

MpoBel37-002

Estudo da cinética de vulcanização de compostos de borracha natural com sistema binário de aceleração

Ruiz, A.C.(1); Freitas, F.L.S.(1); Neto, A.C.G.(1); Toffoli, S.M.(1); Valera, T.S.(1);
(1) Poli-USP;

As reações de reticulação que ocorrem nos compostos de borracha natural durante a vulcanização apresentam mecanismos complexos, o que muitas vezes dificulta o entendimento das etapas envolvidas. Os mecanismos de reticulação com enxofre, de modo geral, apresentam três principais etapas ao longo do tempo de reação para uma temperatura constante. Primeiramente, ocorre a etapa de indução, que consiste no tempo em que ocorre a maioria das reações envolvendo aceleradores. Na etapa seguinte se inicia a etapa de reticulação, formando as ligações cruzadas entre as moléculas de borracha. Por fim, no final da etapa de reticulação, pode ocorrer um processo de reversão no qual são formadas ligações cruzadas instáveis, ocasionando muitas vezes a degradação do material. Compreender as etapas de vulcanização, assim como os tipos de ligações formadas e a densidade das ligações cruzadas é fundamental para estimar as propriedades finais de um produto, sobretudo as propriedades mecânicas. Isayev e Sun explicam que em cada etapa de vulcanização a velocidade das reações podem ser influenciadas pela temperatura e formação de ligações estáveis e instáveis. Deste modo, a proposta deste trabalho de pesquisa foi estudar os efeitos cinéticos de compostos de borracha natural com diferentes quantidades de aceleradores binários dissulfeto de dibenzotiazol-2-il (MBTS) e tetra benzil-dissulfeto tiuram (TBzTD) formulados a partir de um planejamento de experimentos. Para tanto, foram analisados os parâmetros de vulcanização por reometria de disco oscilatório (ODR), assim como as constantes cinéticas e a reversão dos compostos obtidos a partir da aplicação dos modelos cinéticos propostos por Isayev e Sun, com o auxílio do software Origin. Os resultados indicaram que os compostos de borracha natural formulados com maiores teores de aceleradores binários (MBTS e TBzTD) apresentaram menor tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), maior torque máximo e maior densidade de ligações cruzadas. O composto formulado apenas com um acelerador (MBTS) mostrou maior tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) e menor densidade de ligações cruzadas comparadas com os demais compostos. A partir dos dados analisados foi possível constatar que o aumento da velocidade das reações e a redução do tempo ótimo de vulcanização pelo emprego do TBzTD é atribuído ao acelerador ser doador de enxofre, possibilitando a formação de mais complexos ativos com a borracha. Os resultados mostraram ainda que o modelo de Sun e Isayev apresentou um bom ajuste para quase todas as amostras, com $R^2 > 0,9$ para 32 das 33 amostras analisadas. Os valores das constantes corroboraram o que foi visto nos ensaios reométricos, com constante cinética da etapa de reversão em geral mais alta para as amostras ensaiadas a 160°C , devida à maior reversão a essa temperatura. Observou-se também maiores valores de constante cinética para a formação de ligações estáveis nas amostras ensaiadas nas mais altas temperaturas.