

Otimização da Resistência a Reversão sem o Sacrifício das Características de Desempenho dos Compostos

Autores: R. N. Datta e W. F. Helt†
 Tradução Livre: Marcelo Eduardo da Silva (Flexsys Brasil)

1. Resumo

A reversão tem sido e continua sendo uma das principais preocupações da indústria da borracha. Isto é particularmente verdadeiro hoje em dia, pois as indústrias tem buscado reduzir custos de fabricação pelo aumento da produtividade através da exposição dos compostos à temperaturas elevadas durante o processamento e a vulcanização. Mesmo durante a vida útil do artefato, temperaturas de serviço mais altas tem-se percebido. Tradicionalmente, a resistência à reversão dos compostos de borracha tem sido obtida pelo controle da quantidade de enxofre contidas nas ligações de reticulação, através do uso de sistemas de cura com doadores de enxofre. Esta melhora na resistência a reversão, entretanto, é obtida as custas de propriedades dinâmicas e de flexão, tais como rasgamento, fadiga e histerese.

Nos últimos anos, dois novos produtos químicos para borracha, Perkalink® 900 (1,3-Bis (Citraconimidometil) Benzeno) e Duralink® HTS (Hexametileno-1,6-bis (Tiosulfato) de Sódio Dihidratado), foram introduzidos pela Flexsys na indústria da borracha, permitindo melhorar a resistência à reversão sem prejudicar as características de desempenho dos artefatos.

Este trabalho baseia-se nessas duas maneiras diferentes de resolver o problema da reversão e oferecer uma revisão comparativa das características e benefícios quando comparadas as soluções utilizadas antes destes novos materiais.

2. Introdução

Reversão é a degradação térmica das ligações polisulfídicas, causando a redução da densidade de reticulação, a mudança na distribuição dos tipos de ligações e a modificação na estrutura da cadeia principal. Estes fatos levam ao declínio nas propriedades físicas do composto, tais como, tensão de ruptura, módulo, alongamento e nas características de desempenho, como, rasgamento, fadiga e histerese. Estas mudanças nas propriedades dos compostos são traduzidas pela redução do desempenho do artefato, seja ele um pneu, um coxim, ou qualquer outro artefato submetido à fadiga e

portanto, uma menor vida útil. A reversão dos compostos de borracha vulcanizados com enxofre ocorre quando os artefatos são sobre-curados durante a sua fabricação ou expostos à condições de envelhecimento térmico aeróbico durante a sua vida em serviço.

Durante anos a indústria tem se direcionado para o uso de altos níveis de aceleradores e baixos níveis de enxofre (ou mesmo o uso de doadores de enxofre) para conseguir um uso mais eficiente do enxofre disponível para formar as ligações de reticulação, obtendo-se assim, redes com poucos átomos de enxofre, e, portanto, gerando ligações mais estáveis termicamente. Como demonstrado na tabela1, na qual comparamos um sistema de cura Semi-Eficiente (SEV) com um sistema Convencional (CV) de cura, uma série de comprometimentos são criados, os quais devem ser considerados quando do desenvolvimento de uma nova formulação, quando se utiliza os sistemas SEV como método de reduzir os efeitos da reversão.

Tabela 1: Comparação entre os sistemas SEV e CV

Propriedades	SEV	CV
Módulo	=	+/=
Tensão de ruptura	=	=
Alongamento	-	+
Resistência ao rasgamento	-	+
Flexão	-	+
Histerese	-	+
Estabilidade térmica	+	-
Estabilidade oxidativa	+	-
Desenvolvimento de calor (Heat Build Up)	+	-

+ significa melhor; - significa pior; = significa igual

Em 1995 a Flexsys introduziu no mercado dois novos produtos químicos para a borracha, o Perkalink® 900 e o Duralink® HTS, os quais oferecem duas maneiras diferentes de melhorar a resistência ao envelhecimento térmico em

compostos vulcanizados com enxofre quando comparados a tecnologia até então existente. Cada um funciona de forma única e por mecanismos de ação diferentes um do outro, com diferentes níveis de desempenho. A comparação entre o Duralink® HTS e o Perkalink® 900 nos sistemas de cura CV e SEV ilustrará os potenciais benefícios do uso dessas alternativas para lidar com o problema da reversão.

1. Resultados e Discussões

Sistema de cura semi-eficiente

Como já comentado, quando uma borracha vulcanizada com enxofre é sobre-curada ou exposta a temperaturas elevadas, tanto durante o processamento, como em sua utilização, a degradação térmica da estrutura das ligações formadas irá ocorrer, de forma que tanto o comprimento das ligações como a natureza das ligações irão mudar drasticamente. Como seria esperado, essa mudança na estrutura do artefato será traduzida pela redução nas propriedades físicas e características de desempenho. Um exemplo deste efeito está representado na tabela 2, onde, mesmo o sistema SEV, o qual foi desenvolvido para melhorar a estabilidade térmica, exibe uma mudança significativa das propriedades.

Tabela 2: Efeito da Reversão nas propriedades físicas e características de desempenho de um sistema de cura SEV

Reversão no Reômetro à 150°C % de reversão em 01 hora	9
Módulo à 300 %, MPa	
t90 @ 150°C	15,5
60' @ 150°C	13,5
Res. à Fadiga, kCiclos para falhar (100% alongado)	
t90 @ 150°C	130
60' @ 150°C	90
Heat build up @ 100°C em 01 hora (delta T, °C)	
t90 @ 150°C	27
60' @ 150°C	37
Tempo de estouro, minutos @ 100°C	
t90 @ 150°C	14
60' @ 150°C	10
Densidade de reticulação, (2Mc, chem)-1 x 105 gmol/g RHC	
t90 @ 150°C	5,11
60' @ 150°C	4,8

Formulação (phr): SMR CV, 100; N-330, 50; Óxido de zinco, 5; Ácido esteárico, 2; Óleo aromático, 3; PPD, 2; CBS, 1,4; Enxofre 1,4.

Perkalink® 900

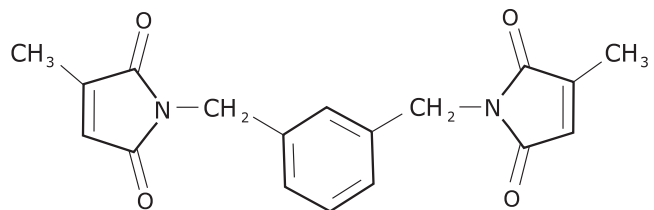


Figura 1. Estrutura Química do Perkalink® 900

Em nossos laboratórios temos provado que Perkalink® 900, figura 1, é o único produto químico que compensa a perda de ligações polisulfídicas através da reação com as estruturas diênicas e triênicas conjugados formada ao longo da cadeia principal como resultado da reversão. A formação das ligações de Perkalink® 900 ocorre via reação de adição de Diels-Alder, figura 2. Essas ligações são do tipo carbono-carbono termicamente mais estáveis.

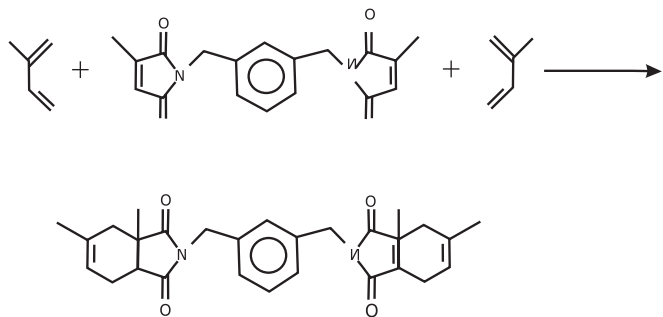


Figura 2: Reação de Diels Alder

Esta reação de compensação, portanto, favorece a manutenção da densidade de reticulação e, conseqüentemente, a manutenção das propriedades físicas, bem como, a resistência a degradação térmica e cria novos tipos de ligações mais estáveis termicamente e flexíveis, as quais são menos susceptíveis a mudanças. Além deste efeito de compensação, o decréscimo da concentração das unidades de diênos e triênos conjugados irá favorecer algumas propriedades dos vulcanizados como a resiliência, tensão de ruptura, fadiga e a resistência ao envelhecimento térmico e oxidativo.

Um dos aspectos mais novos do Perkalink® 900 é o fato de ser um dos poucos produtos químicos para borracha que podem ser adicionados a formulação sem afetar as características de processamento da borracha, uma vez que não participa diretamente da reação de vulcanização, mas somente se torna funcional quando o sistema demonstra sinais de reversão. A estabilidade térmica das ligações formadas pelo Perkalink® 900 durante a reversão oferece melhorias significativas nas propriedades físicas e nas características de desempenho, tais como, o baixo desenvolvimento de calor (heat build up) e maior resistência ao tempo de estouro (blow out time), conforme demonstrado na tabela 3.

Tabela 3: Efeito do Perkalink® 900 (1,0 phr) nas propriedades físicas e de desempenho de um sistema de cura convencional

Reversão no Reômetro à 150°C % de reversão em 01 hora	6
Módulo à 300 %, MPa	
t90 @ 150°C	15,2
60' @ 150°C	14,6
Res. à Fadiga, kCiclos para falhar (100% alongado)	
t90 @ 150°C	160
60' @ 150°C	150
Heat build up @ 100°C em 01 hora (delta T, °C)	
t90 @ 150°C	30
60' @ 150°C	26
Tempo de estouro, minutos @ 100°C	
t90 @ 150°C	12
60' @ 150°C	42
Densidade de reticulação, (2Mc, chem)-1 x 105 g/mol/g RHC	
t90 @ 150°C	5,21
60' @ 150°C	5,12
Formulação (phr): SMR CV, 100; N-330, 50; Óxido de zinco, 5; Ácido esteárico, 2; Óleo aromático, 3; 6PPD, 2; CBS, 0,6; Enxofre 2,5 e Perkalink® 900, 1,0.	

Comparando do sistema de cura SEV (tabela 2) e o sistema de cura convencional com Perkalink® 900 (tabela 3), fica claro que a incorporação do Perkalink® 900 no sistema de cura convencional mantém as características do sistema CV, com as melhorias na estabilidade térmica e histerese oferecidas pelo Perkalink® 900. Os níveis de dosagem de Perkalink® 900 recomendadas depende do grau de reversão esperado, ou seja, dos níveis de enxofre e acelerador empregados. Uma rede contendo alta proporção de ligações polisulfídicas, usualmente obtida quando se utiliza um sistema de cura CV (convencional) é mais propenso a reversão do que um sistema de cura eficiente (EV). Polímeros mais resistentes à reversão, como o SBR, irão requerer menores níveis de Perkalink® 900. Os níveis de dosagem recomendados como uma referência estão listados na tabela 4.

Tabela 4: Dosagens recomendadas

Polímeros	Sistema de Cura	Perkalink® 900
NR, IR e misturas com 50% de SBR, BR	EV	0,25
	SEV	0,50
	CV	0,75
	Alto enxofre	1,00
SBR, BR, NBR e misturas	SEV	0,25
	CV	0,50

Duralink® HTS

O sal di-sódico de hexametileno 1,6 bis (tiosulfato) dihidratado é o produto da reação do 1,6 hexametileno dicloreto e do tiosulfato de sódio. O Duralink® HTS durante a vulcanização forma ligações híbridas próximas as ligações dominantes de enxofre. As ligações híbridas são resultado dos grupos hexametileno inseridos na reticulação normal de enxofre (Figura 3). Estas ligações híbridas são mais termicamente estáveis e oferecem uma boa flexibilidade dinâmica, com isto, de uma forma geral, um composto contendo o sal di-sódico de hexametileno 1,6 bis (tiosulfato) dihidratado pode ser vulcanizado em temperaturas mais elevadas. A adição do Duralink® HTS à um sistema de cura existente irá melhorar a resistência a reversão e aprimorar as propriedades dos compostos, entretanto, o máximo desempenho será obtido pela otimização das relações entre enxofre /acelerador/Duralink® HTS. Um exemplo dos benefícios oferecidos pelo Duralink® HTS pode ser observado na tabela 5.

Figura 2: Mecanismo de formação de ligações híbridas do Duralink® 900

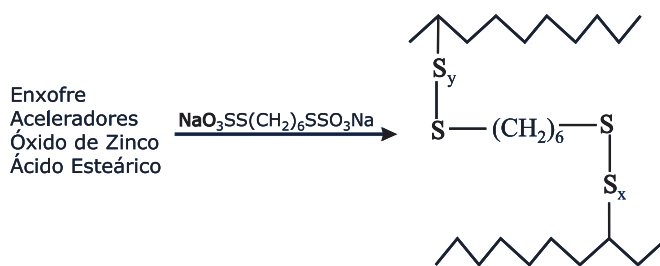


Tabela 5: Resistência a reversão com Duralink® HTS

	Controle	+ D-HTS	D-HTS otimizado
Enxofre	2,5	2,5	1,5
TBBS	0,6	0,4	1,1
Duralink® HTS		2,0	1,5
Reversão no Reômetro à 181°C % de reversão em 01 h.	35	23	15
Módulo à 300 %, MPa			
t90 @ 144°C	14,5	15,2	17,4
10 x t90 @ 144°C	11,3	14,8	19,5
t90 @ 181°C	10,1	13,3	14,8
Res. à Fadiga, kCiclos para falhar (100% alongado)			
Original	189	251	136
Envelhecido por 48 @ 100°C	37	51	34
Heat build up ?T @100°C			
t90 + 5' @ 144°C	20	24	16
Tempo de estouro,min. @ 100°			
t90 + 5' @ 144°C	17	17	30
Formulação (phr): SMR CV, 100; N-330, 50; Óxido de zinco, 5; Ácido esteárico, 2; Óleo aromático, 5; 6PPD, 2.			

1 à 3 phr de Duralink® HTS pode ser adicionado as formulações existentes para melhorar a resistência a reversão e outras propriedades físicas, entretanto, o desempenho pode ser melhorado pela otimização de todo o sistema de vulcanização. Sugestões de sistemas de partidas em função da propriedade desejada a ser melhorada podem ser vistos na tabela 6.

Tabela 6: Guia de sugestão de teores de Duralink® HTS

	Cura prolongada	Cura em altas	Baixo BHB	Propriedades Gerais
Enxofre	2,2	1,0	1,3	1,1
Acelerador	1,6	2,3	1,1	1,0
Ácido Esteárico	2,7	0,7	2,4	1,6
Duralink® HTS	1,8	1,6	3,0	2,8

Combinações entre Duralink® HTS e Perkalink® 900

Como vimos, ficou evidenciado que o Duralink® HTS e o Perkalink® 900 melhoram a resistência a reversão, mas agem de modos diferentes e possuem níveis diferentes de desempenho. Duralink® HTS, como foi mencionado, reage durante a vulcanização e o Perkalink® 900 inicia sua função somente quando sinais de reversão se iniciam. Logo, a combinação dos dois produtos pode oferecer resultados interessantes, neste sentido, foi realizado o estudo a seguir.

A composição das misturas são apresentadas na tabela 7.

Tabela 7: Composição dos compostos

Misturas	1	2	3	4
Enxofre	2,4	2,4	2,4	2,4
TBBS	0,6	0,6	0,6	0,6
Perkalink® 900	-	1,0	-	1,0
Duralink® HTS	-	-	2,0	1,0

Formulação (phr): SMR 10, 100; N-375, 52; Óxido de zinco, 3,5; Ácido esteárico, 2; Óleo aromático, 4,5; TMQ, 1,5; 6PPD, 1; Cera, 1; CTP, 0,35

A figura 3 mostra as curvas reológicas obtidas no reômetro MDR 2000 à 150°C. Como esperado, o Perkalink® 900 não tem influência nas características de processamento, por outro lado, o Duralink® HTS influencia na taxa de cura e a segurança de processamento é afetada. Este fato pode ser superado através da otimização de todo o sistema de cura. Entretanto, a combinação do Duralink® HTS e do Perkalink® 900 mostra ser a melhor alternativa na redução dos efeitos da reversão (curva 4).

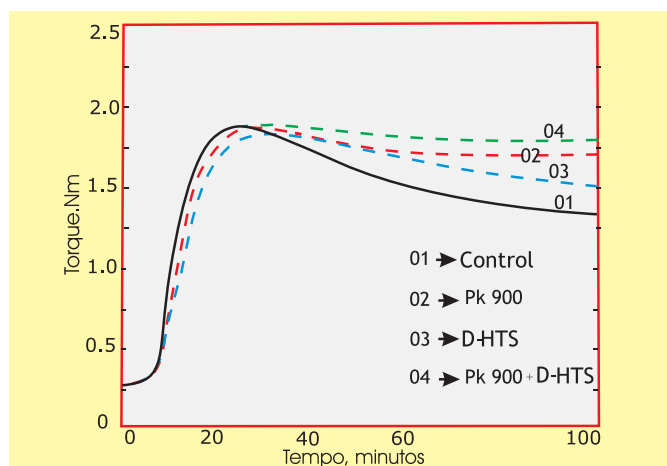


Figura 3: Características de cura @ 150°C

Nos dados da tabela 8 fica claro que a presença do Perkalink® 900 em uma formulação, oferece um desempenho superior na resistência ao estouro (trabalho dinâmico) e reduz o desenvolvimento de calor, bem como a resistência a reversão em curas prolongadas. Por outro lado, a combinação com Duralink® HTS melhora a resistência a fadiga, com um bom nível de resistência a reversão. A combinação desses dois materiais oferece uma melhora sinérgica em todas as propriedades medidas.

Resumidamente na tabela 9, temos a comparação do

Tabela 8: Resistência a reversão através do uso do Duralink® HTS, Perkalink® 900 e sua combinação

	1	2 (Pk 900)	3 (D-HTS)	4 (PK 900 + D-HTS)
Reversão no Reômetro à 150°C				
% de reversão em 100 min.	33	10	20	5
Módulo à 300 %, MPa				
t95 @ 150°C	15,4	15,3	15,4	15,4
45' @ 150°C	12,4	14,5	13,7	16,1
100' @ 150°C	11,7	14,6	11,4	16,2
Res. à Fadiga, kCiclos para falhar (100% alongado)				
t95 @ 150°C	110	125	130	110
45' @ 150°C	90	90	110	110
100' @ 150°C	90	80	95	105
Heat build up ?T @ 100°C em 2h.				
t95 + 10' @ 150°C	B0*	33	52	26
55' @ 150°C	B0*	30	60	27
110' @ 150°C	B0*	26	66	25
Tempo de estouro, minutos @ 100°C				
t95 + 10' @ 150°C	14	60	18	66
55' @ 150°C	11	>120	15	>120
110' @ 150°C	8	>120	16	>120

* estourou

Matéria Técnica

desempenho relativo que pode ser esperado quando utilizado tanto o Duralink® HTS, como o Perkalink® 900 em sistemas convencionais de cura e sistemas semi-eficiente de cura.

Tabela 9: Características de desempenho do Duralink® HTS e do Perkalink® 900

Sistemas de Cura	SEV	CV	CV + Duralink® HTS	CV + Perkalink® 900
Propriedades de processamento				
Segurança de processamento (ts2)	+	100	-	=
Tempo ótimo de cura (t90)	+	100	-	=
Resistência a reversão				
Cura prolongada	+	100	-	=
Alta temperatura	+	100	+	++
Propriedades físicas				
Módulo	=	100	-/=	=
Tensão de Ruptura	-/=	100	=/+	=/+
Alongamento	-/=	100	=/+	=
Caract. de desempenho				
Heat build up	+	100	=/+	++
Resist. ao estouro	+	100	+	+++
Resistência a fadiga	-	100	+	=
Resistência ao rasgo	-	100	+	=
Estabilidade térmica	+	100	+	++

Como indicado na comparação de desempenho relativo, apresentada acima, o Duralink® HTS e o Perkalink® 900 oferece aos compostos de borracha dois caminhos novos e mais avançados para melhorar a resistência a reversão, além do já tradicional sistema semi-eficiente de cura, com a vantagem adicionada de melhorar as propriedades de desempenho.

Duralink® HTS é o sistema a ser escolhido se uma boa resistência a reversão, resistência ao rasgamento ou resistência a fadiga são requeridas para o desempenho do produto.

Especificamente em pneus, as aplicações seriam:

- Compostos de revestimento (Skim compound)
 - onde resistência a reversão e adesão são características importantes.
- Lateral do pneus (Sidewall compound)
 - onde resistência a reversão e manutenção das propriedades de fadiga por flexão são características críticas.

Perkalink® 900 deve ser utilizado onde uma excelente resistência a reversão, combinada com uma baixa geração de calor e alta resistência ao estouro, para garantir uma longa durabilidade do artefato, se fazem necessárias.

Em pneus especificamente os usos podem incluir:

- Compostos para rodagem (Tread compound)
 - onde uma baixa histerese, desgaste e tração são importantes
- Compostos para Carcaça
 - melhora da adesão e durabilidade
- Compostos para Lonas
 - onde baixo desenvolvimento de calor e resistência ao estouro são requeridos
- Composto do Talão
 - para manter a firmeza e flexibilidade durante o seu uso.

Referências bibliográficas

1. T.D. Skinner e A.A. Watson, Rubber Age, 99, 76, 1967
2. A. H. Hogt, A. G. Talma, R. F. de Block and R. N. Datta, US Pat. 5, 426, 155, 1995
3. R. N. Datta e M. S. Ivany, Rubber World, 212, 24, 1995
4. D. G. Lloyd, European Rubber Jornal, 27, 1988
5. A. G. Talma, R. N. Datta, A. H. M. Schotman e W. H. Helt, apresentação da Rubber Division ACS, Cleveland, 17-20 Outubro de 1995.