Europa, os USA já preparavam estoques estratégicos de Borracha Natural e paralelamente estabelecia, em 1940 a Rubber Reserve Company com principal objetivo de acumular, estocar e administrar as reservas de Borracha Natural.

A Rubber Reserve Company também estava incumbida de partir com o programa de desenvolvimentos e pesquisas com proporções industriais das Borrachas Sintéticas que atendessem as propriedades da Borracha Natural. Quando os EUA iniciou sua participação na Segunda Guerra Mundial, os projetos e produção das borrachas sintéticas já se expandiam largamente.

Muitas pesquisas e desenvolvimentos se seguiram. Os pesquisadores descobriram que muito boas características técnicas, bem como, valores economicamente viável para o mercado industrial estava na produção por copolimerização em emulsão de Estireno – Butadieno nas proporções de 25% de Estireno e 75% de Butadieno, assim atendendo as condições emergenciais que o governo necessitava.

A produção em escala industrial do copolímero de Estireno – Butadieno, naquela época, chamado de GR – S, se deu em meados de 1942 e, em 1945 a produção já excedia a 820.000 toneladas. Para conseguir este nível de produção o governo dos EUA financiou 50% das instalações das plantas produtoras de borrachas sintéticas, sendo, 2 plantas produtoras de Borrachas Butilicas, 16 plantas produtoras de monômero de Butadieno e 5 plantas produtoras de Estireno. Entre os anos de 1946 a 1955 estas companhias foram vendidas para diversos grupos privados, sendo que atualmente existem nos EUA somente 5 plantas produtoras de copolímeros base emulsão, que são :- Goodyear Chemical, Americam Syntetic Rubber, Copolymer, Uniroyal – Goodrich e General Tire.

A diminuição na quantidade de plantas produtoras de borracha sintéticas, nos EUA, deu-se devido a junção de diversas plantas formando uma corporação ou ainda porque algumas plantas ajustaram seus processos para produção de outros tipos de polímeros sintéticos incluindo os termoplásticos, que até nos dias atuais, crescem em plena expansão.

As plantas remanescentes produzem borrachas sintéticas de Estireno – Butadieno “ SBR “, Polibutadieno “ BR “ e Butadieno – Acrilonitrila “ NBR “ , além de variações de tipos dentro de cada uma destas famílias, como, alguns tipos estendidos em óleo, negro de fumo e, ainda tipos com grau de pureza superior.



### Produção dos “ SBRs “ - Matérias Primas

Como pôde ser visto, as principais Matérias Primas para produção do **SBR** são **Estireno** e **Butadieno**, porém, outros componentes químicos também tem fundamental importância nos processos de copolimerização, estes são empregados em mínimas quantidades, como; emulsificantes, iniciadores, modificadores, catalisadores, terminadores da reação, agentes coagulantes, antioxidantes e antiozonantes.

#### Butadieno

Basicamente 55% de todo Butadieno produzido pelas petroquímicas são direcionados para fabricação de Borrachas de SBR.

O Butadieno bruto, entre eles, o originado da dehidrogenação do Butileno e, principalmente os extraídos de olefinas ou hidrocarbonetos saturados, são as bases primárias. Solventes específicos são usados para extração, como, por exemplo:- Dimetilacetamida, Dimetilformaldeido, Acetonitrila, N-metil- pirrolidona e Furfural.

#### Alguns Sub-Produtos da Produção do Butadieno

O craqueamento dos hidrocarbonetos, ( como; Frações da Nafta, Óleo, Gás, Condensado de Etano ou Propano, e resíduos de Óleo cru ), são largamente usados para produzir Etileno e Butadieno, e seus sub-produtos.

A produção do Butadieno depende de rigorosa operação de craqueamento e também das matérias primas usadas; por exemplo; Gás, Óleo e Nafta, para produção do Etileno, também proporciona altas quantidades de sub-produtos de Butadieno.

Petróleo bruto destilado, pode ser processado produzindo gás de butadieno similar aos originados da Nafta, gás, óleo, etc.

Dehidrogenação de Buteno, n-Buteno são empregado quase que exclusivamente com matéria prima para produzir Butadieno, em que o n- Buteno é obtido de C4 cortado, ( por um sistema catalítico ou por craqueamento dos gases), resultando em Isobutileno tratado ou gás Butano renovável. A dehidrogenação do n – Buteno para obter o Butadieno é o resultado de um sistema de catálise usando catalisadores tipo B da DOW Chemical ou catalisadores tipo 205 da Shell.

#### Estireno

Pode-se dizer que toda produção mundial de Estireno divide-se, principalmente, para emprego em mercado de termoplásticos, basicamente embalagens e, aproximadamente 5%, segue para copolimerização com Butadieno formando elastômeros de SBR.

Estireno produzido através da catalise do etil benzeno hidrogenado, de alta pureza, em fase gasosa responde por aproximadamente 90% da demanda de mercado. O etil benzeno é obtido pela alquilação de benzeno com etileno, também, pode ser obtido pelo fracionamento de uma mistura contínua de xileno, ( 20 a 30% de etil benzeno ) resultado advindo de uma catalise do refino da Nafta.

Um outro método de produção do Estireno, ( como um sub-produto da manufatura do óxido de propileno ) é a oxidação e peróxidação do etil benzeno que reage depois com propileno para produzir o óxido de propileno e o sub-produto, metil fenil carbinol. O carbinol é então desidratado para Estireno.

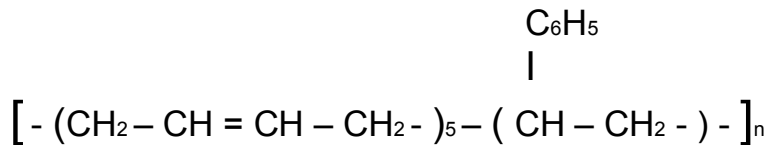
#### Polimerização

O Butadieno mostra-se com a seguinte estrutura:-  $(CH_2 = CH - CH = CH_2)$ .

A polimerização do Butadieno ocorre por adição, seja; uma unidade de Butadieno adiciona-se em outra, repetindo-se assim centenas de vezes, isso acontece devido as duplas ligações existentes no monômero. A adição pode ter três formações distintas ou conjugadas que são: CIS – 1,4 ; TRANS – 1,4 ou VINIL – 1,2 . A adição polimerização pode ocorrer na mesma cadeia ou misturadas de maneira randômica.



### Estrutura do SBR



No SBR existem unidades de Estireno combinadas com as três formações de Butadieno, como mencionado acima ( CIS, TRANS e VINIL ).

Os copolímeros de Estireno - Butadieno podem estar dispostos de maneira randômica ou em dois blocos de monômeros, onde longos seguimentos de cada tipo são unidos, uns aos outros, como por exemplo:- SSSSBBBBSSSSBBBB ou grafitizados por seguimentos pendentes na cadeia principal.

Os SBRs polimerizados em emulsão contém aproximadamente 23% de Estireno disperso randomicamente com o Butadieno, na cadeia principal. A formação estrutural das unidades de Butadieno é de aproximadamente 18% CIS – 1,4; 65% TRANS – 1,4 e 17% VINIL – 1,2.

Os SBRs polimerizados em solução contém aproximadamente a mesma quantidade de Estireno, tanto os copolímeros em bloco como os randômicos. Este processo, ( em solução ), produz copolímeros de SBR com baixa quantidade de formação TRANS e muito poucas formações VINIL, porém, alto conteúdo de formações CIS.

### Produção do SBR, Polimerização em Emulsão.

O processo se inicia pela reação de radicais livres gerados através da decomposição de um peróxido ou um peróxidissulfato ( persulfato ) em uma emulsão aquosa.

Polimerização a quente. Neste processo, a quantidade de formação de radicais livres, como iniciadores das reações de polimerização estão dependentes da temperatura em que a emulsão está submetida, sendo que, em aproximadamente 50° C, obtém-se razoável razão de polimerização entre os monômeros de SBR. Neste processo de polimerização tem-se um fator de conversão de aproximadamente 72%, a coagulação é feita por ingredientes ácidos e ou amínicos e, antioxidantes ( manchantes ) á razão de 0,75% sobre o polímero, são adicionados como protetores, assim, obtém-se materiais poliméricos contendo Ph entre 5 a 7 com teor de estireno de 24% e com diversos valores de viscosidade Mooney.

Polimerização a frio. Por volta de 1947, pesquisadores descobriram outros ingredientes peroxidantes capazes de gerar suficientes quantidades de radicais livres, para indução à polimerização em baixas temperaturas.

São normalmente empregados como iniciadores, para polimerização em baixas temperaturas ingredientes como: peróxido - dissulfato de potácio ( K<sub>2</sub> S<sub>2</sub> O<sub>8</sub> ), peróxido de benzoila, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de p – mentano, e hidroperóxido de pinano. Normalmente, uma combinação de peróxido-dissulfato de potácio com um mercaptan contendo entre 8 a 16 carbonos em sua estrutura, são usados para polimerizar Estireno - Butadieno.

Então com o emprego destes ingredientes, geradores de radicais livres, mais ativos, consegue-se promover a reação de polimerização à temperatura de 5° C, com relativamente alto grau de conversão, 60%, depois de aproximadamente 12 horas, tempo esse em que são obtidas as melhores propriedades do SBR, comparativamente ao SBR polimerizado a quente.

No processo de polimerização do SBR, além dos geradores de radical livre, ainda outros ingredientes são empregados, como:- Emulsificantes - ( água, sabões de ácidos graxos, cloreto de potácio, emulsificantes secundários, agentes ferrosos complexos, agentes para ajustes de acidez ); Sulfactantes – ( sulfatos ferrosos, sódio-formaldeido, etc. ); Agentes terminadores de reação – ( metil – namato, dietil hidroxilamina ).

A possibilidade de polimerização a frio de elastômeros de SBR permite produzir polímeros de excelente qualidade, livre de gel e com alto peso molecular, que podem ser estendidos em até 50% de óleo, sem prejuízo de suas



propriedades mecânicas. ( Na produção de polímeros de SBR estendido em óleo, o óleo extensor é normalmente emulsificado e misturado com o látex, antes da coagulação).

**NOTA:-** A **TABELA 1**, mostra uma formulação ilustrativa das matérias primas e aditivos para produção de SBR em Emulsão, e a **FIGURA A**, apresenta um esquema do processo de fabricação, ( pode ser visto nas páginas finais desta literatura ).

### **Produção de SBR, Polimerização em Solução**

A fabricação de SBRs em solução teve início na década 1960. Estes são produzidos por sistemas de catálise estérico-específicos base n-Butil Lítium.

Polímeros de SBR desta categoria, ( embora usado em menor quantidade se comparado com os SBRs polimerizados em Emulsão ) tem encontrados ótima aceitação no mercado consumidor, em diversas aplicações, como:- modificador de impacto para termoplásticos, artefatos técnicos em geral, solados de calçados e alguns compostos para pneumáticos, entre outras.

As ótimas propriedades oferecidas por este material resulta da alta performance do sistema de catálise que permite obter maior precisão no controle da estrutura polimérica, tais como:- Início de polimerização quase instantâneo, controle da estrutura do Butadieno desejada ( de 10 a 100% Vinil ), controle minucioso na copolimerização Butadieno e Estireno, resultando em material com alta pureza, facilidade no controle da distribuição do peso molecular e distribuição dos comprimentos de cadeias, produção de polímero com poucas ou nenhuma ramificação, e um considerável controle sobre os detalhes estruturais das macromoléculas.

Combinando estas características, consegue-se produzir uma grande variedade de tipos de SSBR, ( Solução SBR ), por exemplo; polímero com estreita distribuição de peso molecular e cadeias lineares, ( sem ramificações ), ou com larga distribuição de peso molecular e totalmente ramificadas, ainda, pode-se produzir polímeros em blocos, ( SSSBBBBSSSS ), como as borrachas termoplásticas ou, com estrutura randômica amorfa, largamente empregado na fabricação de pneumáticos.

Comparando-se SSBRs com os SBRs, pode-se dizer que os primeiros ( SSBRs ) apresentam melhor resistência à flexão, menor geração de calor em trabalhos dinâmicos e alta resiliência. A tensão de ruptura, módulos e alongamento, os SSBRs e os SBRs, comportam-se igualmente.

Conteúdo de formações Vinílicas nos SSBR. O termo SSBR, ( Solução SBR ) é dado quase que exclusivamente para copolimerização de Estireno – Butadieno preparado em solução de hidrocarbonetos tendo como iniciador sistemas base Litium. Alguns modificadores polares como, Dietil Éter ou Tetrahidrofuran podem ser adicionados ao sistema de iniciadores o que proporciona produzir copolímeros desenhados para aplicações especiais, como por exemplo; manufaturar SSBRs com formações Vinílicas controladas, desde aproximadamente 8% até 80%, enquanto que pelos processos de polimerização em Emulsão só é possível obter de 15 a 20% do Butadieno com formação Vinílica, da microestrutura .

Estruturação linear dos SSBRs. O peso molecular, bem como, a distribuição média do peso molecular e as ramificações das moléculas, são características plenamente controláveis nos processos de polimerização em solução por iniciadores base Litium. Isto se torna possível, devido o processo de polimerização por adição linear de unidades de monômeros sem ramificações ou terminações; pois, as unidades de moléculas crescem até que algum agente terminador de reações, ( como Metanol ) seja adicionado.

Estruturação ramificada dos SSBRs. Se um agente promotor de ramificações, como, o Tetracloreto de Silicone for adicionado, na polimerização, é possível converter o sistema linear de formação estrutural do Litium iniciador em estrelada ou ramificada, assim tem-se uma formação de moléculas ramificadas, ( ou estreladas ) com peso molecular aproximadamente quatro vezes maior, se comparado à formação linear, como já visto acima.

Ainda, na manufatura dos SSBRs, ( linear ou ramificado ) antioxidantes são adicionados como protetores do polímero. Os produtores destes materiais oferecem ao mercado, SSBRs estendidos em óleo em proporções que variam desde 5 até 50 phr.



### Famílias de SBRs Comerciais

O IISRP International Institute of Synthetic Rubber Producer, é o responsável por codificar e numerar as várias famílias e tipos de SBR e SSBR, Polibutadienos BR e seus látex, comercializados mundialmente. O sistema de numeração instituído é mostrado na Tabela 2, abaixo:

**TABELA 2**

<u>Série do Produto</u>	<u>Forma de Obtenção</u>
1000 -----	Polimerização a quente,
1500 -----	Polimerização a frio,
1600 -----	Polimerização a frio máster preto ( contém até 14 phr de óleo ),
1700 -----	Polimerização a frio ( contém mais que 14 phr de óleo ),
1800 -----	Polimerização a frio ( contém mais que 14 phr de óleo pesado ),
1900 -----	Mistura de vários tipos de SBR,
2000 -----	Látex de SBR polimerizado a quente,
2100 -----	Látex de SBR polimerizado a frio.

### Alguns Fabricantes de SBR

A Tabela 3 abaixo apresenta alguns fabricantes de SBR bem com suas marcas comerciais

**TABELA 3**

<u>Fabricante</u>	<u>Marca Comercial</u>
Americam Synthetic Rubber Co. -----	ASRC / AMSYN
Ameripol Synpol Co. -----	AMERIPOL / SYNPOL
Firestone Synthetic Rubber & Latex Co. -	DURADENE / STERION
Goodyear Tire & Rubber -----	PLIOFLEX / PLIOLITE
Petroflex Indústria e Com. S.A. -----	PETROFLEX SBR
Petrobrás Energia S.A. -----	ARPOL SBR

### Tipos de SBR em Emulsão

A Tabela 4, apresenta os tipos de SBR polimerizados em Emulsão mais comercializados no Brasil.

**TABELA 4**

PROPRIEDADES	SBR	SBR	SBR	SBR	*SBR	SBR	SBR
	1500	1502	1507	1712	1712	1721	1778
Material Volátil % máximo	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Teor de Cinzas % máximo	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Teor de Ácidos Orgânicos %	6,0 +/- 1,2	6,0 +/- 1,2	6,0 +/- 1,2	4,8+/-0,9	4,8+/- 0,9	4,8+/-0,9	4,8+/-0,9



<b>Sabão Residual % máximo</b>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>Estireno Combinado %</b>	23,5 +/- 1	23,5 +/- 1	23,5 +/- 1	23,5 +/- 1	23,5 +/- 2	40 +/- 2	23,5 +/- 1
<b>Teor de óleo Extensor %</b>	0,0	0,0	0,0	27,5 +/- 3,5	27,5 +/- 3,5	27,5 +/- 3,5	27,5 +/- 3,5
<b>Visc. Mooney ML ( 1+4 ) @ 100°C</b>	52 +/- 6,0	52 +/- 6,0	36 +/- 6,0	50 +/- 7,0	37 +/- 5,5	54 +/- 6,0	50 +/- 6,0
<b>Densidade g/cm3</b>	0,94	0,94	0,94	0,95	0,95	0,97	0,93
<b>Antioxidante</b>	MANCH.	NÃO MANCH.	NÃO MANCH.	MANCH.	MANCH.	MANCH	NÃO MANC.

( Dados conforme literatura comercial da PETROFLEX )

**\*SBR 1712 = Menor viscosidade Mooney.**

### SBR - Algumas Informações Adicionais:

**SBR – 1500:-** Copolímero de Estireno / Butadieno, polimerizado a frio tendo como emulsificante sabão resinoso, contém um antioxidante manchante e é coagulado pelo sistema sal ácido. Oferece excelentes propriedades mecânicas em artefatos de uso geral. Sua principal aplicação é fabricação de banda de rodagem de pneumáticos médios e leves. Tem processabilidade fácil e muito bom tack. Encontra também larga aplicação como substituto da Borracha Natural em fabricação de camel – back para recalchutagem de pneus. A taxa de vulcanização deste tipo de SBR é ligeiramente mais lenta que a dos demais tipos de sua família.

**SBR – 1502:-** Copolímero de Estireno / Butadieno polimerizado a frio, tem como emulsificante uma mistura de sabão resinoso e ácidos graxos, é coagulado através do sistema sal – ácido e contém antioxidante não manchante. Este elastômero oferece excelentes propriedades mecânicas aos artefatos, também pode ser usado em peças de cores claras como; solados para calçados, artigos esportivos, revestimentos de rolos de cores claras, etc...

**SBR – 1507:-** Copolímero de Estireno / Butadieno polimerizado a frio, em emulsão à base de sabão resinoso e ácidos graxos, contém antioxidante não manchante e é coagulado pelo sistema sal – ácido. É um copolímero semelhante ao SBR 1502, porém de viscosidade menor, processa com muita facilidade e é empregado quando se deseja produzir compostos mais ricos em borracha para moldagem por injeção ou transferência.

**SBR – 1712:-** Copolímero de Estireno / Butadieno polimerizado por emulsão a frio, tendo como emulsificantes sabão resinoso e ácidos graxos e, coagulantes, sistemas sal - ácido. Contém antioxidante manchante. Polímero de média viscosidade e estendido em óleo altamente aromático. Oferece aos artefatos muito boas propriedades mecânicas e permite produzir compostos de baixo custo. Normalmente empregado para fabricação de camel-back, correias transportadoras, solados de calçados pretos, tapetes, mangotes e artigos em geral.

**\*SBR – 1712:-** Similar ao SBR 1712 acima, somente de menor viscosidade.

**SBR – 1721:-** Copolímero de Estireno / Butadieno polimerizado em emulsão a frio tendo como emulsificante sabão resinoso e ácidos graxos, coagulação feita pelo sistema sal – ácido. Contém antioxidante manchante e alto teor de Estireno. Polímero normalmente usado na fabricação de solados para calçados de alta dureza.

**SBR – 1778:-** Copolímero de Estireno / Butadieno polimerizado em emulsão a frio tendo como emulsificante sabão resinoso e ácidos graxos, coagulado pelo sistema sal – ácido. É um polímero estendido em óleo Naftênico. Usado na produção de artefatos de cor clara com ótimas propriedades mecânicas e de baixo custo. Permite a produção de compostos com altos teores de carga.

### Notas :-



Os copolímeros de SBR são bastante compatíveis, com diversas borrachas de natureza semelhante, ( Podem ser misturados ) como; Borracha Natural, Borracha Nitrílica, Polibutadieno, Policloropreno e Polisopreno. Para uma melhor compatibilização da blenda é recomendável o emprego de polímeros com viscosidades próximas e se possível usar de aditivos de interface, homogeneizantes.

Os antioxidantes são aditivos protetores da oxidação do polímero em sua fase de estocagem como matéria prima, sendo que, na formulação de compostos para produção de artefatos, dosagens adicionais de antioxidantes e antiozonantes deverão ser adicionadas.

### Tipos de SBR em Solução “ SSBR “

A Tabela 5, apresenta os tipos de SBR em Solução ( SSBR ) mais comumente usados no Brasil

**TABELA 5**

CARACTERÍSTICAS	SSBR	SSBR	SSBR B30	SSBR
	4525	4518 – A (*)	4548	8018 – A (*)
Teor de Material Volátil % máximo	0,75	0,75	0,75	0,75
Teor de Cinzas % máximo	0,2	0,2	0,2	0,2
Visc. Mooney ML ( 1+4) @ 100°C	45 +/- 5,0	45 +/- 5,0	45 +/- 5,0	80 +/- 5,0
Teor de Estireno Combinado %	25 +/- 1,0	18 +/- 1,0	48 +/- 1,0	18 +/- 1,0
Teor de óleo Extensor %	0	27,3 +/- 1,6	0	16,6 +/- 1,5
Blocos de Estireno %	0	0	30 +/- 2,0	0
Densidade g/cm3	0,93	0,93	0,93	0,93
Antioxidante	Não Manchante	Manchante	Não Manchante	Manchante

( Dados conforme literatura comercial da PETROFLEX )

(\*) SSBR estendido em óleo altamente aromático.

### SSBR, Algumas Informações Adicionais:

**SSBR – 4525** :- Elastômero protegido com antioxidante não manchante, apresenta cor clara, não tem cheiro nem sabor, é normalmente usado para fabricação de solados claros ou translúcidos, para calçados. Também pode ser usado na fabricação de artefatos que tenham contato com produtos alimentícios.

**SSBR – 4518**:- Este material contém menor teor de Estireno oferece características mais elastoméricas e melhor resistência a baixas temperaturas é estendido em óleo altamente aromático, o que o torna manchante. Normalmente usado em artefato de cor preta.

**SSBR – B30 – 4548**:- Elastômero com maior teor de Estireno, o que confere características mais plásticas, não é manchante, portanto, pode ser empregado em artefatos de cores claras, comumente usado em processos de injeção.

**SSBR – 8018 – A** :- Material de alta viscosidade, menor teor de Estireno e é estendido de óleo altamente aromático. Normalmente usado em compostos contendo maior quantidade cargas para fabricação de artefatos de cor preta e de menor custo.

### Borrachas de SBR, Compostos e Processamento

As considerações na elaboração de compostos com Borrachas de SBR são similares às observadas para Borracha Natural e outras borrachas de cadeias insaturadas.





Borrachas de SBR são largamente usadas em compostos para pneumáticos em que é basicamente compreendido de: Polímero adequado, mais cargas de Negro de Fumo, Óleo Plastificante, Ativadores de vulcanização, como Óxido de Zinco e Ácido Esteárico, agentes de proteção tipo Antiozonantes e Antióxidantes, e sistema de vulcanização base Enxofre e Aceleradores.

O processamento de mistura destes compostos normalmente é em Banbury de alta produtividade com rotores de quatro asas, ou Intermix, porém, ótimas misturas também são conseguidas em Banburys tangenciais, convencionais.

Normalmente, após a mistura em Banbury, o composto sofre homogeneização e laminação em Misturador Aberto, seguindo para resfriamento e maturação ( período de descanso ). O passo seguinte é pré-formação do composto que pode ser por calandragem ou extrusão, dando forma apropriada para montagem e posterior moldagem do pneu.

É importante frisar que os compostos de SBR possuem menor resistência a cru ( Green Strength ) e também menor tack, quando comparado com a Borracha Natural. Se estas características forem importantes, para o tipo de artefato que será produzido, é recomendado adicionar aproximadamente 20 phr de NR ao composto de SBR, isto proporciona significativa melhora no Green Strength. Para melhorar o tack, poderá ser aplicado sobre as mantas de SBR a ser montadas, uma solução de NR dissolvida em solvente.

Além do emprego em pneumáticos, compostos com Borrachas de SBR encontra um amplo mercado de aplicações onde exige materiais elastoméricos com excelentes propriedades mecânicas.

Fatores limitantes de uso de peças em SBR estão na temperatura de trabalho que não deve ser superior a 80°C, e sua baixíssima resistência a derivados de petróleo.

SBR polimerizados em Emulsão são os mais comumente indicados para artefatos de uso geral, devido principalmente compatibilidade e facilidade de homogeneização com outros tipos de polímeros, como; Polibutadieno, Borracha Natural e Borracha, NBR, bem como, permite sistemas de cura compartilhados.

No caso dos polímeros de SBR polimerizados em Solução, suas principais vantagens são: Pode ser escolhido, dentre seus tipos, grades com estruturação ramificada ( estrelado ) e, distribuição de peso molecular adequado para uma melhor processabilidade, sendo ainda, tal grade, com peso molecular bem mais elevado, o que permite melhor resistência ao desgaste e menor resistência ao rolamento, em pneumáticos.

De maneira geral, além dos compostos convencionais, os polímeros de SBR permitem a elaboração de formulações com baixos níveis de enxofre elementar ou ainda, somente com doadores de enxofre, o que oferece aos artefatos melhor resistência ao envelhecimento, porém, a velocidade de cura é mais lenta e inferiores propriedades dinâmicas.

Os diversos tipos de aceleradores podem ser usados em compostos de SBR, o que permite velocidades de cura diferentes e também distintas propriedades mecânicas aos artefatos.

Dependendo da segurança de processo desejada, também os ingredientes retardadores de vulcanização podem ser adicionados aos compostos de SBR.

Conforme já mencionamos, a preparação dos compostos de SBR é similar às desenvolvidas para outros tipos de borracha. Os ingredientes são misturados em Banburys e ou Misturadores Abertos, podem ser conformados em calandras, extrusoras, moldados em injetoras, prensas e outros processos comumente usados para fabricação de artefatos de borracha.

De maneira geral, o processamento de mistura consiste de:-

- Estando o Banbury devidamente limpo e com o sistema de refrigeração aberto, ainda observado o fator de enchimento da câmara em aproximadamente 80%, inicia-se alimentando a máquina com o polímero de SBR e processa-se a mastigação por aproximadamente 1 minuto.

**Nota 1 :-** O processo de mastigação tem por finalidades a plastificação do polímero, quebra de suas macromoléculas em tamanhos menores, tornando-o apto para receber e incorporar os demais ingredientes da composição. Para os polímeros de SBR, à medida que a temperatura de mistura aumenta, a mastigação torna-se mais fácil, porém um aumento excessivo da temperatura pode levar à formação de pequenos grumos ( gel ), o que



pode ser evitado adicionando-se logo no início da mastigação, também os agentes de proteção, seja, os Antioxidantes e Antiozonantes. Muito bons resultados de mistura são conseguidos quando o composto é misturado em temperatura entre 80 a 90 °C.

- Em seguida, adiciona-se os ativadores de vulcanização, juntamente com as cargas, plastificantes e auxiliares de processamento, procedendo a mistura / incorporação por mais 5 a 7 minutos.

**Nota 2:-** Polímeros de SBR, no estado Goma Pura, oferecem propriedades mecânicas muito pobres, se comparadas às conseguidas com a Borracha Natural, assim, cargas reforçantes, como Negro de Fumo ou Sílicas deverão obrigatoriamente fazer parte integrante nos compostos.

**Nota 3:-** Vale lembrar que existem Banburys modernos onde o controle do tempo e etapas de adição de ingredientes são monitoradas por instrumentos específicos ( Integradores de Potência ), estes indicam exatamente quais os momentos exatos de adição de ingredientes e descarga do composto misturado.

- Após a mistura, descarregar o composto do Banbury, coloca-lo em Misturador Aberto para homogeneização e laminação em mantas, que deverão ser devidamente resfriadas e acondicionadas em lugar apropriado para um período de maturação ( Descansar a Massada ) de no mínimo 24 horas.

- Concluído o tempo de descanso, retornar o composto ao Misturador Aberto, aquece-lo e adicionar os agentes de cura e aceleradores, incorporando e homogeneizando perfeitamente, em seguida, laminar em mantas e enviar para os processos subseqüentes de conformação.

**Nota 4:-** Polímero de SBR requer menor teor de Enxofre elementar, se comparado com a Borracha Natural, para promover suficiente estado de cura, normalmente emprega-se teores entre 1,5 a 2,0 PHR de enxofre, por outro lado, deve-se elevar os níveis de acelerador ao composto, normalmente um acelerador primário e outros secundários, isto devido à menor quantidade de insaturação de sua cadeia polimérica, ( comparando-se com a NR ).

A vulcanização de compostos de SBR deverá ocorrer em temperatura entre 150 a 155°C, isso possibilita uma boa segurança de processamento de conformação e ótimas propriedades mecânicas ao artefato acabado.

#### Generalidades:

A TABELA 6, apresenta diversas formulações de referência em SBR normalmente usadas em compostos para artigos que irão trabalhar dentro das condições de temperatura e resistência química indicada para este tipo de elastômero, ( "ASTM D 2000 classificação AA" ).

Os artefatos vulcanizados oferecem ótimas propriedades mecânicas, estáticas e dinâmicas, como pode ser visto pela TABELA 7.

É importante observar que as condições de vulcanização, como: Temperatura, Tempo e Pressão em que o artefato é produzido, influencia sobremaneira nas propriedades finais do artefato, bem como, em seu desempenho no trabalho e vida útil em operação.

#### Formulações de Referência e Algumas Propriedades Técnicas

**TABELA 6**

<u>Matérias Primas</u>	<u>Alt.1</u> <u>phr</u>	<u>Alt.2</u> <u>phr</u>	<u>Alt.3</u> <u>phr</u>	<u>Alt.4</u> <u>phr</u>	<u>Alt.5</u> <u>phr</u>	<u>Alt.6</u> <u>phr</u>	<u>Alt.7</u> <u>phr</u>	<u>Alt.8</u> <u>phr</u>
SBR 1712	82,5	82,5	137,5	50	0	0	0	0
SBR 1500	0	0	0	0	0	0	75	100
SBR 1502	0	0	0	50	60	35	0	0
Polibutadieno Alto Cis	55,0	55,0	0	0	40	0	0	0
Bor. Natural SMR 5	0	0	0	0	0	65	0	0
Bor. Natural Smoked Sheet	0	0	0	0	0	0	25	0



Óx. de Zinco	3	3	4	3	3	3	5	5
Estearina	2	2	2	2	2	2	1	1
Santoflex 6PPD	1	1	2	2	2	2,5	0	0
Flectol TMQ	2	2	0	2	2,5	2	1	1,5
Agerite Superflex	0	0	1	1	1	1	0	0
Negro de Fumo N - 234	70	0	0	0	0	0	0	0
Negro de Fumo N - 339	0	70	0	0	0	0	0	0
Negro de Fumo N - 220	0	0	55	55	70	0	0	0
Negro de Fumo N - 550	0	0	0	0	0	50	20	20
Negro de Fumo N - 762	0	0	0	0	0	0	25	25
Resina SP 1077	0	0	0	0	0	0	0	10
Resina Unilene A - 80	1	1	1,5	2	2	0	2	2
Plastif. FlexBor 137	3	3	6	10	8	0	14	10,5
Enxofre	1,75	1,5	2,2	1,8	1,5	1,8	2,25	0,15
Santocure CBS	1	1	0	0,7	0	0	0	0
Banac MOR	0	0	0,65	0	0	0,7	1,25	0
Santocure MBS	0	0	0	0	1	0	0	0
MBTS	0	0	0	0	0	0	0	1
TMTD	0	0	0	0	0	0	0,2	1,5
TETD	0	0	0	0	0	0	0	1,5
<b>Total</b>	<b>222,25</b>	<b>222,0</b>	<b>174,35</b>	<b>179,5</b>	<b>215,5</b>	<b>163,0</b>	<b>171,7</b>	<b>179,15</b>

Condições de vulcanização dos corpos de prova fabricados com compostos das formulações de referência conforme TABELA 6

- Alt. 1; Vulcanizado em prensa de laborat. à temperatura de 160°C durante 13 minutos;
- Alt. 2; Vulcanizado em prensa de laborat. à temperatura de 160°C durante 13 minutos;
- Alt. 3; Vulcanizado em prensa de laborat. à temperatura de 150°C durante 22 minutos;
- Alt. 4; Vulcanizado em prensa de laborat. à temperatura de 150°C durante 22 minutos;
- Alt. 5; Vulcanizado em prensa de laborat. à temperatura de 150°C durante 22 minutos;
- Alt. 6; Vulcanizado em prensa de laborat. à temperatura de 150°C durante 13 minutos;
- Alt. 7; Vulcanizado em prensa de laborat. à temperatura de 153°C durante 15 minutos;
- Alt. 8; Vulcanizado em prensa de laborat. à temperatura de 153°C durante 15 minutos.

#### **Propriedades Técnicas dos Compostos Conf. Formulações TABELA 6**

**TABELA 7**

<b>Propriedades Físicas</b>	<b>Alt.1</b>	<b>Alt. 2</b>	<b>Alt.3</b>	<b>Alt.4</b>	<b>Alt.5</b>	<b>Alt.6</b>	<b>Alt.7</b>	<b>Alt.8</b>
<b>Módulo à 300% em Mpa</b>	5,4	4,5	9,7	5,1	4,6	7,5	5,6	2,7
<b>Tensão de Ruptura Mpa</b>	16,6	17	24,8	19,4	19,8	18,6	15,7	11
<b>Along. à Ruptura Mpa</b>	580	690	580	700	760	530	570	880
<b>Dureza Shore A</b>	60	56	58	54	54	55	52	46
<b>Resiliência % ( Goodyear – Healy a 22° C</b>	48,3	50,5	62,5	61,5	55,5	-----	-----	-----

**Propriedades Dinâmicas à 22°C, 12 Hz, 0,44 Mpa de carga e amplitude 3,5%**



<b>Módulo Elástico Mpa</b>	7,36	6,73	6,23	5,39	6,01	----	----	----
<b>Módulo Viscoso Mpa</b>	2,04	1,73	1,26	1,14	1,48	----	----	----
<b>Tangente δ</b>	0,279	0,263	0,199	0,210	0,246	----	----	----

### Resistência à Fadiga Dinâmica

<b>Kilociclos com along. 2,19</b>	205	125	98	301	81	71	----	----
<b>Kilociclos com along. 2,36</b>	239	175	57	63	45	53	----	----

Informações colhidas do livro RUBBER TECHNOLOGY 3ª- edição de MAURICE MORTON

### Informações Adicionais:

Sabemos que os ingredientes de composição, bem como, seus teores indicados na formulação, proporcionam, tanto nos processamentos de mistura e conformação como nas características reológicas do composto e, propriedades finais do artefato, significativa influência.

Entre as cargas, como o Negro de Fumo, os produtores oferecem tipos diversos, com variadas características de tamanho de partículas, estrutura e atividade superficial, podendo ser mais ou menos reforçante. Também podemos escolher as Sílicas, com suas particularidades de reforçamento, normalmente em conjunto com Silânos, Polietileno Glicol e Trietanolamina, ou ainda temos à disposição as cargas consideradas inertes.

A adição de cargas ao composto, principalmente as reforçantes, normalmente requer aditivos que as auxiliem na incorporação e proporcionem ajustes finos às propriedades de processamento e finais do artefato vulcanizado, assim são empregados os sistemas plastificantes onde estão englobados também os auxiliares de processo, e óleos extensores.

Ainda, nos sistemas de produção industrial, para obtermos custos competitivos e muitas vezes incremento nas propriedades desejadas dos artefatos de borracha, agentes aceleradores de vulcanização são utilizados, uns mais energéticos, outros menos, dependendo do projeto da formulação, de qualquer forma, sempre devem ser empregados, assim como os agentes de vulcanização e seus ativadores.

De uma maneira simplificada e resumida, as TABELAS 8 e 9 reúnem informações que orientam, com referencia ao aumento dos teores de alguns ingredientes de formulação o que isso influencia no processamento do composto e propriedades do artefato de borracha.

### TABELA 8

#### Influência do Aumento de Cargas, Plastificantes e Aceleradores nos Compostos e nas Propriedades Técnicas dos Artefatos em SBR

<b>INGREDIENTES →</b> <b>INFLUÊNCIA ↓</b>	<b>Cargas</b> <b>Reforçantes</b>	<b>Aditivos</b> <b>Plastificantes</b>	<b>Agentes</b> <b>Aceleradores</b>
Tempo de Vulcanização	mantém	mantém	diminui
Tendência à Pré - vulcanização	aumenta	diminui	aumenta
Tensão de Ruptura e Módulos	aumenta	diminui	aumenta
Dureza do Artefato	aumenta	diminui	aumenta
Deformação Permanente à Compressão	aumenta	diminui	diminui
Resistência ao Rasgamento	aumenta	aumenta	diminui
Geração de Calor em Trab. Dinâmico	aumenta	diminui	diminui
Alongamento à Ruptura	diminui	aumenta	diminui
Resiliência	diminui	aumenta	aumenta
Facilidade de Processamento	diminui	aumenta	mantém
Viscosidade Mooney do Composto	aumenta	diminui	mantém



Scorch	diminui	aumenta	diminui
Possibilidade de Afloramento / Migração	diminui	aumenta	aumenta

**TABELA 9**

**Influência na Variação da Dureza do composto Vulcanizado com a Adição de Cargas e Plastificantes.**

<b>PHR</b>	<b>INGREDIENTES DE COMPOSIÇÃO</b>
4	de Cumarona Indeno reduz em 1 ponto a dureza do composto vulcanizado
2	de Plastificante Aromático reduz em 1 ponto a dureza do composto vulcanizado
5	de Factis Marrom reduz 1 ponto na dureza do composto vulcanizado
5	de Negro de Fumo N – 990 aumenta em 1 ponto a dureza do composto vulcanizado
3	de Negro de Fumo N – 762 aumenta em 1 ponto a dureza do composto vulcanizado
2,6	de Negro de Fumo N – 660 aumenta em 1 ponto a dureza do composto vulcanizado
2,4	de Negro de Fumo N – 550 aumenta em 1 ponto a dureza do composto vulcanizado
2,2	de Negro de Fumo N – 326 aumenta em 1 ponto a dureza do composto vulcanizado
1,8	de Negro de Fumo N – 220 aumenta em 1 ponto a dureza do composto vulcanizado
1,8	de Negro de Fumo N – 115 aumenta em 1 ponto a dureza do composto vulcanizado
2	de Sílica com área superficial próximo 170 m <sup>2</sup> /g aumenta em 1 ponto a dureza
5	de Caulim Duro Calcinado aumenta 1 ponto na dureza do composto vulcanizado
7	de Carbonato de Cálcio aumenta 1 ponto na dureza do composto vulcanizado

Fonte de consulta: Phillips Petroleum Co , Rubber Compounding Formulary

**Notas:**

- SBR série 1500, composto goma pura vulcanizado, apresenta dureza média de 44 Shore A.
- SBR série 1700, são estendidos em 37,5 phr de óleo. Seu composto goma pura vulcanizado apresenta dureza média de 28 Shore A.

**Informações Relevantes:**

- Borracha de Estireno Butadieno – Simbologia ASTM = SBR,
- Polímero de cadeias insaturadas, portanto, vulcaniza-se por meio de Enxofre;
- Polímero de cadeias insaturadas, portanto, necessita de Antioxidantes e Antiozonantes;
- Necessita de Óxidos Metálicos e ácidos Graxos como Ativadores de Vulcanização;
- A adição de Cargas Reforçantes melhoram as propriedades dos artefatos;
- Cargas Inertes reduzem os custos e melhoram a processabilidade;
- Também é possível produzir Ebonite ( Artigos de Alta Dureza ) com SBR;
- Ótimas características de processamento e baixo custo, dos Artefatos também são obtidos com SBR estendido em óleo.
- Compostos de SBR para produção de artefatos de cores claras, melhor indicar grades de SBR 1502, SBR 1507, SBR 1778, que são polímeros de cor clara, ainda, escolher plastificantes, antioxidantes e outros ingredientes de formulação, não manchantes.

**Propriedades Gerais do Artefato Vulcanizado**

- Dureza ----- de 20 Shore A a 40 Shore D;
- Densidade do Polímero ----- ~ 0,93;
- Tensão de Ruptura ----- > 20 Mpa;
- Alongamento ----- > 450 %;
- Boa Resiliência ----- > 50 %;
- Baixa D P C ----- < 20 %;



- Resist. a baixas temperaturas ----- - 10°C;
- Resistência a altas temperaturas ----- 80°C
- Ótima resistência a Abrasão;
- Bom tack e adesão a substratos;
- Regular isolação elétrica;
- Não resiste a derivados de Petróleo nem a solventes clorados;
- Boa resistência à fadiga dinâmica;
- Boa resistência a Álcoois e Glicóis;
- Admite composições de baixo custo.

**Algumas Aplicações:**

- Banda de rodagem de pneus médios e leves;
- Laterais de pneus;
- Correias transportadoras;
- Rodas e rodízios de carrinho e empilhadeiras;
- Revestimento de rolos e peças de alta resistência a abrasão;
- Perfis extrusados diversos, esponjados e compactos;
- Solados industriais e peças de baixo custo
- Outros artefatos.

**Nota:-** Seguem;

- TABELA 1 ( Receita Ilustrativa dos aditivos para produção do Polímero de SBR );
- FIGURA A ( Esquema Ilustrativo do processo de fabricação do Polímero de SBR )
- Conclusões;
- Pesquisas Bibliográficas.

**TABELA 1**

<b><u>MATÉRIAS PRIMAS</u></b> <b>( ppm )</b>	<b><u>SBR 1000</u></b> <b><u>POLIMERIZ. A</u></b> <b><u>QUENTE</u></b>	<b><u>SBR 1500</u></b> <b><u>POLIMERIZ. A</u></b> <b><u>FRIO</u></b>	<b><u>SBR 1502</u></b> <b><u>POLIMERIZ.A</u></b> <b><u>FRIO</u></b>
Butadieno	71	71	71
Estireno	29	29	29
Peroxidissulfato de Potácio	0,3	0	0
Hidroperoxido de p-mentano ( PMHP )	0	0,12	0,12
n-dodecil Mercaptan ( DDM )	0,5	0	0
t-dodecil Mercaptan ( TDM )	0	0,2	0,18
<b><u>Emulsificantes</u></b> <b>( ppm )</b>			
Água ( Monômero / Água à razão de 1:2 )	200	200	200
Óleo e resinas de sabões de ácidos graxos	4,5 a 5	4,5	1,35
Sabões de ácidos graxos e resinas hidrogenadas	4,5	0	3,15
Cloreto de potácio	0,3	0,3	0,3
DARVAN WAQ ( Emulsificador secundário )	0	0,1	0,1
Versene Fé-3 ( Complexo ferroso )	0	0,01	0,01
Ditionito de Sódio ( purif. de oxig. ) pH da solução ajustado para 10 a 10,5	0	0,025	0,025
<b><u>Sulfoxilato Ativador</u></b> <b>( ppm )</b>			
Heptahidrato sulfato ferroso	0	0,04	0,04
Versene Fe-3	0	0,06	0,06
Formaldeido Sódico Sulfoxilato ( SFS )	0	0,06	0,06



---

**Terminador de Polimerização**  
( ppm )

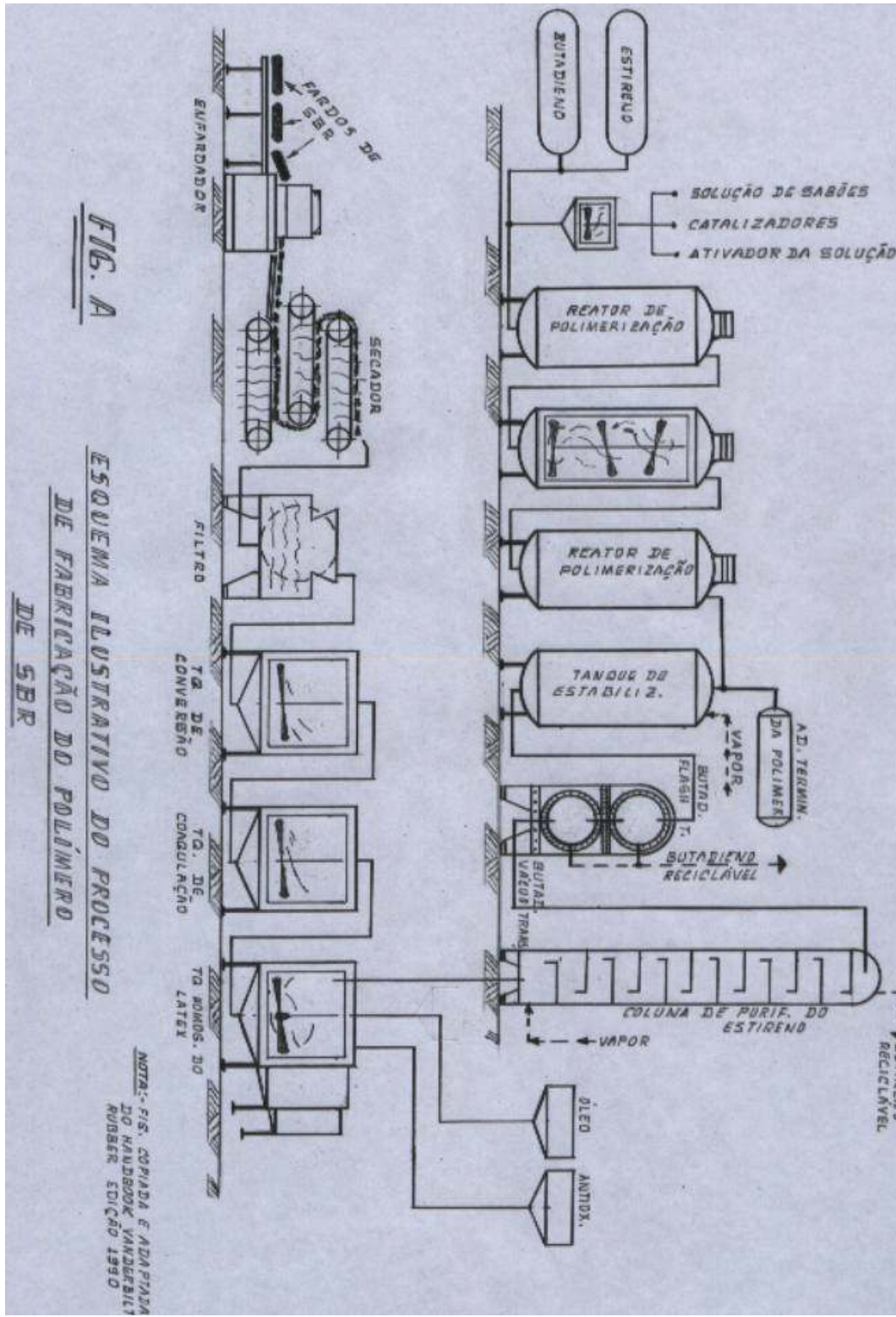
Metil Namato	0,05	0,05	0,05
Dimetil hidroxilamina	0,015	0,015	0,015

**Condições para Polimerização**

Temperatura °C	50	5	5
Porcentagem de Conversão final %	72	60 a 65	60 a 65
Coagulação	Ácido/amina	Ácido/amina	Ácido/amina
Antioxidante de 0,5 a 0,75 % sobre o polímero	Manchante	Manchante	Manchante
% da ácidos orgânicos em peso, contido	5 a 7	5 a 7	5 a 7
% Estireno combinado em peso	24	24	24
<b>Viscosidade Mooney ML 1+4 @ 100°C</b>	<b>48</b>	<b>46 a 58</b>	<b>46 a 58</b>

Informações buscadas no Livro The Vanderbilt Rubber Handbook Edição 1990







**Conclusões:**

Embora, pelos sistemas de classificação de elastômeros vulcanizados, os SBRs não sejam considerados como de alta performance, devido oferecer resistências menores à temperatura de trabalho e ao inchamento em óleo nº- 3, suas características técnicas, tanto estáticas como dinâmicas são excelentes, fato este, que o qualifica como um dos materiais mais largamente utilizados para conformação em artefatos, principalmente pneumáticos.

A facilidade no projeto de novas formulações, bem como, tolerância à contaminação por ingrediente adversos de composição, processamento de mistura e conformação simples e rápido, somado a custos muito competitivos, torna os elastômeros de SBRs, materiais comuns de emprego a uma infinidade de artefatos, tanto automotivos quanto industrial, de forma geral.



**Bibliografia**

- Styrene-Butadiene Rubber by John Hibbs in Vanderbilt Rubber Handbook 1990, Thirteenth Edition;
- Synthetic Rubber Manual, 9 th Ed., International Institute of Synthetic Rubber Producers .
- Vanderbilt Rubber Handbook, R.T. Vanderbilt Company 1978;
- Worldwide Rubber Statistics, 1985 Jan. International Institute of Synthetic Rubber Producers.
- Styrene- Butadiene Rubber j. D. D' Ianni, in Intruduction to Rubber Technology , M Morton ed. 1959,
- Chemical Service, Data Resuorces Inc. M.A. 1984,
- R.G.Bauer, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Techinology 3<sup>Rd</sup> Ed. Vol. 8 , JhonWiley & Sons 1979,
- Styrene – Butadiene Rubbers by James Neil Henderson, Tire Materials Research, The Goodyear Tire & Rubber Company, Akron, Ohio, ( see Rubber Technology Third Edition, Edited by Maurice Morton 1995, Chapman & Hall ),
- Flexsys do Brazil Ltda, Technical Bulletin of Productis,
- Schenectady Brazil Ltda, Technical Bulletin of Products,
- Petroflex Indústria e Comércio S.A. Comercial and Technicals Papers,
- Petrobrás Energia S.A. Comercial and Technicals Papers.

Por:  
V. J. Garbim  
High Performances Elastomers  
Specialist

Este material é um trecho do livro “Tecnologia da Borracha”.  
Adquira o livro através do site [www.cenne.com.br](http://www.cenne.com.br) ou pelo telefone: (19) 3395-4206

