

## Efeito do EPDM modificado com grupos tioacetatos em misturas não vulcanizadas de borracha natural e EPDM

A. S. Sirqueira<sup>1\*</sup>, B. G. Soares<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro Universitário Estadual da Zona Oeste – UEZO, Av. Manuel Caldeira de Alvarenga, 1203, CEP 23070-200, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup>Instituto de Macromoléculas professora Eloísa Manao – IMA/UFRJ, Av. Brigadeiro Tromposwisky, s/n CEP 21945-970, Rio de Janeiro – RJ

(Recebido em 05/01/2009; revisado em 08/04/2009; aceito em 29/04/2009)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

---

### Resumo:

Misturas envolvendo borracha natural e EPDM (50:50 phr) foram compatibilizadas com o EPDM modificado com grupos tioacetatos (EPDMTA) utilizando duas rotas de compatibilização: compatibilização simples; adição de um único agente compatibilizante EPDMTA e a compatibilização binária, com dois compatibilizantes EPDMTA e a borracha natural epoxidada. Ambos os sistemas aumentaram o teor de gel das misturas NR/EPDM. A compatibilização binária produziu aumento de 300% na quantidade de gel. Com o aumento da quantidade de compatibilizantes observou-se aumento no teor de gel das misturas, entretanto a partir de 3,5 partes de compatibilizante a mistura apresentou tendência à degradação.

**Palavras-chave:** borracha natural; compatibilização; EPDM modificado; NR/EPDM

---

### Abstract:

Natural rubber and EPDM blends (50:50 phr) were compatibilized by EPDM modified with thioacetic groups (EPDMTA) using two compatibilization routes. By adding one compatibilizer agent (simple compatibilization) or with two compatibilizer EPDMTA and epoxidized natural rubber (binary compatibilization). Both systems increased the gel percent in the NR/EPDM blends, although the binary compatibilization increased 300% in the gel percent. With the increase in the compatibilizer contents the gel increased, but adding 3.5 phr compatibilizer the blends shows tendency on degradation.

**Keywords:** Natural rubber; compatibilization; modified EPDM, NR/EPDM blends.

---

\* E-mail: [asirqueira@click21.com.br](mailto:asirqueira@click21.com.br) (A. S. Sirqueira)

**1. Introdução**

A borracha natural (NR) é um dos elastômeros mais estudados mundialmente, devido as suas excelentes propriedades elásticas e ao baixo custo. Entretanto, apresenta baixa resistência térmica e a óleos e solventes apolares[1].

O terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) tem boa estabilidade térmica em função da baixa quantidade insaturações no elastômero e moderada resistência a óleos. Combinar as propriedades elásticas da borracha natural e com resistência térmica do EPDM é um atraente desafio[1].

A simples mistura entre os elastômeros não produz um efeito sinérgico na mistura, devido a diferença de reatividade entre os pares[1-4]. A fase borracha natural fica preferencialmente reticulada. Vários autores tem sugerido o uso de agentes compatibilizantes para alcançar o sinergismo de propriedades ou métodos para reticular a fase EPDM[5-6]. Para compatibilização, geralmente utilizam-se polímeros contendo grupos reativos capazes de interagirem entre si ou com as insaturações da borracha natural[5,6,7-8]. Com o intuito de melhorar a adesão interfacial, o EPDM foi modificado com grupos tioacetato e avaliado o seu efeito como agente compatibilizante[9-11]. Neste trabalho, será discutido o efeito do EPDMTA como compatibilizante na mistura não vulcanizada de NR/EPDM, utilizando-se duas rotas de compatibilização.

**2. Materiais e métodos**

Borracha natural (NR), procedência Michelin do Brasil, Rio de Janeiro (Mn= 4,5 x 10<sup>5</sup>, viscosidade Mooney MML à 100°C = 87). Terpolímero de etileno-propileno-dieno (Keltan 65), DSM elastômeros do Brasil S.A. (Mn = 10<sup>5</sup>; densidade = 0,8372 g/cm<sup>3</sup>; razão etileno/propileno = 60/40; dieno = 5 % em massa de etilideno-norboneno). O EPDM foi modificado com grupo tioacetato (EPDMTA) a partir da reação do ácido tioacético na presença do gerador de radicais AIBN. O esquema de síntese é apresentado na Figura 1. Além do EPDMTA foi utilizada neste trabalho a borracha natural epoxidada com 21% de grupos epoxídicos como agentes compatibilizantes da mistura NR/EPDM.

As misturas foram preparadas em misturador de rolos, Berstorff, a 50°C, com razão de fricção entre os cilindros de 1:1,1. Inicialmente, fizeram-se as pré-misturas dos compatibilizantes com o polímero não funcionalizado (EPDM + EPDMTA e NR+ENR). A borracha natural foi processada por dois minutos e em seguida foi adicionada a borracha natural epoxidada por mais 3 minutos de processamento. A mistura foi condicionada a 25°C por 4h, a fim de evitar aquecimento da mistura pelo processamento. O EPDM foi então processado por 2 minutos e, em seguida, o compatibilizante EPDMTA adicionado, processando por mais 3 minutos. Numa segunda etapa, as pré-misturas foram misturadas entre si, em diferentes concentrações, Tabela 1.

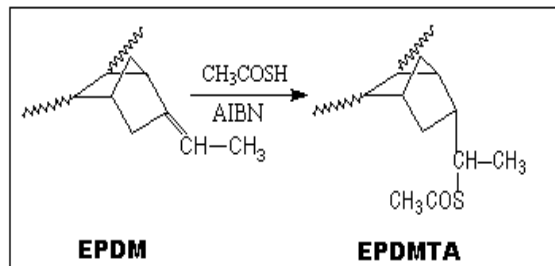


Figura 1. Síntese do EPDM modificado com grupos tioacetato.

Tabela 1: Formulação das composições de borracha natural, EPDM e agentes compatibilizantes.

Material	Misturas (phr)						
	0	1	2	3	4	5	6
NR	50	50	50	50	50	50	50
EPDM	50	50	50	50	50	50	50
EPDMTA	0	1,5	2,5	3,5	1,5	2,5	3,5
ENR	0	0	0	0	1.5	2.5	3.5

Manteve-se o tempo de processamento total para todas as misturas de 5 minutos e temperatura de 80°C. Este procedimento foi utilizado para avaliar a reatividade entre os grupos.

Optou-se por duas rotas de compatibilização, denominada compatibilização simples (uso de um único compatibilizante, EPDMTA) e compatibilização binária (dois agentes compatibilizantes EPDMTA e ENR).

O efeito dos compatibilizantes foi avaliado quantificando o teor de material insolúvel nas misturas após prensagem em diferentes intervalos de tempo e temperatura. Para calcular o teor de gel das misturas, fez-se a extração dos compostos após a prensagem com n-hexano, em extrator sohxlet, durante 24 horas. Utilizou-se a equação 1 para o calculo do percentual de insolúveis na mistura (teor de gel):

$$Gel(\%) = \frac{W_a - W_b}{W_a} \times 100 \quad (1)$$

Wa= massa antes da extração; Wb = massa após extração.

As amostras não vulcanizadas foram analisadas em reômetro de placas paralelas, Physica Paar MCR301, a 80°C. As amostras foram submetidas à força normal constante de 1 N, a fim de evitar os efeitos de bordas na amostra. A distância entre as

placas foi de 1 mm e diâmetro da placa superior de 25 mm. Fez-se a varredura de deformação de 0,01 a 200 % com frequência angular de 1 Hz.

### 3. Resultados e discussão

Inicialmente foi avaliada a eficiência das rotas de compatibilização, simples ou binária da mistura NR/EPDM. Nota-se pela Figura 2 que a rota binária apresentou o maior valor de material insolúvel, 6% de gel na mistura NR/EPDM (50:50) com 2,5 phr de agentes compatibilizantes. O que sugere aumento na quantidade de reticulações na amostra compatibilizada binariamente[10]. A pequena quantidade de material insolúvel encontrado na amostra não vulcanizada de NR/EPDM é atribuída a presença de macrogel da borracha natural[1]. Os grupos tioacetatos reagiram mais eficazmente com os grupos epoxídicos do que com as insaturações da borracha natural. A mesma tendência de aumento das reações entre os grupos tioacetatos e epóxidos foi observada para todas as composições estudadas, Figura 3. Nota-se que as misturas compatibilizadas com EPDMTA necessitam de um tempo maior para promoverem a reticulação entre a borracha natural e o EPDM, Figura 3.a.[10-11] As misturas compatibilizadas com 3,5 phr de ENR apresentaram tendência a degradação com o aumento do tempo de prensagem a 160°C, Figura 3.b. Entretanto, as demais misturas não apresentaram diferenças significativas entre si.

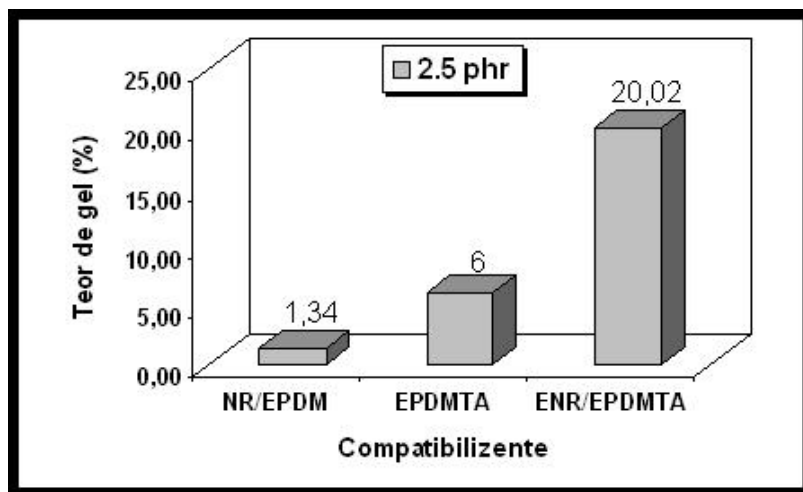


Figura 2. Teor de gel das misturas compatibilizadas com EPDMTA e ENR/EPDMTA, com tempo de prensagem de 5 minutos a 160°C.

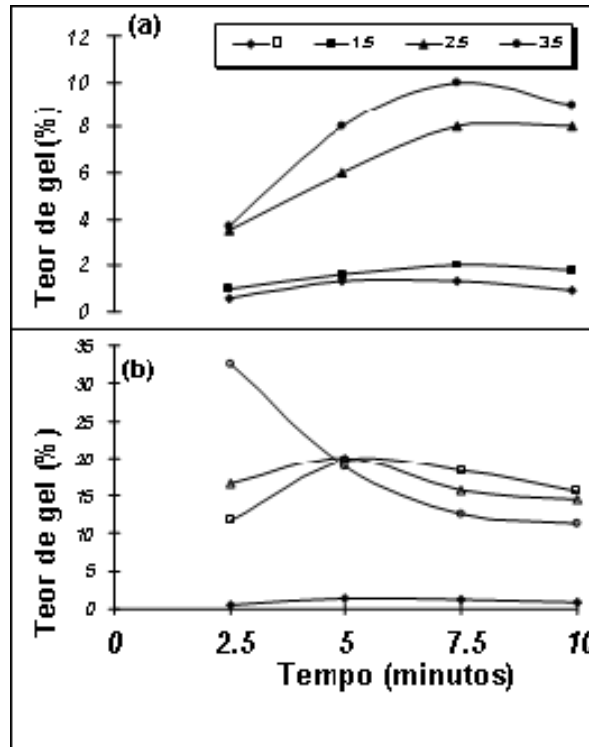


Figura 3. Teor de gel das misturas compatibilizadas com EPDMTA (a) e ENR/EPDMTA (b).

A Figura 4. apresenta o gráfico de varredura de deformação para as misturas não vulcanizadas, prensadas a 170°C por 5 minutos. Nota-se que a borracha natural tem torque elástico superior ao EPDM, o que pode ser explicado pelo alto peso molecular da borracha natural. A região Newtoniana para a borracha natural é superior devido a quantidade de macrogel presente no polímero[12]. Este comportamento influencia a mistura (NR/EPDM 50:50) pois o torque elástico da mistura é próximo ao da borracha natural embora a mistura seja 50% de cada polímero. A adição de agentes compatibilizantes binários, como relatado, aumenta significativamente o teor de gel da mistura. O aumento do compatibilizante provoca considerável aumento no valor de torque elástico da mistura (2,5). Entretanto, com 3,5 phr de compatibilizante observa-se redução do torque elástico. Este comportamento pode ser explicado provavelmente pela degradação na mistura devido ao aumento de grupos tioacetato na composição, o que facilitaria a reticulação. Porém, o excesso de grupos tioacetato facilitaria a degradação da mistura por estar muito acelerada e a condição de prensagem foi a mesma para todas as misturas (170°C/5minutos). Sob estas condições, a mistura compatibilizada com 3,5 phr de ENR/EPDMTA

pode ter degradado a borracha natural e provocado a redução do torque elástico da mistura.

A fim de avaliar se ocorre degradação prematura nas misturas compatibilizadas binariamente, fez-se a caracterização com auxílio de reômetro de placas paralelas. Os polímeros e as misturas antes da prensagem foram analisados em função do tempo a 160°C, com frequência de 1 Hz e deformação de 1%, Figura 5. Nota-se que a borracha natural, o EPDM e a mistura NR/EPDM reduzem o torque elástico com o tempo de análise, o que indica a degradação dos polímeros. Pois a componente elástica diminui em função do tempo. A borracha natural apresenta a maior inclinação, ou seja, maior suscetibilidade à degradação. Entretanto, para as misturas compatibilizadas, observa-se redução inicial do torque seguido de aumento. Este comportamento pode ser explicado pela formação de reticulações na mistura. A borracha natural degrada facilmente com a temperatura devido ao grande número de insaturações presentes no polímero[1]. Vale destacar que a variação de torque é maior com o aumento do teor de compatibilizantes. As misturas compatibilizadas com 1,5 e 2,5 phr não apresentaram tendência à degradação, após o aumento do torque.

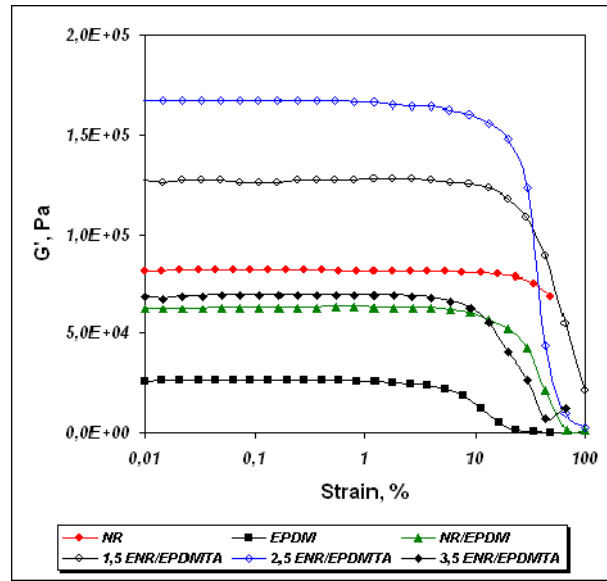
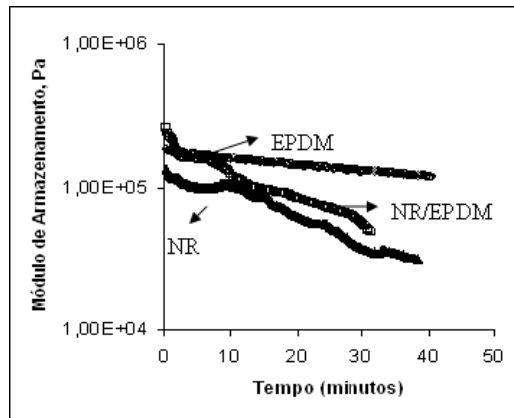
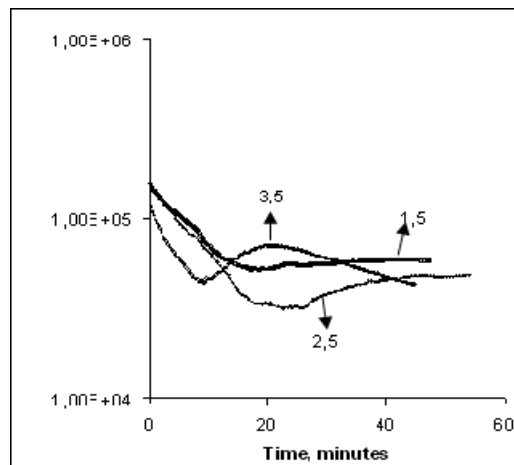


Figura 4. Torque elástico das misturas não vulcanizadas NR/EPDM compatibilizadas por diferentes rotas.



(a)



(b)

Figura 5. Estabilidade térmica dos polímeros, da mistura NR/EPDM (a) e dos compatibilizantes (b), pelo reômero de placas paralelas.

É interessante notar que a mistura com 3,5 partes de compatibilizante não estabiliza o torque final da mistura, nota-se, entretanto nova queda de torque. Esse resultado corrobora o menor valor de torque elástico encontrado para a varredura de deformação (Figura 4). Pois, está ocorrendo a degradação na mistura com 3,5 partes de compatibilizantes. Outro dado importante é o tempo necessário para iniciar a reticulação. Observa-se redução no tempo de reticulação em função da concentração de compatibilizantes.

#### 4. Conclusões

A adição de EPDM contendo grupos tioacetato e borracha natural epoxidada atuaram como agentes compatibilizantes na mistura EPDM/NR. O sistema binário foi o que produziu maior quantidade de reticulações na mistura 50:50. O aumento do teor de agentes compatibilizantes pode iniciar a degradação da mistura NR/EPDM. Pôde-se avaliar qualitativamente a degradação da mistura em função do compatibilizante pelo reômetro de placas paralelas.

#### Referências

- [1] C.M. Blow, "Rubber technology and manufacture", London, Published for the Plastics and Rubber Institute, 1989.
- [2] Coran, A.Y. Blends of Dissimilar Rubbers Cure - Rate Incompatibility; *Rubb. Chem. Technol.* 1988, v.61, p.281.
- [3] . Hess, M.; Herd, C.R. e Vegvari, P.C. Characterization of Imiscible Elastomer Blends"; *Rubb. Chem. Technol.*, 1993, v. 66, p.329.
- [4] El Sabagh. The Compatibilization of NR/EPDM blends. *Polymer Testing*, 2003, v.48, p.257.
- [5] Duin, M.V., Krans, J.C.J. e Smedinga, J. Covulcanization and Ozone Resistance of NR/EPDM Blends. *Kaustschuk Gummi Kunststoffe*, 1993, v. 46, p. 445.
- [6] Struckmeyer, F. e Hofmann, W. Covulcanization and Ozone Resistance of NR/EPDM Blends. *Intern. Polym. Sci. Technol.* 1989; v.16, p.T/1.
- [7] Liu, N.C. e Baker, W.E. Reactive Polymer for Blend Compatibilization. *Advances in Polymer Technology.* 1992, v.11(4), p.249.
- [8] Koning, C.; Duin, M.V.; Pagnouille, C. e Jerome R. Strategies for Compatibilization of Polymer Blends. *Prog. Polym. Sci.* . 1998, v.23, p.707.
- [9] Santos, C.M.F. Influência do EPDM funcionalizado com grupos mercaptan nas propriedades da Mistura NR/EPDM. Tese de mestrado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ, Rio de Janeiro. (1997).
- [10] Sirqueira, A.S., Oliveira, M.G.; Almeida, M.S.M. e Soares, B.G. The Reactive Compatibilization of EPDM-Based Elastomer Blends; *Kaustschuk Gummi Kunststoffe* 2002, v.9, p.454.
- [11] Sirqueira, A.S. e Soares, B.G. Cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM compatibilizadas com EPDM modificado com grupos mercaptana ou tioacetato. *Polímeros*, 2007, v.3, p15.
- [12] Bretas, R.E.S. e D'Ávila, M.A. Reologia de polímeros fundidos. São Paulo, EDUFSCAR, 2005.