

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL

CHAIANE NEUMANN

**INTERAÇÃO ENTRE COAGENTES TIPOS I E II E ISÔMEROS DE
POLIBUTADIENO EM SISTEMAS DE RETICULAÇÃO VIA PERÓXIDO
ORGÂNICO**

Feliz

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

N492i Neumann, Chaiane
Interação entre coagentes tipos I e II e isômeros de polibutadieno em sistemas de reticulação via peróxido orgânico / orientadora Daiane Romanzini ; co-orientador Edson L. Francisquetti. – Feliz, 2022.
34 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – Campus Feliz. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais. Mestrado Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais. Feliz, 2022.

1. Ciência dos materiais. 2. Borracha sintética – Polibutadieno. 3. Processos químicos – Vulcanização. 4. Sistema de reticulação. I. Romanzini, Daiane. II. Francisquetti, Edson Luiz. III. Título.

CDU 678.7

CHAIANE NEUMANN

**INTERAÇÃO ENTRE COAGENTES TIPOS I E II E ISÔMEROS DE
POLIBUTADIENO EM SISTEMAS DE RETICULAÇÃO VIA PERÓXIDO
ORGÂNICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais para a obtenção do grau de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Tecnologia e Engenharia de Materiais

Linha de Pesquisa: Transformação de Materiais

Orientadora: Prof^a. Dra. Daiane Romanzini

Coorientador: Prof. Dr. Edson L. Francisquetti

FELIZ

2022

CHAIANE NEUMANN

**INTERAÇÃO ENTRE COAGENTES TIPO I E II E ISÔMEROS DE
POLIBUTADIENO EM SISTEMAS DE RETICULAÇÃO VIA PERÓXIDO
ORGÂNICO**

Trabalho Final apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre Profissional em Tecnologia e Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr^a Ana Maria Coulon Grisa – Universidade de Caxias do Sul

Prof^a Dr^a Mara Zeni Andrade – IFRS Farroupilha

Prof. Dr. Alexandre Luís Gasparin – IFRS Caxias do Sul

Orientadora: Prof^a Dr^a Daiane Romanzini

Coorientador: Prof. Dr. Edson L. Francisquetti

Apresentado e aprovado em: 30 de junho de 2022.

Local da defesa: defesa virtual

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e minha família, por todo o apoio e compreensão nesse período.

Agradeço aos colegas de mestrado, especialmente às colegas Andrieli e Barbara, pela amizade e pelas caronas.

Agradeço à empresa Moreflex Borrachas, pelo incentivo aos estudos, compreensão em minhas ausências e colaboração da equipe nas discussões deste trabalho.

Agradeço aos orientadores Daiane e Edson, por todo o apoio e auxílio prestados durante o mestrado.

Agradeço ao IFRS e seus colaboradores, pela infraestrutura disponibilizada e auxílio na realização dos ensaios de laboratório.

“A vida não é fácil para nenhum de nós.
Temos que ter persistência e, acima de
tudo, confiança em nós mesmos.”

Marie Curie

RESUMO

O polibutadieno (BR) é a segunda borracha sintética mais produzida em escala mundial, sendo aplicada principalmente na forma de blendas com borracha natural e borracha estireno-butadieno (SBR) para vulcanização de pneus. As propriedades finais do material reticulado são fortemente influenciadas pelas reações ocorridas na etapa de vulcanização, seja via enxofre ou peróxidos orgânicos. Este trabalho busca avaliar a influência de isômeros de polibutadieno e coagentes tipos I e II em composições de diferentes isômeros de polibutadieno produzidos com sistema de reticulação via peróxido orgânico aplicando diferentes concentrações de coagentes tipos I e II. Para o estudo, foi utilizado o peróxido de dicumila (DCP) em teor constante, associado aos coagentes Dimetacrilato de Etilenoglicol (EGDMA) e Triálilisocianurato (TAIC), nas concentrações de 0,5, 1,5 e 2,5 phr, na reticulação de isômeros de polibutadieno de alto teor de cis-1,4-butadieno e alto teor de vinil-1,2-butadieno. Foi possível observar que a combinação do polibutadieno com alto teor de vinil-1,2-polibutadieno com o coagente tipo I (EGDMA) resultou em tempos de cura até 2,3 vezes mais rápido em relação ao isômero cis-1,4-polibutadieno. Os resultados também demonstram que a variação no teor de coagente interfere diretamente na densidade de reticulação das amostras, sendo inversamente proporcional entre os coagentes, onde o coagente tipo I resulta em um aumento da densidade de reticulação de até 2,5 vezes conforme se eleva a dosagem de coagente, enquanto o coagente tipo II reduz pela metade a cada phr de coagente adicionado.

Palavras-chave: Polibutadieno, peróxido orgânico, reticulação, coagentes de vulcanização.

ABSTRACT

Polybutadiene rubber (BR) is the second most used elastomers in the world, especially blended with natural rubber (NR) and styrene-butadiene rubber (SBR). The final properties of the crosslinked material are highly influenced by the reactions occurred during the crosslinking process, whether by sulfur or organic peroxide. This study aims to evaluate the influence of polybutadiene isomers and coagents type I and II in compositions of different polybutadiene isomers produced with organic peroxide, applying various contents of coagents type I and II. In this study, it was used dicumyl peroxide (DCP) on a constant content, associated with coagents Ethylene Glycol Dimethylacrylate (EGDMA) and Triallylisocyanurate (TAIC), in concentrations of 0,5, 1,5 and 2,5 phr, for the crosslinking process of polybutadiene isomers with high content of cis-1,4-butadiene and vinyl-1,2-butadiene. It was possible to identify that combination of polybutadiene isomer with high content of vinyl-1,2-butadiene combined with coagent type I (EGDMA) resulted in curing times even 2,3 times faster than the polybutadiene isomer with high content of cis-1,4-butadiene. The results also showed that the variation in content of coagent interferes directly in the crosslink density of the compositions, being inversely proportional between the coagents type I and II, where the coagent type I causes increasing in the crosslink density up to 2,5 times according to the increasing in the content of the respective coagent, whereas coagent type II reduces by half according to the increase of the respective coagent.

Keywords: polybutadiene, organic peroxides, crosslinking systems, coagents

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Microestrutura do polibutadieno.	16
Figura 2 – Formação de rede tridimensional através de vulcanização com enxofre.....	17
Figura 3 – Reticulação peroxídica da borracha de polibutadieno.	19
Figura 4 – Estrutura química do peróxido de dicumila.....	20
Figura 5 – Estrutura química dos coagentes (a) EGDMA (tipo I) e (b) TAIC (tipo II).....	21
Figura 6 – Modelo de gráfico de curva reométrica.	22

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição molecular dos isômeros de polibutadieno de alto teor de cis-1,4-butadieno (BUNA CB-24) e vinil-1,2-butadieno (BR-HV-80).	23
Tabela 2 – Composição das amostras de alto teor de cis-1,4-polibutadieno reticuladas com peróxido de dicumila e coagentes tipos I e II (phr).....	24
Tabela 3 – Composição das amostras de alto teor de vinil-1,2-polibutadieno reticuladas com peróxido de dicumila e coagentes tipos I e II (phr).....	24
Tabela 4 – Resultados da análise reométrica das amostras do isômero cis-1,4-polibutadieno reticuladas com peróxido de dicumila e coagentes tipos I e II.....	27
Tabela 5 – Resultados da análise reométrica das amostras do isômero vinil-1,2-polibutadieno reticuladas com peróxido de dicumila e coagentes tipos I e II.....	27
Tabela 6 – Resultados de temperatura de cura (T_{cura}), entalpia (ΔH) e densidade de reticulação (ν_e) das amostras de vinil-1,2-polibutadieno.	28
Tabela 7 – Resultados de temperatura de cura (T_{cura}), entalpia (ΔH) e densidade de reticulação (ν_e) das amostras de vinil-1,2-polibutadieno	29

LISTA DE ABREVIATURAS

BR	–	polibutadieno.
DCP	–	peróxido de dicumila.
EGDMA	–	dimetacrilato de etilenoglicol.
TAIC	–	triallisocianurato.
MDR	–	reômetro de disco oscilante.
DSC	–	calorimetria exploratória diferencial.
DMA	–	análise dinâmico-mecânica.
TC	–	taxa de cura.
T _{s2}	–	tempo de pré-vulcanização (<i>scorch time</i>).
T ₉₀	–	tempo ótimo de cura.
ve	–	densidade de reticulação.
T _{cura}	–	temperatura de reticulação.
BRC	–	polibutadieno de alto teor de cis-1,4-butadieno.
BRV	–	polibutadieno de alto teor de vinil-1,2-butadieno.
phr	–	per hundred rubber (por cem partes de borracha).
THF	–	tetra-hidro-furano.
ABS	–	acrilonitrila-butadieno-estireno.
PS	–	poliestireno.
SBR	–	borracha de estireno-butadieno.
NR	–	borracha natural.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 JUSTIFICATIVA E PROBLEMA	12
1.2 OBJETIVOS	12
1.2.1 Objetivo geral	13
1.2.2 Objetivos específicos.....	13
2 REVISÃO DA LITERATURA	14
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	27
5 CONCLUSÕES	31
5.1 CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO	31
5.2 POSSIBILIDADES DE TRABALHOS FUTUROS.....	31
REFERÊNCIAS.....	33

1 INTRODUÇÃO

Um dos processos essenciais para a indústria da transformação da borracha é a vulcanização dos artefatos. Esse processo foi descoberto no século XIX por Charles Goodyear, e posteriormente aprimorado por John Dunlop. A vulcanização, também chamada de reticulação, é o processo de formação de redes tridimensionais das cadeias dos elastômeros através de ligações químicas e interações físico-químicas, inter e intramoleculares, conferindo ao material final um desempenho muito acima daquele apresentado pelo material antes desse processo (CARRAHER, 2003, p.382; MARK, 2005, p. 5).

Atualmente, os dois processos mais utilizados para a obtenção dos artefatos vulcanizados são a vulcanização por sistema de enxofre, com o auxílio de aceleradores e ativadores, e a reticulação por peróxidos orgânicos, associados a coagentes para se obter melhor desempenho. Porém, a vulcanização por sistema de enxofre muitas vezes utiliza aceleradores à base de aminas secundárias, que em contato com óxidos de nitrogênio podem resultar na geração de nitrosaminas, compostos considerados potencialmente cancerígenos (VIEIRA, 2013, p. 31; GUSHGARI, 2018, p. 1125).

A reticulação de artefatos elastoméricos via peróxidos orgânicos se mostra uma opção bastante viável, visto que este sistema é capaz de prover aos artefatos reticulados com peróxido orgânico resistência mecânica, resistência ao rasgo, índice de deformação permanente e estabilidade termo oxidativa superiores quando comparados ao sistema via enxofre e aceleradores, além de ser considerado livre de nitrosaminas. A reticulação via peróxidos orgânicos pode ser aprimorada a partir da utilização de coagentes, que são substâncias orgânicas, geralmente de baixa massa molar, capazes de melhorar a densidade de reticulação do material. Os coagentes são classificados em dois tipos: tipo I, que impacta diretamente na velocidade da reação de reticulação, e o tipo II, que atua como um facilitador para as reações do peróxido orgânico utilizado (KRUZELAK et al., 2016; KRUZELAK et al., 2017).

A composição da matriz elastomérica é outro fator que influencia significativamente no comportamento de reticulação do produto. Para tanto, deve-se observar com atenção a compatibilidade do elastômero com o sistema de vulcanização escolhido, se via peróxidos orgânicos ou enxofre, ou ainda

sistemas especiais ou mistos. Além disso, o polibutadieno apresenta três isômeros principais, o cis-1,4-butadieno, o trans-1,4-butadieno e o vinil-1,2-butadieno. Estes isômeros também são responsáveis pelo comportamento do elastômero, sendo o polibutadieno com alto teor de ligações cis-1,4-butadieno um polímero isotático, enquanto as ligações trans-1,4-butadieno caracterizam um polímero sindiotático e as ligações vinil-1,2-butadieno definem o polibutadieno atático. (NAEBPETCH, 2017, p. 137; SHERIDAN, 2010, p. 87).

Desta forma, estudos na literatura (WRANA, 2020; GARRAZA, 2016; MARZOCCA, 2010) reportam a influência composicional dos isômeros de BR nas propriedades mecânicas e de reticulação do produto, considerando a vulcanização via peróxido orgânico ou enxofre. Porém, existe ainda uma lacuna no estudo do polibutadieno com ênfase no papel dos coagentes utilizados no sistema de reticulação via peróxidos orgânicos. Embora a maior parte dos autores publiquem estudos com peróxidos orgânicos definidos, a discussão a respeito do impacto dos coagentes nas propriedades reológicas e térmicas do produto é pouco reportada.

1.1 Justificativa e problema

A utilização de sistemas de reticulação via peróxidos orgânicos para aplicação de vulcanização de artefatos elastoméricos vem crescendo continuamente, porém encontra-se ainda uma demanda reprimida significativa na investigação do papel dos coagentes utilizados como auxiliares no processo de reticulação via peróxidos orgânicos, e sua relação com as matrizes elastoméricas. Dentro deste contexto, este trabalho busca trazer novos questionamentos e respostas ao estudar a influência dos coagentes no processo de reticulação de diferentes isômeros de polibutadieno via peróxidos orgânicos.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem o objetivo de identificar a influência dos coagentes tipos I e II quando aplicados na vulcanização de isômeros de polibutadieno reticulados com peróxido orgânico. A seguir os objetivos são fragmentados em objetivos gerais e objetivos específicos para melhor compreensão da pesquisa realizada neste trabalho.

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a interação entre isômeros de alto teor de cis-1,4-polibutadieno e alto teor de vinil-1,2-polibutadieno e diferentes concentrações de coagentes tipos I e II, sendo todas as composições reticuladas com teor constante de peróxido orgânico.

1.2.2 Objetivos específicos

Desenvolver composições contendo 0,5, 1,5 e 2,5 phr de coagentes tipo I e tipo II combinado ao isômero de alto teor de cis-1,4-polibutadieno, reticulado com peróxido de dicumila em teor constante.

Desenvolver composições com 0,5, 1,5 e 2,5 phr de coagentes tipo I e tipo II combinado ao isômero de alto teor de vinil-1,2-polibutadieno, reticulado com peróxido de dicumila em teor constante.

Avaliar a influência das concentrações de coagentes tipos I e II nas propriedades térmicas, reológicas e de reticulação.

Avaliar a influência dos coagentes tipos I e II em relação aos isômeros selecionados para este estudo nas propriedades térmicas, reológicas e de reticulação.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A definição “polímero” deriva das palavras em grego poly, que significa muito, e mero, que significa parte. Dessa forma, podemos definir um polímero como uma macromolécula composta de muitas partes que se repetem ao longo da cadeia (CARRAHER, 2003, p. 36).

Existem duas divisões principais dentro dos polímeros: termoplásticos, macromoléculas bidimensionais que podem ser moldadas e remoldadas quando aplicado calor, e termofixos, macromoléculas com ligações tridimensionais que não permitem que o calor influencie na fluidez do material. Pelo contrário, quando aplicado em excesso o calor ocasiona a degradação do material (CARRAHER, 2003, p. 37).

Dentro dos polímeros elastoméricos, os primeiros registros remetem à utilização de um material elástico e impermeável utilizado pelos Astecas e povos indígenas da América do Sul, que utilizavam a seiva da árvore seringueira (*Hevea Braziliensis*) para a produção destes artefatos há mais de dois mil anos (CIESIELSKI, 1999, p. 3).

Até o século 19, porém, as aplicações da borracha natural permaneceram restritas devido às suas características de ser pegajosa em dias quentes e quebradiça em dias frios. Com a descoberta do processo de vulcanização utilizando enxofre e aquecimento, por Charles Goodyear em 1839, houve um grande avanço devido à eliminação das características indesejadas. A vulcanização, também chamada de reticulação ou cura, é o processo de formação de redes tridimensionais das cadeias dos elastômeros através de ligações químicas e interações físico-químicas, inter e intramoleculares. Por convenção, costuma-se utilizar o termo vulcanização quando é utilizado enxofre como base para a reticulação, enquanto os termos reticulação e cura se aplicam a processos que envolvem peróxidos orgânicos, óxidos metálicos, entre outros sistemas. Os elastômeros após o processo de reticulação oferecem propriedades elásticas e de resistência muito superiores em relação a seu estado antes da reticulação (SHERIDAN, 2010, p. 552).

Com o consumo cada vez mais elevado de borracha natural, iniciou-se a busca por alternativas sintéticas. Desde a identificação da molécula principal da borracha natural, o isopreno, em 1860 por Williams, meio século se passou até a descoberta de um processo eficiente de polimerização do isopreno utilizando sódio em 1910, por Harries na Alemanha e Matthews e Strange na Inglaterra. Em paralelo aos

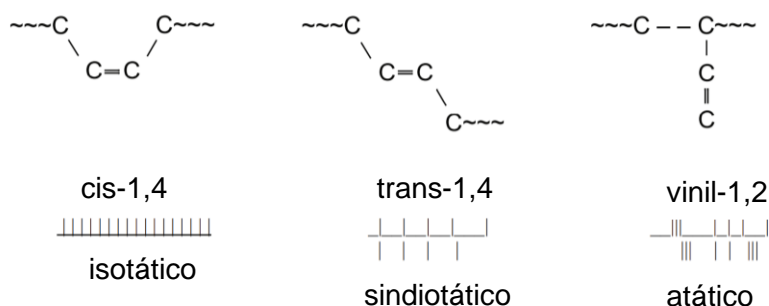
desenvolvimentos do isopreno, o russo Lebedev sintetizou o polibutadieno em 1910. (CIESIELSKI, 1999, p.29). Quirk e Pickel ressaltam que o desenvolvimento dos processos industriais de fabricação de polímeros elastoméricos por vezes esteve à frente do entendimento científico das reações envolvidas (MARK, 2005, p. 30).

O processo de polimerização do polibutadieno pode ser direcionado de modo a controlar os isômeros produzidos, que podem ser cis-1,4-butadieno, trans-1,4 e 1,2-butadieno (vinil). O processo de fabricação tradicional utiliza sais de lítio em solução de hidrocarbonetos e produz polímeros com teores intermediários dos isômeros, sendo 36-44% cis-1,4, 48-50% trans-1,4 e 8-10% 1,2-butadieno. (MARK, 2005, p. 75). A utilização de diferentes solventes no processo, como por exemplo o tetrahydrofurano (THF), possibilita a produção de polibutadieno com altos teores de vinil-1,2-butadieno. O processo de Ziegler-Natta permite a seleção do isômero, em especial o cis-1,4-butadieno, possibilitando a produção de polibutadieno com teores de ligações cis-1,4-butadieno acima de 95%.

Um dos polímeros compatíveis com sistemas de vulcanização via peróxidos orgânicos é o polibutadieno (BR), muito utilizado em blendas com borracha de estireno butadieno (SBR) e borracha natural (NR). O polibutadieno é o segundo elastômero sintético mais utilizado em escala mundial, ficando atrás apenas da borracha SBR. Cerca de 70% da produção mundial de BR é utilizada na indústria de pneus, enquanto 25% desse montante é aplicada na modificação do impacto de poliestireno (PS) e acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) [MANSILLA, 2013, p. 686).

De acordo com Douglas e LaFlair (SHERIDAN, 2010, p. 87), o polibutadieno apresenta três isômeros principais, o cis-1,4-butadieno, o trans-1,4-butadieno e o vinil-1,2-butadieno, cujas microestruturas encontram-se identificadas na Figura 1. Estes isômeros também são responsáveis pelo comportamento do elastômero, sendo o polibutadieno com alto teor de ligações cis-1,4-butadieno um polímero isotático, enquanto as ligações trans-1,4-butadieno caracterizam um polímero sindiotático e as ligações vinil-1,2-butadieno definem o polibutadieno atático. Devido à sua baixa temperatura de transição vítrea, em geral abaixo de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, oferece excelente resistência à abrasão e baixa resistência ao rolamento.

Figura 1. Microestrutura do polibutadieno.



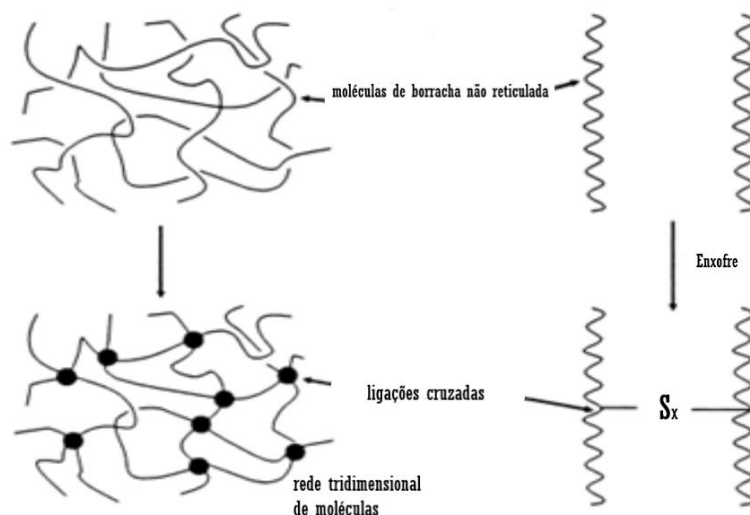
Adaptado de: Vanderbilt Rubber Handbook (2010, p.87)

Atualmente, existem diversos sistemas de cura que podem ser utilizados para realizar a reticulação de compostos elastoméricos, como sistemas à base de enxofre, peróxidos orgânicos, óxidos metálicos, resinas fenólicas, entre outros. Pontos fundamentais como a compatibilidade com o elastômero e as propriedades finais desejadas para o produto são essenciais para a determinação do sistema de cura a ser utilizado, visto que este último determina a estrutura e a qualidade das ligações cruzadas. Os dois processos mais utilizados para a obtenção dos artefatos reticulados são a vulcanização por sistema de enxofre, com o auxílio de aceleradores e ativadores, e a reticulação por peróxidos orgânicos, associados a coagentes para se obter melhor desempenho (KRUZELAK, 2016, p. 1534).

A vulcanização via enxofre, além de ter sido o primeiro processo de reticulação descoberto, atualmente complementada por aceleradores e ativadores, é a mais utilizada industrialmente a nível mundial. As variações de aceleradores utilizados e proporção entre enxofre e aceleradores pode influenciar significativamente propriedades do produto.

Embora o mecanismo de reação ainda não tenha sido totalmente entendido, já existe a compreensão que ocorre a quebra das moléculas de enxofre, que se une aos radicais abertos das cadeias poliméricas, criando ligações cruzadas $\text{C} - \text{S} - \text{C}$, conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2. Formação de rede tridimensional pelas ligações cruzadas realizadas pela interação entre o enxofre e as moléculas de borracha.



Adaptado de: Science and technology of rubber (2005, p.322).

Porém, a vulcanização por sistema de enxofre muitas vezes utiliza aceleradores à base de aminas secundárias, que em contato com óxidos de nitrogênio podem resultar na geração de nitrosaminas (INCAVO, 2006, p. 257), compostos considerados potencialmente cancerígenos. Os compostos de nitrosaminas vem sendo estudados desde a década de 1960 em relação ao seu potencial carcinogênico (THOMAS, 2021), com estudos sendo realizados sobre os limites de tolerância máxima (GUSHGARI, 2018, p. 1131) e investigações sobre contaminação de cursos d'água utilizados para consumo humano, tendo como uma das possíveis fontes precursoras da contaminação por nitrosaminas a indústria de transformação de borracha (QYU, 2020, p. 18).

A vulcanização via peróxidos orgânicos foi inicialmente descoberta por Ostromislensky em 1915. Este método permite a vulcanização de elastômeros insaturados e saturados, este último não sendo possível de reticular com sistemas de cura via enxofre (KRUZELAK, 2016, p. 1538). Além disso, elastômeros reticulados com peróxido orgânico geralmente exibem propriedades de resistência ao envelhecimento superiores aos sistemas de enxofre.

De acordo com LIU et al. (2015, p.10233), a principal diferença entre os dois

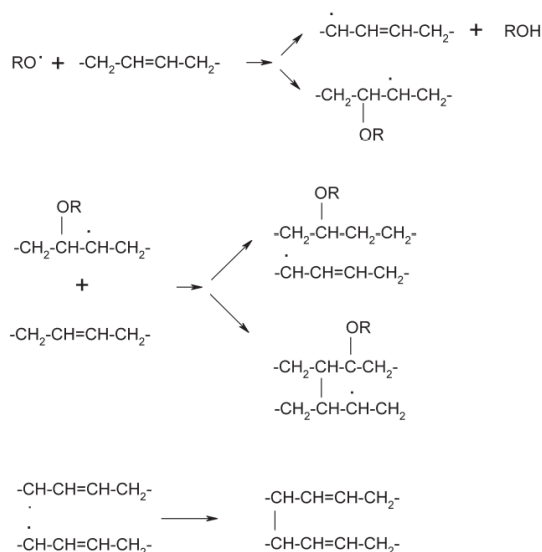
sistemas está na formação de ligações polissulfídicas (C – S) no sistema via enxofre, que confere excelentes propriedades mecânicas, alta flexibilidade e alongamento, com as desvantagens de baixa resistência ao envelhecimento e tendência à reversão. Sistemas com peróxidos, diferentemente, criam com durabilidade e alto desempenho ligações carbono-carbono (C – C), que resultam em uma combinação de propriedades de maior desempenho, especialmente no que tange às propriedades de resistência ao envelhecimento e reversão.

Simulações realizadas por PAYAL et al. (2019, p. 116) investigaram a influência das ligações C – S na deformação e nos modos de falha de elastômeros. Os autores reportaram que é possível identificar uma complexa relação entre o comportamento tênsil da borracha e vários fenômenos microscópicos, no qual o sistema sofre o modo de falha através da dissociação das ligações covalentes. NAEBPETCH et al. (2016, p. 440) também realizaram estudos com sistemas mistos de vulcanização para a borracha de estireno butadieno (SBR), por meio da combinação de estabilidade térmica oferecida pelas ligações C – C dos peróxidos com as propriedades dinâmico-mecânicas das ligações C – S.

A composição da matriz elastomérica é outro fator que influencia significativamente no comportamento de reticulação do produto. Para tanto, deve-se observar com atenção a compatibilidade do elastômero com o sistema de vulcanização escolhido, se via peróxidos orgânicos ou enxofre, ou ainda sistemas especiais ou mistos (NAEBPETCH, 2017, p. 137).

Na reação de reticulação do elastômero com peróxido orgânico, o radical livre formado pela decomposição do peróxido atua na formação de ligações cruzadas diretamente entre as moléculas do elastômero, através de redes tridimensionais C – C – C (Figura 3). Este tipo de ligação gera a característica principal de resistência ao envelhecimento apresentada pelos sistemas de cura via peróxido orgânico, pois a ligação C – C exige muito mais energia para ser quebrada do que a ligação C – S, tornando o material muito mais resistente ao calor e intempérie (CARRAHER, 2003).

Figura 3. Reticulação peroxidica da borracha de butadieno.

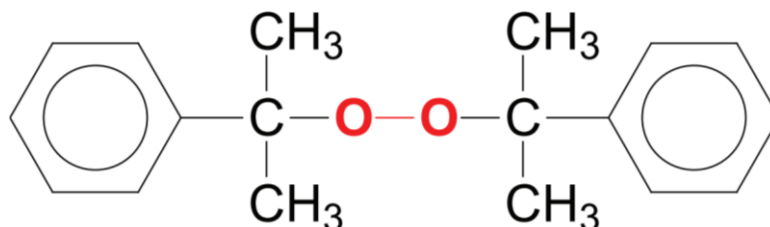


Extraído de: Chemical Papers 70 (2016, p.1546)

Vários trabalhos (WRANA, 2020; GARRAZA, 2016, p. 119; MARZOCCA, 2010, p. 480) reportam a influência composicional dos isômeros de BR nas propriedades mecânicas e de reticulação do produto, não obstante a reticulação ter sido via peróxido orgânico ou enxofre. Porém, existe ainda uma lacuna no estudo do polibutadieno com ênfase no papel dos coagentes utilizados no sistema de reticulação via peróxidos orgânicos. Embora a maior parte dos autores publiquem estudos com peróxidos orgânicos definidos, a discussão a respeito do impacto dos coagentes na cinética de reticulação do sistema e nas propriedades do produto não é reportada.

As principais classes de peróxidos orgânicos são os dialquil, alquil-aralquil, diaralquil, diacil, peroxicetais e peroxiesteres. Um dos peróxidos orgânicos mais utilizados para reticulação de elastômeros é o peróxido de dicumila, que pertence à classe dos peróxidos alquil-aralquil, em função de sua alta eficiência (SHERIDAN, 2010, p. 458). Sua comercialização geralmente é realizada com 40% de teor ativo (DCP-40), de modo a melhorar a segurança no manuseio e armazenagem. Ele pertence à classe dos peróxidos diaralquílicos, e sua estrutura química está representada na Figura 4.

Figura 4. Estrutura química do peróxido de dicumila.



Extraído de: Vanderbilt Rubber Handbook (2010, p.455)

Na busca pela melhora no desempenho da reticulação via peróxidos orgânicos, muitas vezes são utilizados coagentes para melhorar a qualidade das ligações cruzadas. Coagentes são moléculas orgânicas multifuncionais que são altamente reativas frente à radicais livres. Eles são capazes de melhorar a eficiência do peróxido devido à redução das reações secundárias. É possível utilizar coagentes de maneira controlada para melhorar tanto a eficiência do processo de reticulação quanto influenciar na densidade de reticulação dos produtos.

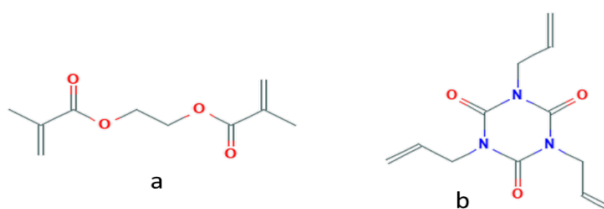
Existem duas classes principais de coagentes: tipo I e tipo II. Os coagentes tipo I são tipicamente polares, de baixo peso molecular e com ligação dupla ativa. Devido ao fato de serem altamente reativos frente à radicais, especialmente hidrogênios alílicos, o período de indução da vulcanização é geralmente muito curto. Ao utilizar este tipo de coagente, a taxa de cura e a densidade de reticulação podem ser controladas. A limitação de ação desses coagentes está relacionada com a apolaridade da matriz polimérica (KRUZELAK, 2020, p. 2).

Os coagentes do tipo II são, geralmente, moléculas menos polares que formam radicais mais estáveis, resultando em um período de indução da vulcanização não tão curto quanto o coagente tipo I. Este tipo de coagente permite o controle da densidade de reticulação, porém não são capazes de acelerar a cinética de reticulação (KRUZELAK, 2020, p. 3).

Os coagentes definidos para este estudo foram o EGDMA (tipo I) e TAIC (tipo II). O EGDMA é um coagente da classe I, de composição química dimetacrilato de etilenoglicol. Dentre as suas principais características, estão a capacidade de alterar

a cinética de reticulação do composto ao qual é incorporado e o aprimoramento das propriedades de deformação permanente. O Triálilissocianurato TAIC pertence à classe II, e possui um comportamento distinto em relação ao EGDMA, uma vez que contribui para as propriedades dinâmicas do produto sem interferir na cinética de reticulação. Isto se deve principalmente às características das reações que ocorrem entre o coagente, matriz polimérica e peróxido. Enquanto o EGDMA reage principalmente via adição, o TAIC reage tanto via adição como abstração, de forma a avaliar a interação entre estes coagentes e os isômeros de BR. A Figura 5 ilustra a estrutura molécula dos coagentes utilizados neste trabalho.

Figura 5. Estrutura química dos coagentes: (a) tipo I (EGDMA) e (b) tipo II (TAIC)

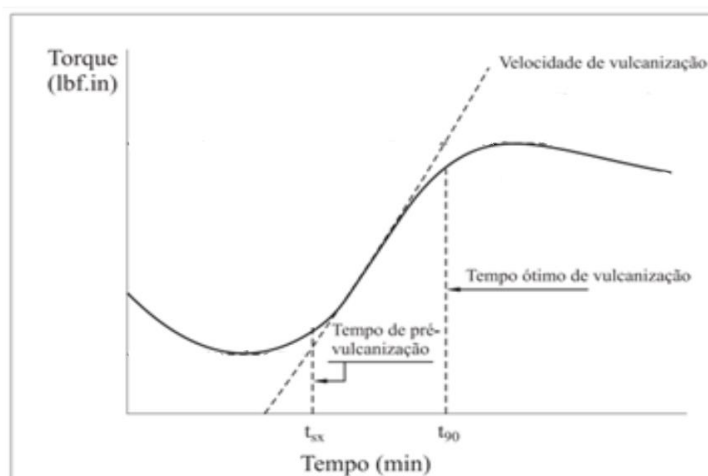


Adaptado de: CAS Common Chemistry (2022).

Além de apresentar estabilidade térmica superior ao elastômero vulcanizado via enxofre, a reticulação via peróxidos orgânicos se mostra um sistema livre de geração de nitrosaminas. Portanto, o presente estudo busca trazer novos questionamentos e respostas ao estudar a influência dos coagentes no processo de reticulação de BR via peróxidos orgânicos.

Um dos parâmetros de controle do processo de reticulação mais utilizados é a curva reométrica. O equipamento utilizado para este teste é o reômetro rotacional de disco oscilante. Esta análise fornece informações muito importantes para a avaliação do processo de cura do material, pois sua funcionalidade é baseada na medição do aumento da rigidez da amostra conforme ela é aquecida e os agentes de vulcanização realizam o processo de cura do material (GUERRA, 2004, p. 291). A Figura 6 ilustra as informações de uma curva reométrica típica.

Figura 6. Gráfico de uma curva reométrica.



Adaptado de: Polímeros v.14 (2004, p.292)

A Análise Diferencial por Calorimetria, também conhecida como DSC, pode ser utilizada para identificar e determinar a região de temperatura em que acontece o processo de reticulação. Dado que esta reação é geralmente exotérmica, é possível determinar a região de temperatura em que ocorre a reticulação (LIU, 2015, p. 10232). Neste trabalho, será avaliado se o isômero e o coagente utilizados podem influenciar na temperatura da reação de reticulação.

A densidade de ligação cruzada de um material elastomérico pode ser determinada pelo ensaio de análise dinâmico-mecânica, onde o módulo de armazenamento (E') é diretamente proporcional ao aumento de densidade de reticulação do material. A identificação do nível adequado de densidade de reticulação permite a obtenção de compostos elastoméricos com propriedades de rigidez elevada e redução da histerese, resultando em uma resistência maior à fadiga (ARAVANIS, 2006, p.21).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para a execução da etapa experimental, foram utilizados dois isômeros de polibutadieno com composições distintas. O primeiro isômero, neste artigo denominado BRC devido à sua característica de alto teor de ligações cis-1,4-butadieno, de nome comercial BUNA CB-24, da fabricante Lanxess, consiste em um polibutadieno produzido com catalisador de base neodímio com massa molar média de 129.000 g.mol⁻¹ e composição de 96% de ligações tipo cis-1,4-butadieno, 3% trans-1,4-butadieno e 1% vinil-1,2-butadieno. O segundo elastômero, neste artigo denominado BRV, de nome comercial EUROPRENE BR HV-80, da fabricante Versalis, produzido em solução com catalisador a base de alquil-lítio, apresenta massa molar média de 140000 g.mol⁻¹ e é composta por 70% de ligações vinil-1,2-butadieno, 20% trans-1,4-butadieno e 10% cis-1,4-butadieno.

Tabela 1. Composição molecular dos isômeros de polibutadieno de alto teor de cis-1,4-butadieno (BUNA CB-24) e vinil-1,2-butadieno (BR HV-80).

Polibutadieno	Mn (g.mol ⁻¹)	Cis-1,4-butadieno (%)	Trans-1,4-butadieno (%)	Vinil-1,2-butadieno (%)
BUNA CB-24	129.000	96	3	1
BR HV-80	140.000	10	20	70

O peróxido orgânico escolhido foi o peróxido de dicumila com 40% de teor ativo (DCP-40), sendo o peróxido de dicumila estabilizado na forma sólida em sílica. O DCP-40 utilizado neste estudo é de procedência da empresa Retilox Química.

Os coagentes definidos para o estudo são o EGDMA e o TAIC, ambos na composição de 80% de teor ativo, estabilizados em sílica. Para este estudo, os dois coagentes utilizados foram fornecidos pela empresa Retilox Química.

Métodos

A Tabela 2 mostra a composição das amostras produzidas com o isômero cis-

1,4-polibutadieno, e a Tabela 3 mostra a composição das amostras produzidas com o isômero vinil-1,2-polibutadieno, com base na adaptação de formulações padrão encontradas na literatura (SHERIDAN, 2010; KRUZELAK, 2014). Todas as amostras foram reticuladas com a mesma quantidade de peróxido de dicumila, neste estudo padronizado em 1,5 phr. A unidade phr se refere ao termo em inglês “*per hundred rubber*”, que significa por cem partes de borracha. Ou seja, a cada 100 partes do elastômero selecionado, é adicionado 1,5 parte do peróxido de dicumila. O termo phr se aplica também às dosagens de coagentes.

As amostras identificadas como BRC foram produzidas com polibutadieno de alto teor de ligações cis-1,4-butadieno, sendo que as amostras BRC1, BRC2 e BRC3 foi utilizado coagente tipo I (EGDMA), nas respectivas composições de 0,5, 1,5 e 2,5 phr e nas amostras BRC4, BRC5 e BRC6 foi utilizado coagente tipo II (TAIC), nas respectivas composições de 0,5, 1,5 e 2,5 phr. A mesma regra se aplica às amostras BRV1 a BRV6, com a diferença que foram produzidas com polibutadieno de alto teor de ligações vinil-1,2-butadieno.

Tabela 2. Composição das amostras de alto teor de cis-1,4-polibutadieno reticuladas com peróxido de dicumila e coagentes tipos I e II (em phr).

MATERIAL	BRC1	BRC2	BRC3	BRC4	BRC5	BRC6
CB-24	100	100	100	100	100	100
EGDMA	0,5	1,5	2,5	-	-	-
TAIC	-	-	-	0,5	1,5	2,5
DCP-40	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

As amostras identificadas como BRV foram produzidas com polibutadieno de alto teor de ligações vinil-1,2-butadieno, sendo que as amostras BRV1, BRV2 e BRV3 foi utilizado coagente tipo I (EGDMA), nas respectivas composições de 0,5, 1,5 e 2,5 phr e nas amostras BRV4, BRV5 e BRV6 foi utilizado coagente tipo II (TAIC), nas respectivas composições de 0,5, 1,5 e 2,5 phr.

Tabela 3. Composição das amostras de alto teor de cis-1,4-polibutadieno reticuladas com peróxido de dicumila e coagentes tipos I e II (em phr).

MATERIAL	BRV1	BRV2	BRV3	BRV4	BRV5	BRV6
HV-80	100	100	100	100	100	100
EGDMA	0,5	1,5	2,5	-	-	-
TAIC	-	-	-	0,5	1,5	2,5
DCP-40	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

As amostras elastoméricas foram produzidas num misturador de rolos aberto de escala laboratorial Copé. A temperatura dos rolos foi estabilizada a 70 ± 5 °C com a abertura entre os rolos de 0,5 mm para a dispersão dos coagentes e do peróxido orgânico. Após a completa homogeneização da mistura, o material foi laminado com uma espessura de 5 mm e mantido à temperatura ambiente (23 °C) por 24 h e umidade controlada, para posterior execução dos testes.

O comportamento reológico do sistema de reticulação foi investigado em um reômetro MDR HP MDR2000, sob temperatura de 160 °C, frequência de 1,67 Hz e arco de 0,5 °. Nesta análise, foram obtidos os parâmetros de tempo de pré-cura (t_{s2}) e tempo ótimo de vulcanização (t_{90}). A partir dos valores de t_{90} e t_{s2} e da Equação (1), é possível calcular-se o índice de taxa de cura (TC) (FAROOQ, 2019).

$$TC = \frac{100}{(t_{90} - t_{s2})} \quad (1)$$

Foram avaliados também os parâmetros de cura através da análise de DSC, com o objetivo de identificar a temperatura de reticulação para definir a temperatura ideal para a vulcanização dos corpos de prova, associado ao tempo ótimo de cura identificado previamente através da análise reométrica. As amostras foram aquecidas de 30 a 240°C a $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio. A entalpia (ΔH) foi calculada considerando a área sob as curvas do termograma. A temperatura de reticulação (T_{cura}) foi considerada como a temperatura máxima identificada no evento térmico.

A densidade de reticulação (ν_e) das amostras será determinada por meio de ensaio de análise dinâmico-mecânica (DMA), com a vulcanização prévia das amostras de acordo com os tempos de cura identificados nos testes reométricos. Para a análise de DMA, as amostras foram vulcanizadas em uma prensa de laboratório a 160 °C durante o tempo definido como tempo ótimo de cura (t_{90}) identificado previamente nas curvas reométricas. As amostras foram vulcanizadas no formato de filmes com espessura de 2 mm. A análise dinâmico-mecânica foi realizada utilizando um Analisador Dinâmico-Mecânico Perkin Elmer DMA 800 no modo retângulo *dual cantilever*, a uma taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, de -55 °C a 30 °C e frequência de 1 Hz. A densidade de reticulação, ν_e , foi determinada a partir do módulo do platô

elastomérico baseado na teoria da elasticidade da borracha como mostra a Equação (2):

$$E'r = 3\nu eRT \quad (2)$$

Onde $E'r$ é o módulo de armazenamento do polímero reticulado na região elastomérica (28 °C), R é a constante universal dos gases ($8.314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta [K].

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

A Tabela 4 apresenta os resultados da análise reométrica realizada nas amostras do isômero cis-1,4-polibutadieno.

Tabela 4. Resultados da análise reométrica das amostras do isômero cis-1,4-polibutadieno reticuladas com peróxido de dicumila e coagentes tipos I e II.

	BRC1	BRC2	BRC3	BRC4	BRC5	BRC6
t_{s2} (min)	0,831	0,792	0,729	0,832	0,865	0,953
t_{90} (min)	8,785	7,563	7,262	8,027	7,661	7,637
TC	12,572	14,769	15,307	13,899	14,715	14,961

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise reométrica realizada nas amostras do isômero vinil-1,2-polibutadieno.

Tabela 5. Resultados da análise reométrica das amostras do isômero vinil-1,2-polibutadieno reticuladas com peróxido de dicumila e coagentes tipos I e II.

	BRV1	BRV2	BRV3	BRV4	BRV5	BRV6
t_{s2} (min)	0,986	0,784	0,685	0,048	0,965	0,986
t_{90} (min)	3,768	2,997	2,519	4,290	3,580	3,735
TC	35,945	45,188	54,526	30,845	38,241	36,377

É possível observar que a taxa de cura foi significativamente maior para as amostras produzidas com o polibutadieno de alto teor de vinil, independentemente da quantidade e tipo de coagente utilizado. Enquanto o polibutadieno de alto cis apresentou taxas de cura próximas a 14%, as amostras de polibutadieno de alto vinil apresentaram taxas com média 40%, com alguns valores ultrapassando 50%. A diferença nos resultados do polibutadieno de alto cis em relação ao de alto vinil pode ser entendida pelo empacotamento das cadeias no elastômero de alto-cis, que possui uma ligação dupla dentro de uma cadeia considerada linear, criando uma espécie de nuvem eletrônica que dificulta a ligação com peróxido, mesmo com a utilização de coagentes. O polibutadieno de alto vinil, pelo fato de apresentar um grupo vinil

altamente reativo, é capaz de reagir de maneira mais eficiente. É possível perceber que o acréscimo de coagente, especialmente o EGDMA, aumenta de maneira significativa a taxa de cura do polímero.

É possível também identificar o tempo ótimo de cura, identificado na Tabela 4 e na Tabela 5 como t_{90} . Como apresentado no trabalho de GARRAZA et al (2016, p. 119), o isômero de polibutadieno de alto teor de vinil apresenta maior reatividade, resultando em um tempo de cura cerca de 2,5 vezes mais rápido quando comparado ao isômero de alto teor de cis, apresentando ainda a vantagem de manter um tempo de pré-cura (t_{s2}), também conhecido como *scorch time*, similar entre os dois isômeros. Esse parâmetro é importante para validar sua aplicação, pois influencia diretamente na fluidez do material dentro da cavidade da matriz durante a vulcanização.

As amostras reticuladas com o coagente tipo I (EGDMA) apresentaram uma cinética de reticulação mais rápida que as amostras produzidas com o coagente tipo II (TAIC), com um comportamento mais destacado na análise das amostras de polibutadieno de alto teor de vinil, devido à característica altamente reativa proporcionada pelas insaturações sem hidrogênios alílicos, reagindo primariamente através de reações de adição (KRUZELAK, 2016, p. 1535). Foi possível perceber que o aumento na dosagem de coagente afetou diretamente os resultados, impactando de forma significativa na taxa de cura das amostras BRV1, BRV2 e BRV3.

Os resultados de temperatura de cura e entalpia obtidos através da análise de DSC, bem como o resultado de densidade de reticulação obtido através da análise de DMA para as amostras de cis-1,4-polibutadieno são apresentados na Tabela 6. Foi possível verificar que os coagentes não interferem na temperatura máxima de reação, como confirmado por LIU (2016, p. 10234). No entanto, observou-se que o coagente tipo I promove valores maiores de entalpia, especialmente para a amostra BRC3. Este aumento da entalpia está relacionado com a alta reatividade que o coagente tipo I apresenta frente aos radicais livres, como explicado por KRUZELAK (2016, p. 1535).

Tabela 6. Resultados de temperatura de cura (T_{cura}), entalpia (ΔH) e densidade de reticulação (ve) das amostras de cis-1,4-polibutadieno.

Amostra	T_{cura} (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)	Ve (x 10 ³ mol.m ³)
BRC0	186,87	22,99	6,19
BRC1	186,98	30,12	5,58

continua

Tabela 6. Resultados de temperatura de cura (T_{cura}), entalpia (ΔH) e densidade de reticulação (ve) das amostras de cis-1,4-polibutadieno.

continuação			
Amostra	T_{cura} (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)	Ve (x 10 ³ mol.m ³)
BRC2	186,20	30,99	4,70
BRC3	185,53	37,64	8,64
BRC4	187,15	26,60	6,37
BRC5	186,70	26,98	3,55
BRC6	187,02	26,98	1,20

*BRC0 – amostra do isômero cis-1,4-polibutadieno sem coagente, somente com o peróxido de dicumila.

A Tabela 7 apresenta os resultados de temperatura de reação de reticulação (T_{cura}) e entalpia dos ensaios de DSC e a densidade de reticulação dos ensaios de DMA para as amostras de vinil-1,2-polibutadieno. Assim como observado nas amostras de cis-1,4-polibutadieno, não foi identificada interferência do coagente na temperatura de reação de reticulação (T_{cura}). Contudo, o coagente tipo I (EGDMA) aumenta a entalpia da relação, o que pode estar relacionado com o alto índice de cura das amostras de vinil-1,2-polibutadieno com coagente tipo I. Quando comparada a influência dos coagentes tipos I e II na densidade de reticulação, a mesma tendência foi observada para as amostras de vinil-1,2-polibutadieno.

Tabela 7. Resultados de temperatura de cura (T_{cura}), entalpia (ΔH) e densidade de reticulação (ve) das amostras de vinil-1,2-polibutadieno.

Amostra	T_{cura} (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)	Ve (x 10 ³ mol.m ³)
BRV0	186,49	177,25	4,38
BRV1	186,00	197,19	1,63
BRV2	185,64	206,97	3,67
BRV3	186,18	186,72	4,31
BRV4	186,46	165,39	3,30
BRV5	186,45	106,82	7,40
BRV6	186,10	139,57	2,86

*BRV0 – amostra do isômero vinil-1,2-polibutadieno sem coagente, somente com peróxido de dicumila.

Quando comparada a influência dos coagentes tipos I e tipo II na densidade de reticulação, é possível observar a tendência de elevação nos resultados de ve com um aumento na dosagem de coagente tipo I, e uma redução nos resultados de ve com o aumento da dosagem do coagente tipo II. O mesmo comportamento foi relatado por KRUZELAK (2015, p. 24). Os autores reportaram que, em função da alta reatividade com radicais livres, coagentes do tipo I podem polimerizar e/ou acoplar em macro radicais.

Dessa forma, eles efetivamente formam ligações cruzadas através de reações de adição e são envolvidos de maneira efetiva no processo de cura de compostos elastoméricos, contribuindo para a elevação na densidade de reticulação através da formação de ligações cruzadas. A possível explicação para a influência negativa do coagente tipo II nos resultados de densidade de reticulação podem ser devido à formação de radicais estáveis durante o processo de vulcanização. Supõe-se que os radicais oriundos dos peróxidos podem reagir preferencialmente com os coagentes e, dessa forma, a concentração de radicais livres pode ser insuficiente para a formação das ligações cruzadas com a matriz elastomérica.

5 CONCLUSÕES

Através deste estudo, foi possível observar que é possível desenvolver compostos de isômeros cis-1,4-polibutadieno e vinil-1,2-polibutadieno reticulados com peróxido de dicumila (DCP), utilizando coagentes tipo I e tipo II, obtendo propriedades diversas conforme o isômero selecionado e o teor de coagente da composição da amostra.

Os resultados também demonstram que a variação no teor de coagente interfere diretamente na densidade de reticulação das amostras, sendo inversamente proporcional entre os coagentes, onde o coagente tipo I resulta em um aumento da densidade de reticulação de até 2,5 vezes conforme se eleva a dosagem de coagente, enquanto o coagente tipo II reduz pela metade a cada phr de coagente adicionado. O uso do coagente tipo I, EGDMA, apresentou maior densidade de reticulação conforme o aumento na quantidade de coagente, acompanhado de um aumento significativo na taxa de cura das amostras.

Os resultados apresentaram evidências de que o isômero vinil-1,2-polibutadieno demonstrou um desempenho mais reativo quando reticulado com peróxido orgânico, quando comparado ao isômero cis-1,4-polibutadieno. Foi evidenciado a taxa de cura mais rápida para o isômero vinil-1,2-polibutadieno, em função de seu hidrogênio alílico altamente reativo.

5.1 Contribuição do trabalho

Este trabalho promoveu uma compreensão sobre a utilização de coagentes diversos aplicados no processo de reticulação de isômeros de polibutadieno via peróxido orgânico, ampliando as possibilidades de utilização desse sistema de reticulação em aplicações que se façam pertinentes.

5.2 Possibilidades de trabalhos futuros

A investigação da influência dos coagentes em relação a diferentes isômeros de polibutadieno reticulados com peróxido orgânico nas propriedades mecânicas do

material pode ser considerado para estudos futuros. A investigação buscando identificar possíveis caminhos reacionais para melhor compreensão dos resultados obtidos apresenta também grande potencial de desenvolvimento para pesquisas futuras, visto a lacuna existente na literatura em relação a este assunto específico.

REFERÊNCIAS

ARAVANIS, A. E. **Efeito do sistema de reticulação nas propriedades de compostos de borracha natural para peças de engenharia do setor automotivo.** Orientador: Maria Madalena de Camargo Fortes. 2006. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2006.

CARRAHER, C. **Polymer Chemistry**, Florida: Marcel Dekker Inc., 2003.

CAS *Common Chemistry*. American Chemical Society, 2022. Disponível em: <https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=25721-76-0. Acesso em 9 jul. 2022.

CHEN M., AO N. J., et al. Comparison and evaluation of the thermooxidative stability of medical natural rubber latex products prepared with a sulfur vulcanization system and a peroxide vulcanization system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, n. 2, p. 591-597, 2005.

CIESIELSKI, A. **An introduction to Rubber Technology**, Shawbury, Rapra Technology LTD, 1999.

FAROOQ, M., ANSARIFAR A. Some factors affecting the flex life of polybutadiene rubber vulcanizate. **Journal of Rubber Research**, v. 22, p. 23-29, 2019.

GARRAZA A. L. R., MANSILLA M. A., DE PAOLI E. L., et al. Comparative study of thermal, mechanical and structural properties of polybutadiene rubber isomers vulcanized using peroxide. **Polymer Testing**, v. 52, n. 1, p. 117-123, 2016.

GUERRA, B., FURTADO, C., COUTINHO, F. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. **Polímeros**, v. 14, n. 4, p. 289-294, 2004.

GUSHGARI, A. J., HALDEN R. U. Critical review of major sources of human exposure to N-nitrosamines. **Chemosphere**, v. 210, p. 1124-1136, 2018.

HOWSE S., PORTER C., MENGISTU T., et al. Experimental determination of the quantity and distribution of chemical crosslinks in unaged and aged natural rubber, part 1: peroxide vulcanization. **Polymer Testing**, v. 70, n. 1, p. 263-274, 2018.

INCAVO, J.A., SCHAFER M.A. Simplified method for the determination of N-nitrosamines in rubber vulcanizates. **Analytica Chimica Acta**, v. 557, p. 256-261, 2006.

KRUŽELÁK J., SÝKORA R., HUDEC I. Peroxide vulcanization of natural rubber. Part II: effects of peroxide and coagents. **Journal of Polymer Engineering**, v. 35, n. 1, p. 21-29, 2014.

KRUŽELÁK J., SÝKORA R., HUDEC I. Sulphur and peroxide vulcanization of rubber compounds – overview. **Chemical Papers**, v. 70, n. 12, p. 1533-1555, 2016.

KRUŽELÁK J., SÝKORA R., HUDEC I. Vulcanization of rubber compounds with peroxide curing systems. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 90, n.1, p.60-88, 2017.

LIU, X., ZHOU T., LIU Y., et al. Cross-linking process of cis-polybutadiene rubber with peroxides studied by two-dimensional infrared correlation spectroscopy: A detailed tracking. **RSC Advances**, v. 5, n. 14, p. 10231–10242, 2015.

MANSILLA M.A., GARRAZA A.L.R., SILVA L., et al. Evolution of the free volume and glass transition temperature with the degree of cure of polybutadiene rubbers. **Polymer Testing**, v. 32, n. 1, p. 686-690, 2013.

MARK, J. **The Science and technology of rubber**. Oxford: Elsevier, 2005.

MARZOCCA A.J., GARRAZA A.L.R., SORICHETTI P., et al. Cure kinetics and swelling behavior in polybutadiene rubber. **Polymer Testing**, v. 29, n. 1, p. 477-482, 2010.

NAEBPETCH, W., JUNHASAVASDIKUL B., SAETUNG A., et al. Influence of accelerator/sulphur and coagent/peroxide ratios in mixed vulcanization systems on cure characteristics, mechanical properties and heat aging resistance of vulcanized SBR. **Plastics, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering**, v. 45, n. 10, p. 436-444, 2016.

PAYAL R., FUJIMOTO K., JANG C., et al. Molecular mechanism of material deformation and failure in butadiene rubber: Insight from all-atom molecular dynamics simulation using a bond breaking potential model. **Polymer**, v. 170, n. 1, p. 113-119, 2019.

QIU Y., BEI E., et al. One representative water supply system in China with nitrosamine concern: Challenges and treatment strategies. **Journal of Environmental Sciences**, v. 88, p. 12-20, 2020.

SHERIDAN M.F. **The Vanderbilt Rubber Handbook**, 14 ed., Norwalk, R.T. Vanderbilt Company, 2010.

THOMAS, R., THRESHER A., et al. Utilization of parametric methods to improve percentile-based estimates for the carcinogenic potency of nitrosamines. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 121, 2021.

VIEIRA E. R., **Reticulação peróxica de compostos elastoméricos utilizados na indústria de pneus**. Orientador: Maria Madalena de Camargo Fortes. 2013. 103 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2013.

WRANA C., SCHAWWE J.E.K. Isothermal crystallization of cis-1,4-polybutadiene at low temperatures. **Thermochimica Acta**, v. 690, n. 1, p. 178669, 2020.