

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

CINÉTICA DE VULCANIZAÇÃO DE BORRACHA DE EPDM

Abel C. Gonzaga Neto, Ticiane S. Valera*.

*Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP),
São Paulo, SP*

**tsvalera@usp.br*

Resumo: Neste trabalho, o modelo matemático de Coran foi aplicado para investigar o comportamento da cinética de vulcanização da borracha de EPDM. Formulações com diferentes concentrações de aceleradores foram submetidas ao ensaio de reometria de disco oscilatório (ODR), segundo a norma ASTM D2084, nas temperaturas de 160°C, 170°C e 180°C. Os resultados indicaram que com o aumento da temperatura de ensaio há aumento na taxa de vulcanização. Variações na concentração de acelerador podem alterar a proporção de ativadores na formulação, o que, por sua vez, pode favorecer ou não as reações de vulcanização.

Palavras-chave: EPDM, Vulcanização, Elastômero, Cinética.

VULCANIZATION KINETICS FOR EPDM RUBBER

Abstract: In this study, the mathematical model of Coran was applied to investigate the behavior of the vulcanization kinetics of EPDM rubber. Formulations with different concentrations of accelerators were subjected to the oscillatory disk rheometry (ODR) test, according to ASTM D2084, at temperatures of 160 °C, 170 °C and 180 °C. The results indicated that increasing test temperature, there is an increase in vulcanization rate. Variations in accelerator concentration can alter the proportion of activators in the formulation, which in turn can or cannot favor vulcanization reactions.

Keywords: EPDM, Vulcanization, Elastomer, Kinetics of Chemical Reaction.

Introdução

O EPDM é um terpolímero cuja síntese envolve a união dos monômeros de etileno, propileno e algum dieno (diciclopentadieno (DCPD), norborneno etilideno (EBN) ou hexadieno(HD)). Quando vulcanizado esse elastômero sintético é capaz de trabalhar em temperaturas entre -20° e 140°C, proporcionar resistência a ozônio, intemperismo e radiação UV apesar de não resistir aos derivados de petróleo.^[1, 2] Esse conjunto de propriedades pode garantir sua aplicabilidade na indústria automotiva, aeroespacial e de construção civil, nas quais é bastante utilizado para confecção de mangueiras, perfis para vedações, fios e cabos. Para que o produto final tenha as propriedades requeridas pela sua aplicação, o controle da formulação é muito importante, especialmente, dos parâmetros que controlam a cinética de vulcanização.^[3]

O processo de reticulação utilizando enxofre (vulcanização) é o resultado da substituição do átomo de hidrogênio alílico por pontes de enxofre, o que geralmente ocorre na presença de ativadores (ZnO e ácido esteárico) e aceleradores (como, por exemplo, TMTD, MBTS, CBS etc.), como pode ser visto na Fig. 1. ^[4] Os aceleradores têm o papel de reagir com o enxofre para gerar polissulfetos monoméricos (agente de sulfurante ativo A) de estrutura Ac-S_x-Ac, onde Ac é um radical orgânico derivado do acelerador. Os polissulfetos monoméricos interagem com o EPDM para formar polissulfetos poliméricos (precursor da ligação cruzada B), por exemplo, EPDM-S_x-Ac. Por fim, os polissulfetos poliméricos reagem, para gerar ligações cruzadas, EPDM-S_x-EPDM.^[3]

Muitos modelos empíricos para a reação de vulcanização estão disponíveis na literatura^[5-7]. Este trabalho utilizou o modelo proposto por Coran^[8].

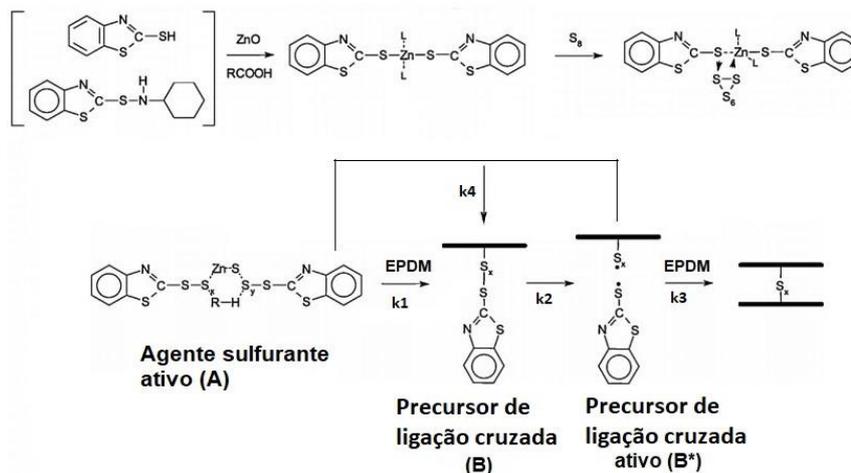


Figura 1 – Esquema de vulcanização com acelerador (CBS)^[3-5, 9]

Coran propôs um modelo que leva em consideração distintas etapas da vulcanização para as concentrações iniciais da reação, de acordo com o esquema apresentado abaixo^[8]:



No qual, B é o precursor de reticulação; B* é uma forma ativada de B; Vu é a ligação cruzada; α e β são parâmetros estequiométricos ajustáveis. Assim, para determinar as constantes do modelo de Coran, foram propostas as seguintes equações^[8]:

$$\ln \left(1 - \frac{M_h - M_l}{M_t - M_l} \right) = tk_2 \quad (3)$$

$$k_1 t_{dis} - \ln k_1 = k_2 t_{dis} - \ln k_2 \quad (4)$$

$$\frac{k_4}{k_3} = - \left(\frac{M_A U}{C_A} \right) \left(\frac{M_h - M_l}{M_t - M_l} \right) \ln \left(\frac{k_2 e^{k_1 t} - k_1 e^{k_2 t}}{k_2 - k_1} \right) \quad (5)$$

M_h é o torque máximo, M_l é o torque mínimo e M_t é o torque em um determinado tempo t , enquanto t_{dis} é o tempo requerido para a reação de reticulação tornar-se uma reação de primeira ordem. C_A é a concentração de aceleradores, U é o número de mols de ligações duplas por 100g de borracha, e M_A é a massa molar do acelerador^[8].

Experimental

Neste trabalho foi utilizado o EPDM VistalonTM 6602 de viscosidade Mooney (MI 1+4 a 125°C) = 60, com 5,2% em massa de dieno (ENB), fornecido pela empresa ExxonMobil. O elastômero foi processado em misturador aberto de cilindros, Mecanoplast, modelo C400, pré-aquecido a 60°C. O acelerador utilizado foi N-ciclohexil,2-benzotiazol sulfenamida (CBS), e as formulações estudadas estão descritas na Tabela 1.

Todas as formulações foram submetidas ao ensaio de reometria de disco oscilatório (ODR), segundo a norma ASTM D2084, nas temperaturas de 160°C, 170°C, 180°C.

Tabela 1 – Formulações da borracha de EPDM

Componentes	Formulações		
	A (phr)	B (phr)	C (phr)
EPDM Vistalon TM 3702	100	100	100
Enxofre	2	2	2
Óxido de Zinco	5	5	5
Ácido Esteárico	2	2	2
Óleo antioxidante	2	2	2
CBS	0,5	1	1,5

Resultados

A Figura 2 mostra a curva de torque em função do tempo, para as formulações denominadas A, B e C. A Figura 3 mostra curvas de $\ln [1-(M_h-M_i)/(M_t-M_i)]$ em função do tempo e dos valores das constantes cinéticas em função da temperatura: a) $\ln [1-(M_h-M_i)/(M_t-M_i)]$ em função do tempo; b) k_1 em função da temperatura; c) k_2 em função da temperatura; e d) k_4 / k_3 em função da temperatura. Na Figura 2 observa-se uma tendência de atraso no processo de vulcanização com o decréscimo da temperatura do ensaio e com a diminuição da quantidade de CBS na formulação.

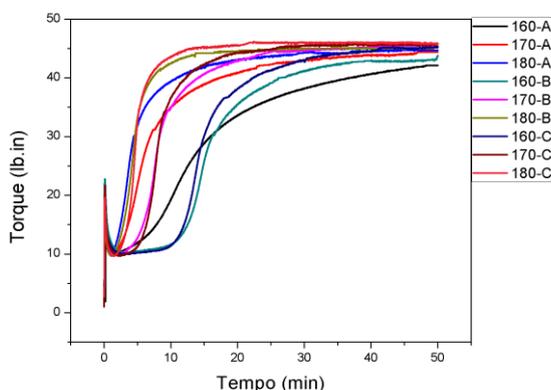


Figura 2 – Curva do ensaio de ODR das formulações A, B e C nas temperaturas de 160°C, 170°C e 180°C.

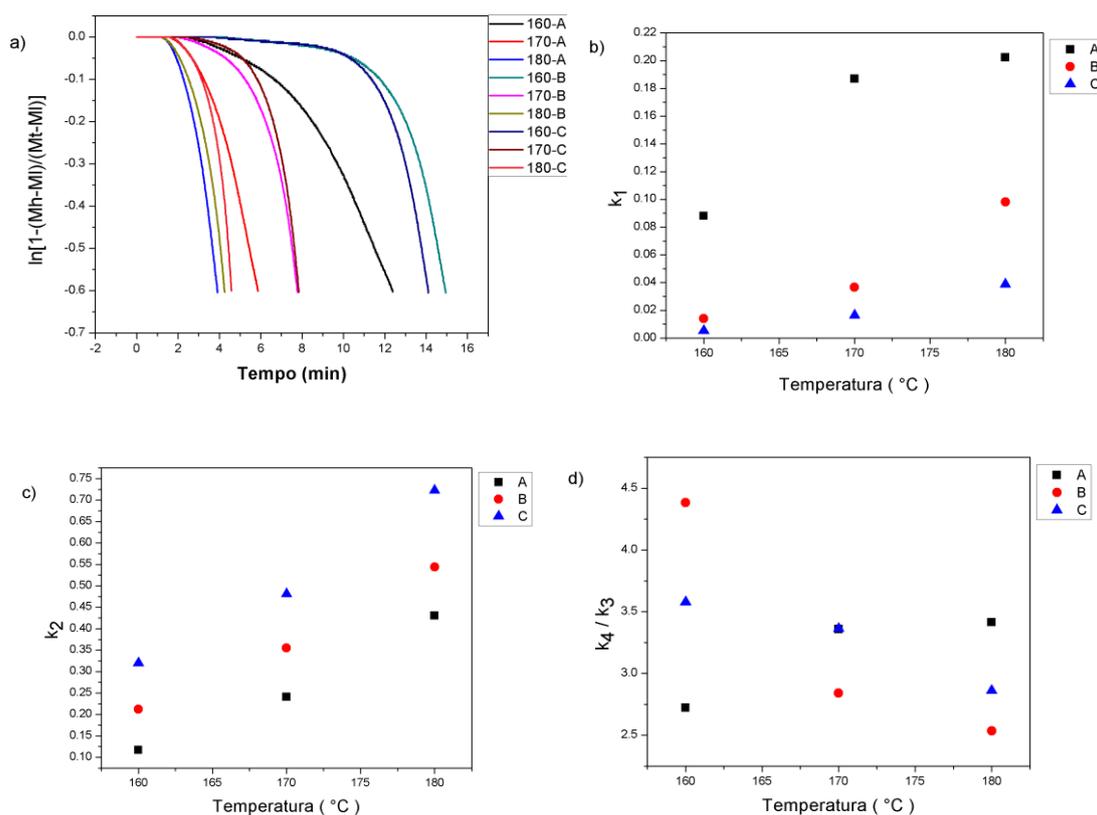


Figura 3 - a) Curvas de $\ln[1-(M_h-M_i)/(M_t-M_i)]$ em função do tempo das formulações A, B e C para as temperaturas de 160°C, 170°C e 180°C. **b)** Valores da constante cinética k_1 em função da temperatura, para as 3 formulações. **c)** Valores da constante cinética k_2 em função da temperatura, para as 3 formulações. **d)** Razão entre as constantes cinética k_4 e k_3 em função da temperatura, para as 3 formulações.

As curvas de $\ln[1-(M_h-M_l)/(M_t-M_l)]$ em função do tempo (Fig. 3 a)) foram obtidas por meio da equação 3. Segundo Coran^[8], as constantes k_2 são obtidas a partir dos coeficientes angulares das retas, posteriores ao período de indução, (Tabela 2 e Fig. 3 c)). Esta constante caracteriza a conversão das espécies precursoras de ligação cruzada (B) em precursoras de ligação cruzada ativas (B*), como mostrado na Fig. 1.^[9] Os resultados mostrados na Fig. 3 c) e na Tabela 2 indicam que os valores de k_2 tendem a aumentar em função do aumento da concentração de acelerador e do aumento da temperatura do ensaio. A Fig. 4 a) apresenta as possíveis rotas de reação para a formação de precursor de ligação cruzada ativo (B*). Nota-se que, a presença do íon Zn^{++} ligado ao precursor de ligação cruzada (B₂) dificulta o processo de dissociação do fragmento de acelerador (A_f) para a formação do precursor de ligação cruzada ativo (B*). Logo, o aumento da proporção de óxido de zinco/acelerador (e portanto Zn^{++} / acelerador) induz a diminuição de k_2 .^[8]

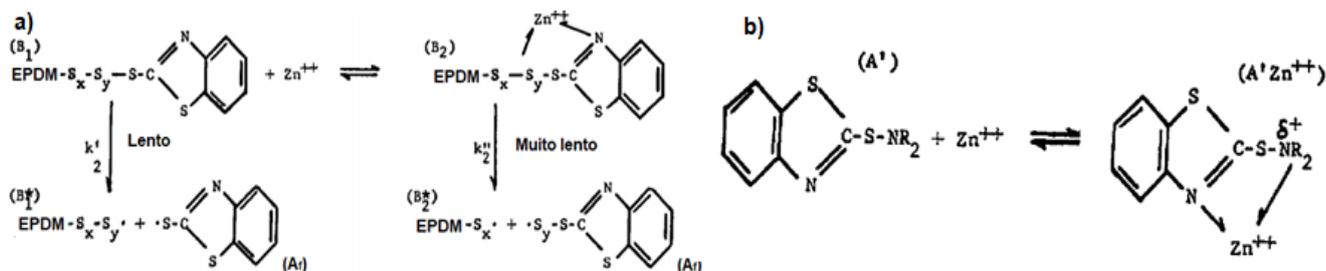


Figura 4 – a) Rota de reação intermediária entre o precursor de ligação cruzada (B) e zinco disperso (Zn^{++}), para a formação de precursor de ligação cruzada ativa (B*)^[8]. b) Reação entre o acelerador (A') e zinco disperso (Zn^{++}) formando um intermediário de agente sulfurante ativo (A'Zn⁺⁺)^[8].

Utilizando a Eq. 4 obteve-se os valores das constantes k_1 , apresentadas na Tabela 2. Esta constante tem relação direta com o tempo necessário para a reação de reticulação tornar-se uma reação de primeira ordem. Nota-se, no entanto, maiores valores de k_1 para menores concentrações de aceleradores. Isso se explica pela maior proporção de óxido de zinco/acelerador nas formulações com menor quantidade de acelerador. A Fig. 4 b) mostra a reação entre o acelerador (A') e íon de zinco (Zn^{++}) formando um intermediário de agente sulfurante ativo (A'Zn⁺⁺), que é uma forma mais reativa do que o acelerador (A'). Segundo Coran, alguns fragmentos de acelerador (A_f), como por exemplo o CBS liberado na formação de B, podem suprimir a concentração de A'Zn⁺⁺. Assim, em média, ao longo do tempo, a concentração [A'Zn⁺⁺] será proporcional à [Zn⁺⁺] e não ao do produto [Zn⁺⁺] [A']. Como os fragmentos e intermediários são mais reativos do que o acelerador, é provável que o acelerador livre reaja para formar o agente sulfurante ativo (A), mas mais lentamente do que o intermediário A'Zn⁺⁺. Deste modo, como a formação dos intermediários controla a taxa para a formação de precursor de ligação cruzada (B), o aumento da proporção de óxido de zinco/acelerador (e, portanto, Zn^{++} / acelerador) induz o aumento de k_1 .^[8]

Por fim, as constantes k_3 e k_4 , não são matematicamente encontradas de forma isolada, entretanto, por meio da Eq. 5 é possível estabelecer a razão entre as duas (ver Tabela 2). Esta razão estabelece a competição entre dois processos: o processo de reação entre o precursor de ligação cruzada ativo (B*) e o EPDM, que resulta na formação de ligações cruzadas, k_3 ; e a reação entre o agente sulfurante ativo (A) e o precursor de ligação cruzada ativo (B*), que resulta no precursor de ligação cruzada (B), k_4 .^[9] As curvas mostradas na Fig. 3 d) indicam que há uma tendência desta razão diminuir em função do aumento da temperatura, para as formulações B e C, e em aumentar em função do aumento da temperatura, para a formulação A. Segundo Coran, deveria existir maior facilidade dos precursores de ligação cruzada ativo (B*) se ligarem ao agente sulfurante ativo (A) em formulações com maiores proporções de óxido de zinco. Uma vez que o elétron desemparelhado em B*, na presença de Zn^{++} , está mais próximo à estrutura do polímero (ver Fig. 4 a)), seu ataque a outra cadeia polimérica seria mais difícil de ocorrer do que o ataque ao agente sulfurante ativo (A).^[8]

Tabela 2 – Constantes da cinética de vulcanização para as formulações A, B e C.

Formulação	Temperatura	k1	k2	k4/k3*
A	160°C	0.087997	0.116824	2.722273
	170°C	0.186977	0.240829	3.357768
	180°C	0.202286	0.430375	3.414051
B	160°C	0.013972	0.211905	4.382994
	170°C	0.036647	0.355405	2.83955
	180°C	0.098212	0.544025	2.535777
C	160°C	0.005215	0.319625	3.577858
	170°C	0.016407	0.48115	3.363189
	180°C	0.038829	0.722846	2.86074

*Os valores de k_4 / k_3 apresentados são as médias dos valores obtidos pela Eq. 5, usando os valores do ensaio de ODR, no qual t corresponde aos valores de $(M_t - M_i) / (M_h - M_i)$ de 0,01 até 0,1.

Conclusões

O emprego do modelo matemático de Coran possibilitou a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de vulcanização. Foram obtidas informações sobre diferentes etapas da reação. Os resultados indicaram que com o aumento da temperatura de ensaio há aumento na taxa de vulcanização. Variações na concentração de acelerador podem alterar a proporção de ativadores na formulação, o que, por sua vez, pode favorecer ou não as reações de vulcanização. Em geral, o aumento da proporção de acelerador / ZnO diminui os valores de k_1 e da razão k_4 / k_3 , enquanto os valores de k_2 aumentam.

Agradecimentos

A ExxonMobil, CAPES e ao PMT/EPUSP.

Referências

1. E. K. Allen; E. D. Easterbook in *Rubber technology*, M. Morton, Ed.: Springer Netherlands, 2010, Vol 3, 260-283.
2. J. E. Mark, B. Erman, M. Roland, *The science and technology of rubber 4th edition*. Elsevier, 2013
3. A. Y. Coran, *Science and Technology of Rubber 2nd edition*, J. E. Mark, B. Erman, M. Roland Ed.; Academic Press, 1994, 339-385.
4. M. Van Duin. *KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe*. 2002, 55, 150–154.
5. A. Allahbakhsh et al. *Thermochimica Acta*, 2013, 563, 22–32.
6. M. R. Kamal; S. Sourour. *Polymer Engineering & Science*, 1973, 13, 59–64.
7. A. I. Isayev; J. S. Deng. *Rubber Chemistry and Technology*, 1988, 61, 340–361.
8. A. Y. Coran; *Rubber Chemistry and Technology*. 1965, 38, 1-14.
9. A. S. Sirqueira; B. G. Soares. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2007, 292, 62–69.