

MISTURA DE BISSULFETO DE MOLIBDÊNIO (MoS₂) EM PÓ COM EPDM COMO PROPOSTA DE MELHORIA DE ACABAMENTO SUPERFICIAL DE VEDAÇÕES AUTOMOTIVAS.

BUZZETO, Kelly Vieira; WIEBECK, Júlio

kellysilvieira@gmail.com

Centro de Pós-Graduação Oswaldo Cruz

***Resumo:** Estudos apontam a capacidade de sais de molibdênio como agente de melhoria para acabamentos superficiais quando estes carecem de efeito deslizante. A partir disso, esse trabalho vem propor a mistura de bissulfeto de molibdênio com um composto elastomérico para melhoria do acabamento superficial de uma peça vedante automotiva atualmente produzida com um composto à base de EPDM em uma linha de extrusão. Se viável a mistura proposta, seria possível eliminar uma etapa do processo de produção que é a aplicação de um coating através de uma cabine de aplicação instalada no meio da linha de extrusão, diminuindo assim tempo e custo empregado na maneira atual de manufatura e agregando maior qualidade ao produto final.*

Palavras-chave: Elastômero. Coating. Coeficiente de fricção. Bissulfeto de molibdênio. EPDM.

***Abstract:** Studies point to the ability of molybdenum salts as an improvement agent for surface finishes when they lack a sliding effect. From this, this work proposes the mixture of molybdenum disulfide with an elastomeric compound to improve the surface finish of an automotive sealant part currently produced with an EPDM-based compound in an extrusion line. If the proposed mixture is viable, it would be possible to eliminate a stage of the production process, which is the application of a coating through an application booth installed in the middle of the extrusion line, thus reducing the time and cost employed in the current way of manufacture and adding more quality to the final product.*

Keywords: Elastomer. Coating. Friction coefficient. Molybdenum disulfide. EPDM.

INTRODUÇÃO

As guarnições de borracha são peças utilizadas em portas, janelas, porta-malas, capô e em tetos solares de automóveis com a finalidade de proteção, ou seja, vedação contra poeira e água. As guarnições de borracha são produzidas geralmente com material flexível e resistente, por isso, esse material precisa ser muito bem selecionado para atender todas as especificações.

Dentre as especificações exigidas pelas montadoras no processo de fabricação das guarnições, podemos citar como um dos mais relevantes o revestimento, pois este item influencia diretamente no nível de ruído causado pelo atrito e este é um ponto que vem sendo tratado com bastante relevância pela grande maioria das montadoras nos últimos anos, uma vez que a concorrência no mercado automobilístico tem se tornado cada vez mais acirrada e os clientes cada vez mais exigentes.

Os revestimentos para vedações automotivas são formulados para suportar a variados ambientes, como desgaste, calor, fluido e ambientes abrasivos. Além disso, os revestimentos são concebidos para reduzir o coeficiente de atrito entre o elastômero, vidro e metal pintado para melhorar o deslizamento e características anti-static “squeak anditch”.

Esses revestimentos são de modo geral coatings formulados a base de poliuretano, são considerados pelos fabricantes de automóveis a melhor opção “anti ruído”, e por isso são os produtos homologados para essa função.

Pensando em uma forma alternativa para o processo de revestimento das vedações, surgiu a ideia de agregar bissulfeto de molibdênio ao composto de borracha formulado para extrusão. Através da migração de partículas de bissulfeto de molibdênio para a superfície da peça extrudada seria possível a obtenção de uma superfície mais lisa e escorregadia, ou seja, um acabamento anti-fricção, competindo assim com o tratamento atualmente utilizado; a aplicação de coating de modo “on-line” no processo de manufatura.

DESENVOLVIMENTO

Para a realização do estudo comparativo, foram preparadas amostras de EPDM aditivado com diferentes concentrações de MoS₂. O composto de EPDM original é integrado por elastômero, cargas reforçantes, plastificante, aditivos e aceleradores. As amostras foram submetidas a testes de propriedades físicas, abrasão e fricção, conforme apresentado na tabela a seguir:

Teste	Amostras
Propriedades físicas Mecânicas	Composto original sem coating
	Composto original + 1,5% de MoS ₂
	Composto original + 15% de MoS ₂
	Composto original + 30% de MoS ₂
	Composto original sem coating (envelhecido)
	Composto original + 1,5% de MoS ₂ (envelhecido)
	Composto original + 15% de MoS ₂ (envelhecido)
	Composto original + 30% de MoS ₂ (envelhecido)
Fricção	Composto original sem coating
	Composto original com coating
	Composto original + 1,5% de MoS ₂
	Composto original + 15% de MoS ₂
	Composto original + 30% de MoS ₂
Abrasão	Composto original sem coating
	Composto original + 1,5% de MoS ₂
	Composto original + 15% de MoS ₂
	Composto original + 30% de MoS ₂
	Composto original com coating

Propriedades Físicas

Foram selecionados dentre os diversos testes de propriedades físicas os testes de tensão de ruptura e alongamento, que foram executados conforme ASTM D412 C. Esses dois ensaios permitiram avaliar de forma efetiva as propriedades que se ganham e que se perdem de acordo com as mudanças efetuadas na formulação.

Os resultados encontrados foram os seguintes:

Teste	Amostras	Resultados	
		Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento (%)
Propriedades físicas Mecânicas	Composto original sem coating	9,10	310,8
	Composto original + 1,5% de MoS ₂	8,49	373,3
	Composto original + 15% de MoS ₂	7,96	335,9
	Composto original + 30% de MoS ₂	8,46	338,0
	Composto original sem coating (envelhecido)	8,32	309,5
	Composto original + 1,5% de MoS ₂ (envelhecido)	7,89	322,3
	Composto original + 15% de MoS ₂ (envelhecido)	7,57	307,2
	Composto original + 30% de MoS ₂ (envelhecido)	7,91	317,0

Tanto a tensão de ruptura quanto o alongamento são características importantes para as guarnições. Um valor mais elevado para a tensão de ruptura representa um material com maior resistência ao rompimento. Para o alongamento a métrica é a mesma, quanto mais elevado for o valor, melhor é a característica de alongar.

Foi observado que após ser adicionado o agente deslizante (bissulfeto de molibdênio) nos compostos, a tensão de ruptura teve queda no valor comparado ao encontrado na amostra sem o MoS₂.

Quanto ao alongamento, foi possível notar um aumento no percentual em comparação ao estágio inicial, sem MoS₂.

Embora o resultado encontrado para tensão de ruptura denota perda, isto não representa um cenário que inviabiliza uma possível produção, pois as especificações mais exigentes recomendam o mínimo de 6 MPa e todos os testes tiveram resultado superior ao mínimo exigido.

Fricção

Os testes de fricção foram realizados conforme método interno, norma de referência ASTM D 1894, utilizada carga de 7 N.

O teste de fricção consiste em fixar dois corpos de prova em um pequeno bloco metálico, onde as amostras padronizadas e o bloco possuem dimensões e peso definidos em norma. O bloco é puxado por um fio de nylon que conecta o conjunto do bloco e amostras a uma máquina de tração universal. O conjunto deve deslizar sobre uma placa metálica pintada na posição horizontal também normatizada.

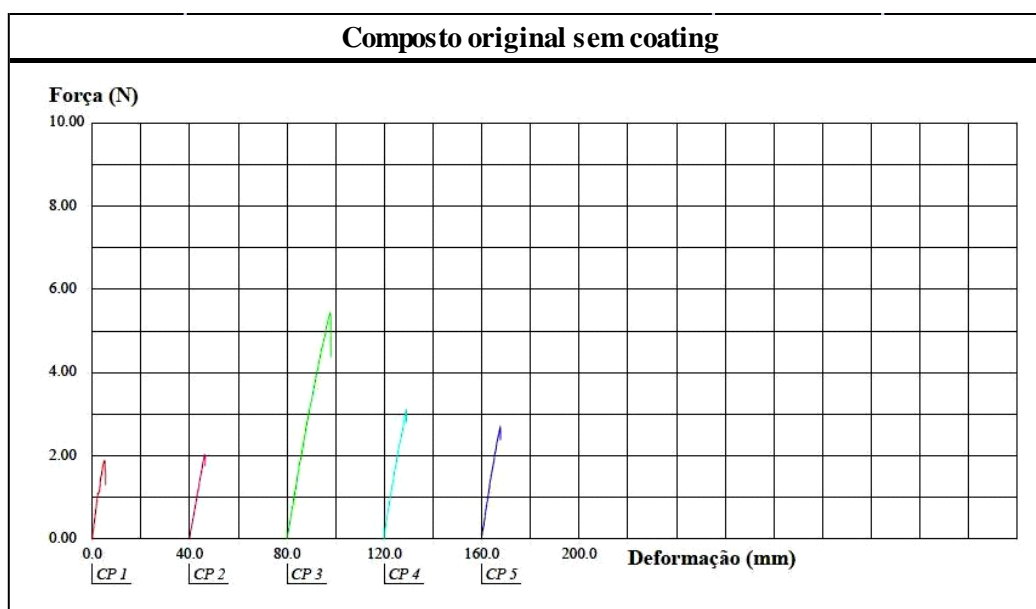
O ensaio detecta duas informações importantes; fricção estática, que é a força empenhada para tirar o corpo de prova do estado estático para o movimento de deslizamento sob uma placa pintada e a força dinâmica que é calculada pela média de força obtida dentro de um percurso de 20 a 90 milímetros percorrido sobre a placa.

É importante ressaltar que foi definido objetivo 0,5 N para força estática e 0,1 para força dinâmica baseado nas especificações mais exigentes das montadoras.

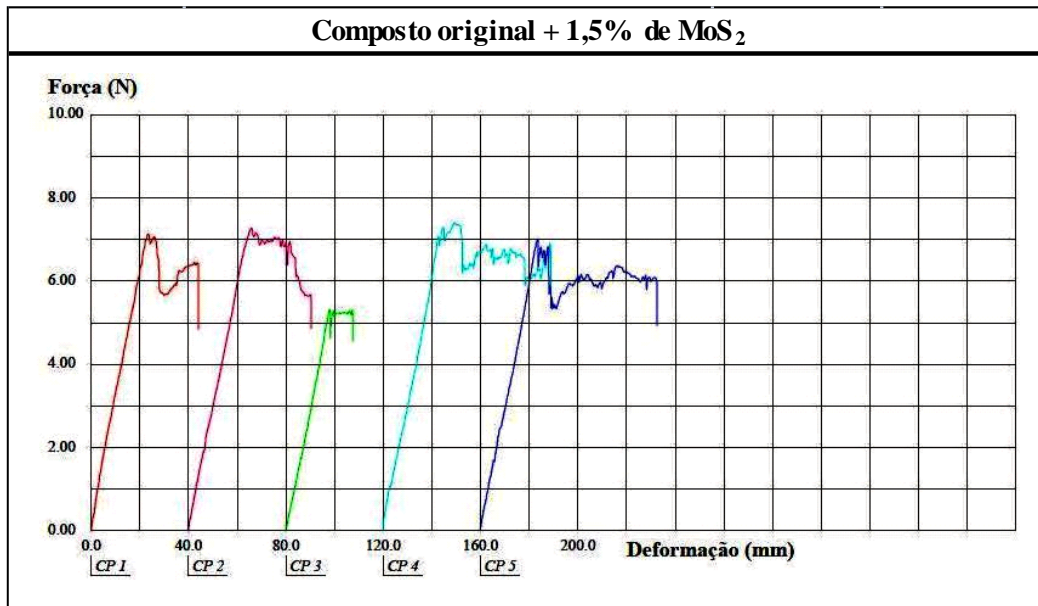
Os resultados encontrados foram:

Teste	Amostras	Resultados	
		Fricção estática	Fricção dinâmica
Fricção	Composto original sem coating	3,04	4,34
	Composto original com coating	0,26	0,04
	Composto original + 1,5% de MoS ₂	6,83	0,97
	Composto original + 15% de MoS ₂	6,85	0,98
	Composto original + 30% de MoS ₂	8,45	1,21

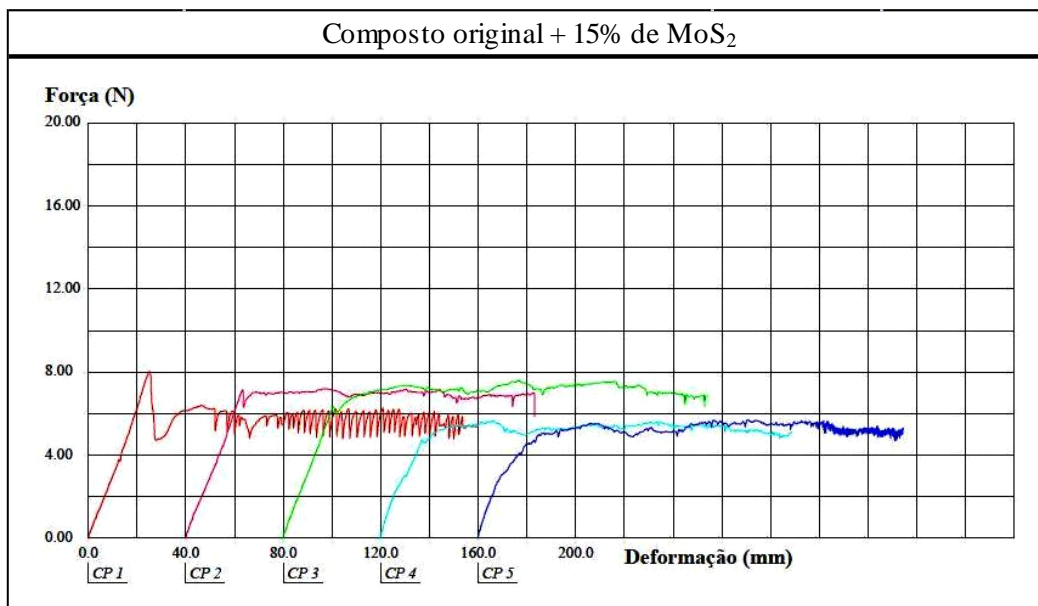
Mas, além dos valores numéricos, a observação do comportamento dos gráficos também demonstrou dados relevantes:



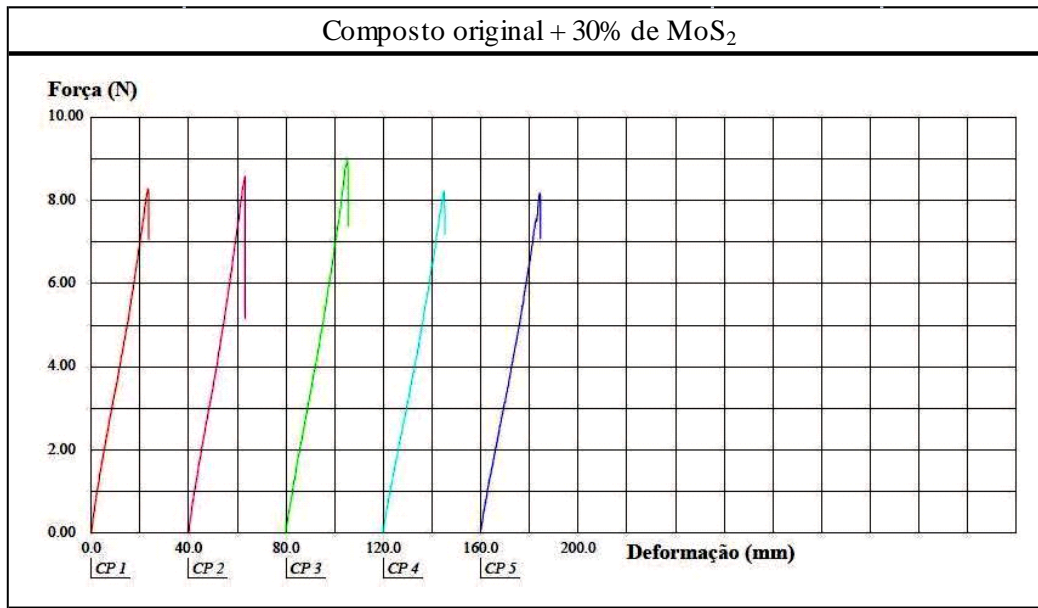
O gráfico obtido com as amostras do composto original sem aditivo teve performance insatisfatória, pois não houve deslizamento algum, após o pico representante da força estática as amostras não percorreram o curso definido por ineficiência de deslizamento.



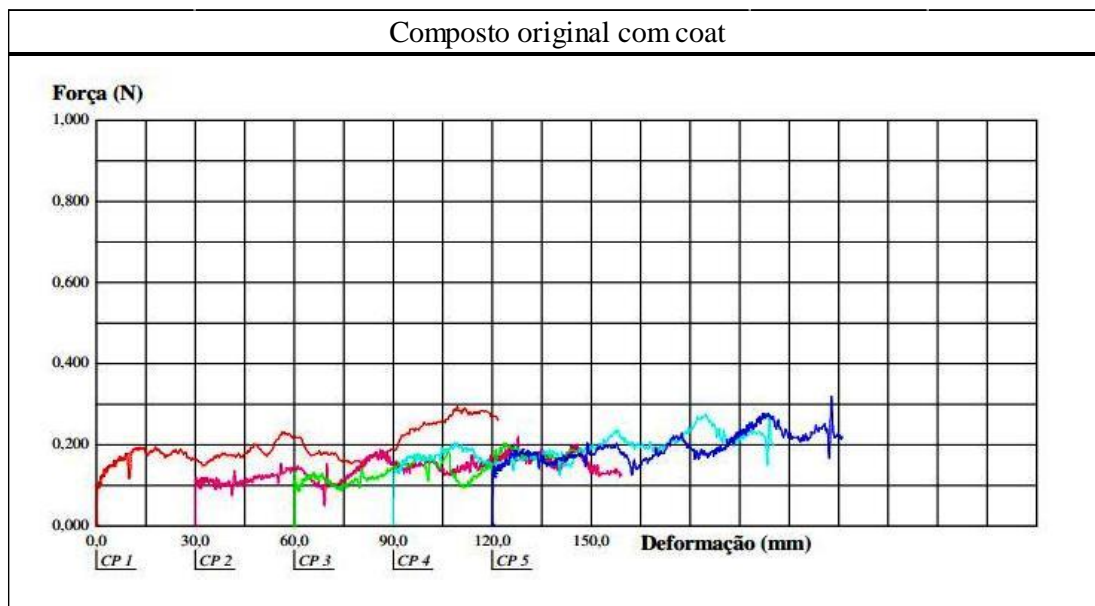
O gráfico obtido com as amostras do composto original mais 1,5% de MoS₂ teve performance pouco melhor, porém ainda insatisfatória. Houve deslizamento, mas o deslizamento não ocorreu durante o curso previsto para avaliação.



O gráfico obtido com as amostras do composto original mais 15% de MoS₂ teve bom desempenho, porém não atingiu o objetivo pré estabelecido. Houve deslizamento, mas os valores ficaram acima do esperado. Houve também em determinadas partes da curva o fenômeno stick and slip, ou seja, desliza, mas apresenta alguma resistência, não apresenta uma curva estável.



O gráfico obtido com as amostras do composto mais 30% de MoS₂ foi incompleto, pois devido a dificuldade de deslizamento ou alto coeficiente de atrito as amostras não percorreram o curso de 20 a 90 mm, conforme solicitado em norma.



O gráfico obtido com as amostras do composto original com a aplicação de coating teve o melhor desempenho, pois atingiu a especificação para os valores de ficção estática e fricção dinâmica no percurso estabelecido.

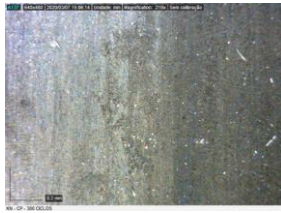
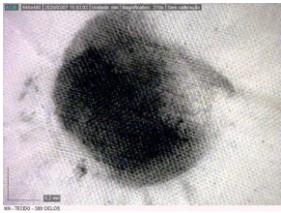
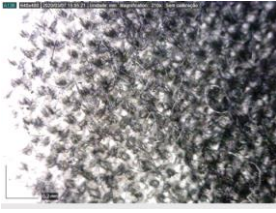

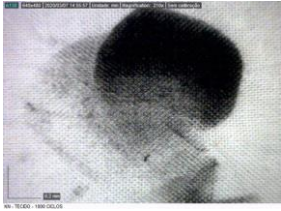

Abrasão


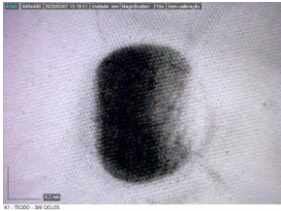

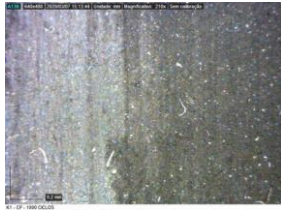

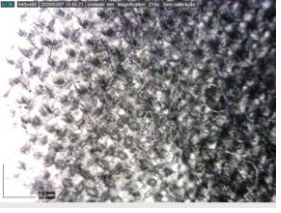
O teste de abrasão foi realizado conforme norma BN 107-01, em equipamento Crockmeter, com controle de ciclagem e peso regulável. O ensaio consiste em fixar dois tecidos padronizados no dispositivo cilíndrico e apoiá-lo sobre a amostra, definir a ciclagem e iniciar o ensaio. Depois de cumprido os ciclos determinados, a área exposta à abrasão deve ser

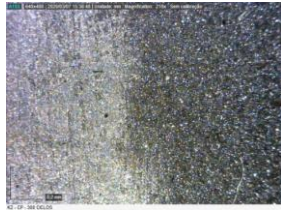


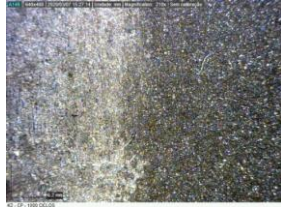
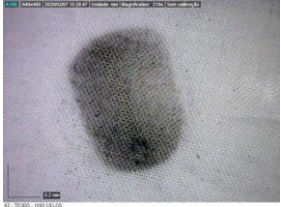
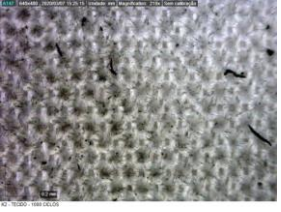
avaliada com lupa ou similar com capacidade de ampliação de 2 vezes. A amostra não deve apresentar remoção de película.

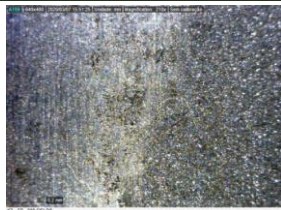
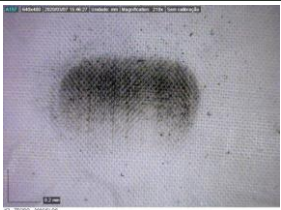
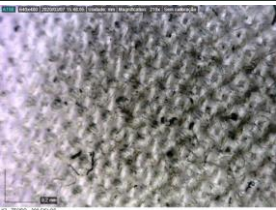
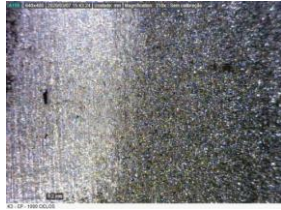

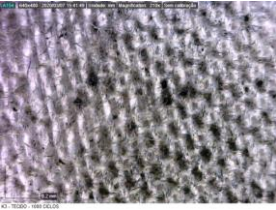
Para este estudo as amostras foram submetidas a 300 e 1000 ciclos.

Observe que nas imagens de “corpos de prova” há uma parte da imagem afetada pela abrasão e uma outra parte que não sofreu o desgaste.

Teste	Amostras	Resultados			
		Ciclos	Imagem - Corpo de prova -	Imagem - Tecido	Imagem - Tecido (Zoom)
Abrasão	Composto original sem coating	300			
		1000			

Teste	Amostras	Resultados			
		Ciclos	Imagem - Corpo de prova -	Imagem - Tecido	Imagem - Tecido (Zoom)
Abrasão	Composto original + 1,5% de MoS ₂	300			
		1000			

Teste	Amostras	Resultados			
		Ciclos	Imagem - Corpo de prova -	Imagem - Tecido	Imagem - Tecido (Zoom)
Abrasão	Composto original + 15% de MoS ₂	300			
		1000			

Teste	Amostras	Resultados			
		Ciclos	Imagem - Corpo de prova -	Imagem - Tecido	Imagem - Tecido (Zoom)
Abrasão	Composto original + 30% de MoS ₂	300			
		1000			

Foi identificado uma melhora à medida que se adicionou o agente deslizante, porém o resultado obtido não foi totalmente satisfatório, pois em todos os casos, as amostras foram inferiores ao material atualmente utilizado, o coating a base de PU que ultrapassa 20000 ciclos sem desgaste aparente.

CONCLUSÃO

Observando os resultados dos testes foi possível concluir que a aditivação de um composto de EPDM com MoS₂ gerou algum tipo de interferência no deslizamento como previsto, porém essa modificação foi insuficiente para atender a proposta inicial, que era a aplicação em guarnições automotivas, pois as especificações mínimas não foram alcançadas.

No entanto o estudo não fica invalidado, pois há possibilidade de aplicação em manufatura de produtos em mercados que as especificações sejam compatíveis aos resultados obtidos.

REFERÊNCIAS

DAMAZIO, DENIS; SANTOS, RENATA; DINIZ, MILTONS FARIA, MATTOS, ELIZABETH DA COSTA; DUTRA, RITA DE CASSIA LAZZARINI. Determinação do teor de ENB em EPDM (elastômero puro) por FT-IR de transmissão, por meio de banda reativa. **Polimeros**, vol.25 no2. Abril2015. Pag. 181-185

FARRONATO, G.; MAIJERR, R.; CARÌA, M.P.; ESPOSITO, L.; ALBERZONI, D.; CACCIATORE, G. The effect of Teflon coating on the resistance to sliding of orthodontic archwires. **European Journal of Orthodontics**, v. 34, n. 4, 04/2011, p.410-417.

HATZIKIRIAKOS, S.G.; HONG, P.; HO, W; STEWART, C.W. The effect of teflon™ coatings in polyethylene capillary extrusion. *Journal of applied polymer science*, v. 55, n. 4, 01/1995, p.595-603.

KIM, K.H.; CHO, W.J.; HA, C.S. Properties of dynamically vulcanized EPDM and LLDPE blends. **Department of polymer science and engineering**, Pusan National University, Korea, 1996.

SANTOS, LUCIENE DA S.; SILVA, ANTONIO H. MONTEIRO DA F. T. DA; PACHECO, ELEN B. A. V.; SILVA, ANA L. N. DA. Estudo do efeito da adição de PP reciclado nas propriedades mecânicas e de escoamento de misturas de PP-EPDM. **Polimeros**, vol.23 no3. Maio 2013. Pag. 389-394

SPINELLI, VIVIANE A.; LARANJEIRA, MAURO C.; FÁVERE, VALFREDO T.; KIMURA, IRENE Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr, Mo e Se pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros**, vol.15 no.3. São Carlos- julho-setembro 2005.

TIWARI, A; DOROGIN, L; TAHIR, M; STÖCKELHUBER, K; HEINRICH, G; Espallargas, N; Persson, B. Rubber contact mechanics: adhesion, friction and leakage of seals. **Soft Matter**, 2017, v 13, p. 9103-9121