

EFEITO DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA BORRACHA DE CLOROPRENO IRRADIADA COM MICRO-ONDAS

S. R. Scagliusi, S. G. de Araújo, L. Landini, D.F. Parra A, B. Lugão
Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN-CNEN/SP – Av. Lineu Prestes 2.242 -
05508-900 – Cid. Universitária, São Paulo/SP - scagliusi@usp.br

RESUMO

Este trabalho descreve um estudo sobre o efeito do envelhecimento térmico em composição de borracha de Cloropreno irradiada com micro-ondas. O desempenho dos artefatos de borracha é principalmente importante no que se refere ao custo e qualidade, tornando o material atrativo para produtos expostos a condições climáticas mais exigentes. Neste trabalho foi estudado o envelhecimento acelerado em uma composição de Cloropreno vulcanizado depois submetido ao processo físico de microondas, as amostras foram irradiadas em um equipamento gerador de micro-ondas com 2,450MHz (frequência) e 1,000W (potência) e variando-se o tempo de exposição. As caracterizações das amostras envelhecidas (norma ASTM) foram avaliadas antes e após as irradiações.

Palavras-chave: Cloropreno, envelhecimento, micro-ondas, caracterização.

INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades mecânicas em composições de borracha é uma das mais importantes quando são consideradas determinadas aplicações. Devido ao fato de que, para qualquer condição real de trabalho, as propriedades de resistência à tração, módulo, alongamento na ruptura e dureza se fazem necessárias para uma boa composição de material polimérico ^[1]. As propriedades físicas e mecânicas de elastômeros são alteradas pelo envelhecimento, o que pode causar mudanças na estrutura ou na morfologia destes materiais. Em muitos casos também a longevidade dos constituintes elastoméricos tem importância crítica. O

grau de envelhecimento depende de muitos fatores incluindo tipo de polímero, formulação, geometria do produto em teste, e condições ambientais [2].

O envelhecimento de compostos de borracha é um processo químico que ocorre sob influência do calor, oxigênio, luz, ozônio, tensão mecânica, etc, e resulta em modificações das propriedades químicas e físicas, que são dependentes do tempo. Devido a sua importância prática, e também por ser facilmente controlado em condições de laboratório, o envelhecimento causado por ação do calor é o mais estudado [3].

O teste de envelhecimento térmico, ou seja, a resistência ao calor de um elastômero, geralmente é definida como a capacidade de resistir à ação da temperatura durante um determinado tempo e a retenção das propriedades físicas originais. Esta resistência depende basicamente do tipo de polímero utilizado, mas essa faixa pode ser grandemente melhorada através da aditivação, da blenda e do sistema de cura usado [4].

Esse estudo tem sido feito com relação a várias borrachas, porém com menor ênfase no caso da borracha de Cloropreno [5]. Ele é um elastômero bastante versátil, pois possui características especiais (maior proteção isotérmica, boa elasticidade, maior leveza, facilidade para vestir, possibilita a transpiração) e técnicas (boa resistência a óleo, solventes, intempéries, calor, oxigênio, ozônio e luz solar, temperaturas elevadas e chama – porque possui cloro em sua cadeia molecular; alta resistência à tração e à abrasão, e alta resiliência, similar à borracha natural), podendo ser usado como único elastômero, ou com outros como SBR, NR, NBR (com EPDM e butílica é altamente incompatível), que o tornam adequado para muitas aplicações; tais como revestimentos de cabos e isolamento de fios, indústria do calçado, produtos ortopédicos, acessórios em geral e etc [6]. Tornou-se conhecido pelo nome genérico de Neoprene®, nome comercial do produto fabricado pela Du Pont [6,7,8].

O estudo do efeito do envelhecimento em artefatos é principalmente importante quanto ao custo e qualidade, tornando o material atrativo ou não para produtos expostos a condições climáticas mais exigentes. Neste trabalho foi estudado o efeito do envelhecimento térmico em composição de borracha de Cloropreno irradiada com micro-ondas. As irradiações foram feitas com frequência de 2,450MHz e potências de 1,000W a 3,000W. A amostra com diferentes potencia de irradiação foram avaliadas, antes e após envelhecimento, quanto às propriedades mecânicas. Todos os dados foram comparados ao da amostra sem irradiação. Os resultados

mostraram que a potência das micro-ondas usada para irradiar a formulação estudada, antes e após envelhecimento, não deve ser superior a 1.000W.

MATERIAIS E MÉTODOS

Material

Para o estudo das interações das microondas com a borracha de policloropreno (CR), foi preparada uma formulação básica (Tab. 1) baseada nas normas para a indústria automobilística, preparada em um misturador de cilindro aberto (*Copé*), com dois rolos, com capacidade para 40 kg, segundo norma ASTM D-3182-96^[9], em temperatura de 50°C a 60°C, para ser usada como gaxeta, coifas ou junta homocinética. Para efeito comparativo, a formulação de borracha sem irradiação foi denominada simplesmente como amostra original (A0).

Tabela 1- Formulação básica de CR

Ingredientes	phr
Neoprene W	100,0
Óxido de Magnésio	4,0
Acido Esteárico	0,8
Carbonato de Cálcio	20,0
Negro de Fumo	40,0
Cera Antiozonante	3,0
Antioxidante	2,0
Cera de Polietileno	2,5
Óleo Aromático	20,0
Oxido de Zinco	5,0
MBTS	0,4
NA 22	0,8

Processo de Microondas

As microondas são ondas eletromagnéticas não-ionizantes, com frequências no intervalo de 300MHz a 300GHz^[10]. O processamento com microondas consiste na conversão da energia eletromagnética em energia térmica, por sua incidência nas moléculas polares de algumas borrachas.

As amostras foram irradiadas na unidade de geração de energia de microondas, projetada, fabricada e montada no IPEN^[11]. Este equipamento opera

com frequência de 2,450MHz e potências de 1,000W a 3,000W. Possui, ainda, um sistema de saída de gases residuais e de coleta do material, além de controle automático do tempo de irradiação. As temperaturas das amostras foram monitoradas por um termopar acoplado a um medidor.

Obtenção de Corpos de Prova e Ensaio Físico-Químicos

Para realizar os ensaios foram preparadas placas (com dimensões de 160 x 160 x 1,5 mm, conforme norma ASTM D-3182-96^[12], em prensa *Luxor*, com dimensões de mesa 300/350mm. Todas as amostras foram vulcanizadas em temperatura de 160°C, durante 12 min.

A partir das placas preparadas, foram cortados corpos-de-prova específicos para os ensaios propostos: dureza sendo usados os seguintes equipamentos - Dureza (ASTM D-2240-96)^[13]; Durômetro – *Hardner Tester Jis*), Resistência a Tensão e Alongamento Máximo (ASTM D-412-96)^[14]; Dinamômetro ZR 60/300 – *Otto Wolpert-Werk*). Os ensaios de cada composição foram realizados em triplicata, e os resultados obtidos foram à média aritmética dos valores parciais.

Envelhecimento

Todas as composições de borracha estudadas foram submetidas ao envelhecimento acelerado em estufa com circulação forçada de ar, a 70 °C, durante 72 horas, de acordo com as normas ASTM D 573^[15]. As misturas envelhecidas foram então avaliadas quanto à resistência à tração, alongamento na ruptura e dureza. As espessuras dos corpos-de-prova usadas nos ensaios de envelhecimento foram de 0,6 cm para dureza, e de 0,2 cm nos demais testes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como citado anteriormente, a amostra A0 foi à amostra preparada com borracha de CR sem irradiação, em seguida, mantendo-se a formulação original foram efetuadas diversas irradiações com micro-ondas; conforme mostrado na Tab. 2.

TABELA 2 – Dados das irradiações de amostras de CR

Amostra	Tempo (s)	Potência (W)
A1	43	1000
A2	60	1000
A3	120	1000
A4	150	1000
A5	180	1000
A6	210	1000
A7	240	1000
A8	300	1000
A9	360	1000
A10	60	2000
A11	90	2000
A12	120	2000
A13	30	3000

Observou-se que, conforme esperado, quanto maior o tempo de tratamento maior a temperatura final do material. O maior tempo de tratamento utilizado foi de 6 minutos. A exposição da borracha às micro-ondas por tempos iguais ou maiores que 300 segundos e 1,000 W de potência, produziu material completamente degradado, na forma de um pó muito semelhante a negro de fumo ou carvão, portanto as amostras com exposição acima de 300 segundos e com potências maiores de 1,000W foram descartadas.

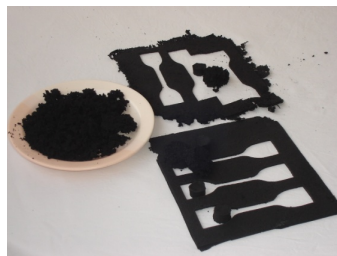


Figura 1- corpo-de-prova degradado

Os resultados de tração e alongamento na ruptura, antes e após o envelhecimento acelerado, estão apresentados nas Figs. 2 e 3 respectivamente. No caso de tensão na ruptura é possível observar que após o envelhecimento acelerado houve uma diminuição nos parâmetros analisados dos compostos irradiados com 1,000W por mais de 210 segundos. Além disso, os valores encontrados mostram que as condições escolhidas para o envelhecimento levaram a uma redução na resistência à tensão e uma redução menos significativa no alongamento na ruptura para todas as composições estudadas, com e sem irradiação. Este comportamento era de se

esperar, já que quanto maior o tempo de tratamento, maior a temperatura alcançada pelo material.

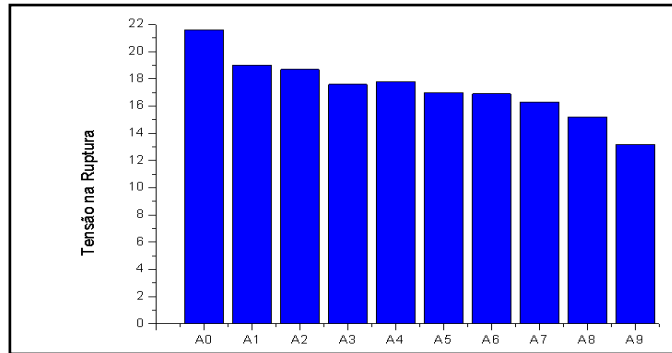


Figura 2- Resistência a Tensão na Ruptura no composto de CR antes e depois de irradiado após o envelhecimento

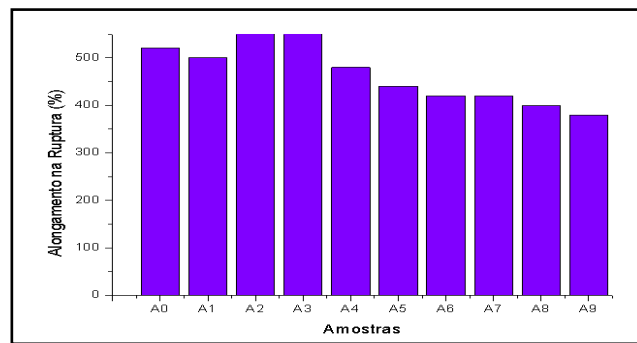


Figura 3 - Alongamento na Ruptura no composto de CR antes e depois de irradiado após o envelhecimento

Pode-se observar também que quanto maior o tempo de exposição as micro-ondas menor a dureza do material, conforme mostrado na Fig. 4, ou seja, menor a rigidez da borracha, a diminuição da rigidez da borracha pode ser um problema, já que a maioria das aplicações da borracha exige um módulo de rigidez alto [16].

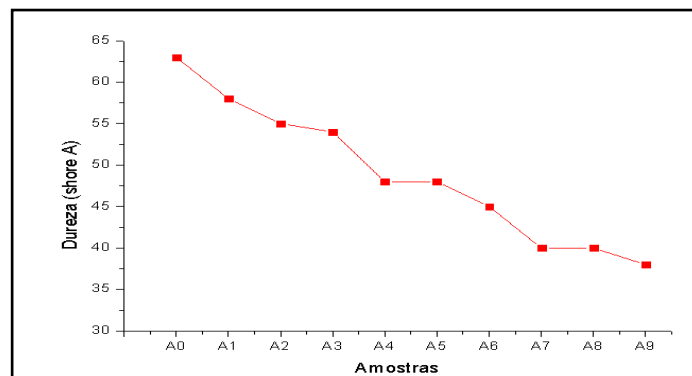


Figura 4 –Dureza do composto de CR antes e depois de irradiado após o envelhecimento

CONCLUSÕES

O tratamento com micro-ondas dos compostos de borracha de CR sugere que ocorre durante a exposição já ocorra um envelhecimento do polímero, este fato está ligado, provavelmente, a um dos mecanismos de degradação da cadeia do polímero quando submetido a tempos de tratamento superiores a 300 segundos e potências de 2,000 e 3,000W. Os mecanismos de envelhecimento podem estar atuando, também no enfraquecimento da matriz elastomérica devido à cisão da cadeia principal da borracha o que contribui para a diminuição das propriedades analisadas.

Os resultados obtidos também indicam que as irradiações com micro-ondas foram às responsáveis pela perda de propriedades dinâmico-mecânicas do composto de Cloropreno após o envelhecimento.

AGRADECIMENTOS

Ao CNEM pelo apoio financeiro, CNPq, Capes e IPEN.

REFERENCIAS

1. Sheldon, R. P.; Mechanical properties of composites, **Composite Polymeric Materials**, Applied Science Publishers, New York, p.58 ,1982.
2. Brown, R. P; Forrest, M. J. & Soulagnet, G.; **Rapra Review Report**, v.1, p.3, 1999.
3. Garbarczyk, M.; Kuhn, W.; Klinowski, J.; Jurga, S, Characterization of aged nitrile rubber elastomers by NMR spectroscopy and microimaging. **Polymer**, v. 43, p. 3169–3172 , 2002
4. Laboratório-Definições, disponível em:
http://www.vulcanizar.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=139:laboratorio-definicoes&catid=34:laboratorio, acesso em 21/08/2010
5. R. L. Clough; Heterogeneous oxidative degradation in irradiated polymers, **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 23, n.2, p.359-377, 1985.
- 6 GARBIN, V.J.; Neoprene, Características, Compostos e Aplicações. **Borracha Atual**, v. 17, p. 16-29, 1998.
- 7 GARBIN, V.J. Artigos Técnicos - Elastômeros – Neoprenes. Disponível em <http://www.vulcanizar.com.br/bibliografia/t_cr.html>. Acesso em: 20 jul. 2010
- 8 MURRAY, R.M; THOMPSON, D.C. **Os Neoprenes** , Elastomer Chemicals Department- E.I. DuPont de NEUMOURS & CO, p.xi-xii, 1964.
9. Annual Book of ASTM Standards. *Standard Practice for Rubber- Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standart Compounds and Preparing Satndard Vulcanized Sheets*, 1996 09.01, (ASTM D-3182).

10. HAQUE, K. E.; Microwave energy for mineral treatment process – a brief review. **International Journal of Mineral Processing**, v.1, p. 57, 1999.
11. ARAÚJO, S.G.; LANDINI, L.; LIMA, L.T.; GHILARDI, E.; ANTUNES, R.A.; PEREIRA, A.A.A.V.; SILVA, R.J.L.; LUGÃO, A.B. Desenvolvimento de um Dispositivo de Microondas para Irradiação e Recuperação de Polímeros Reticulados. In: 7º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11., 2003, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte, 2003. CD-ROM.
12. Annual Book of ASTM Standards. Standard Practice for Rubber- Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets, 1996 09.01, (ASTM D-3182).
13. Annual Book of ASTM Standards. Standard Test Method for Rubber Property Durometer Hardness, 1996, 09.1, (ASTM D-2240).
14. Annual Book of ASTM Standards. Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension, 1996, 09.01, (ASTM D-412).
15. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. Standard Test Method for Rubber Deterioration in Air Oven, v. 09.01, 1996 (ASTM D-573).
16. ESCOCIO, V. A; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y. e NUNES, R. C. R.; Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica. **Polímeros**, São Carlos, v. 14, n. 1, Mar. 2004. Disponível em:
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282004000100008&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 20 Aug. 2010. doi: 10.1590/S0104-14282004000100008.

EFFECT OF AGING ON THERMAL PROPERTIES
PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF IRRADIATED CHLOROPRENE
RUBBER WITH MICRO-WAVE

ABSTRACT

This work describes a study on the effect of thermal aging in the composition of Chloroprene rubber micro-wave irradiated. The performance of rubber materials is especially important related to cost and quality, making the material attractive considering products exposed to more aggressive climate conditions. In this work it was studied the accelerated aging for a composition of vulcanized chloroprene, further subjected to micro-wave physical process, samples being irradiated in a 2,450MHz (frequency) micro-wave generator equipment and 1,000W (potency) by varying exposure time. Analyses in aged samples (ASTM norm) were assessed before and after irradiations.

Keywords: Chloroprene, aging, micro-wave, characterization.