

Estudo de um Novo Acelerador para a Borracha Nitrílica

*Iara Thais Dias de Oliveira¹,
Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira²,
Mayura Marques Magalhães²,
Leila Léa Yuan Visconte³*

RESUMO: A substância orgânica ZNIBU [bis(4-metilfenilditiocarbimato) zincato-2 de tetrabutylamônio], em formulações de borracha nitrílica (NBR) foi investigada quanto ao seu potencial acelerador. Foram realizados alguns testes em composição de borracha nitrílica, vulcanizada com o acelerador em estudo, e estes resultados foram comparados com os de outras composições, vulcanizadas com acelerador comercial CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazol-2-sulfenamida)

. As misturas foram preparadas na presença e ausência de carga reforçadora negro de fumo. A fim de avaliar a influência do ZNIBU sobre as propriedades elastoméricas, foram realizados testes de dureza e densidade das composições.

Descritores: Vulcanização. Aceleradores. Borracha nitrílica (NBR).

Introdução

O primeiro aumento na velocidade de vulcanização foi descoberto quando óxidos metálicos de chumbo, cálcio e magnésio foram adicionados à uma mistura¹. Desenvolvimentos posteriores de aceleradores orgânicos levaram à obtenção de uma vasta gama de aceleradores à base de guanidina os outros obtidos através de reações entre dissulfeto de carbono e aminas alifáticas (ditiocarbamatos)².

¹ Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro e Fundação Técnico-Educacional Souza Marques (Licenciatura)

² Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa

³ Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Atualmente a principal razão para o uso de aceleradores é ajudar no controle do tempo e na temperatura de vulcanização, o que influencia diretamente nas reações de reticulação. Com isso a composição irá desenvolver diferentes propriedades mecânicas de acordo com a quantidade e a extensão das reticulações formadas, o que depende essencialmente das características dos aceleradores utilizados.

Em virtude das crescentes preocupações sociais, muito dos aceleradores atualmente em uso, estão sendo substituídos por outros que não causem problemas tóxicos à saúde e ao meio ambiente. As nitrosaminas, componente encontrado na maioria dos aceleradores atuais, são formadas por reações envolvendo aminas secundárias. Aceleradores como MBS (2-morfolinotiobenzotiazol), TMTD são altamente tóxicos e formadores de nitrosaminas. O ZNIBU, obtido a partir de $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com acetato diidratado de zinco (II) e brometo de tetrabutilamônio em dimetilformamida demonstra não fazer parte deste quadro de aceleradores formadores de nitrosaminas. O ZNIBU [bis(4-metilfenilditiocarbimato) zincato-2 de tetrabutilamônio] é um novo composto que está sendo estudado como acelerador para a borracha nitrílica. Sua estrutura é formada por um complexo de zinco e possui dois cátions tetrabutilamônio e um ânion ditiocarbimato de zinco, como é apresentado na figura 1.

A borracha nitrílica (NBR) é um copolímero de butadieno e acrilonitrila, freqüentemente utilizado nas indústrias automotivas. A NBR possui uma vasta faixa de propriedades físicas, as quais estão relacionadas com a razão de butadieno/acrilonitrila presente no copolímero. Os produtos provenientes da borracha nitrílica são utilizados em uma grande variedade de aplicações, nas quais é necessário ter uma boa resistência química a óleos, combustíveis, água, ao calor, à abrasão, e baixa permeabilidade a gases. As borrachas preparadas por copolimerização de butadieno e acrilonitrila são conhecidas por vários nomes genéricos, como Buna N, NBR ou Borracha Nitrílica, sendo este último o mais popularmente conhecido ^{3, 4, 5, 6}

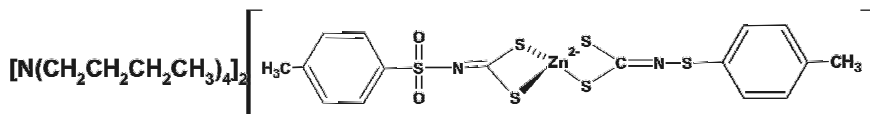


Figura 1 - Estrutura do ZNIBU [bis(4-metilfenilditiocarbimato)zincato-2 de tetrabutilamônio].

Neste trabalho, foi avaliado o uso do ZNIBU⁷, como acelerador potencial para a borracha nitrílica (NBR) e sua atuação foi comparada a do acelerador comercial CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazol-2-sulfenamida).

EXPERIMENTAL

Materiais e métodos

As composições de borracha nitrílica foram preparadas segundo a ASTM D 3187 para as composições reforçadas com Negro de fumo e cuja formulação encontra-se na tabela 1.

Os ingredientes foram misturados em um misturador de rolos aberto Berstorff de bancada e velocidade dos rolos 24/30 rpm, durante aproximadamente 27 minutos. Para análise das propriedades reométricas as amostras das composições foram submetidas ao Reômetro de disco oscilatório TI a temperatura de 150°C, arco 1°, segundo a ASTM D 2084-81. Os dados reométricos são obtidos a partir das curvas traçadas durante a análise. Quanto as propriedades físico-mecânicas foram realizados ensaios de Dureza (shore A) (ASTM D 2240-86) e Densidade relativa (ASTM D 297-81) dos materiais.

Resultados e Discussão

As composições de NBR, 33% de acrilonitrila, sem carga e com 20phr de negro de fumo (NF) foram preparadas, em presença de 0,8 ou 1,2

Tabela 1 – *Formulação utilizada no preparo das bateladas.*

| Componentes | Quantidade (phr) |
|--------------------------|-------------------------|
| Borracha nitrilica (NBR) | 100 |
| Óxido de zinco | 3,0 |
| Negro de fumo | 20,0 |
| Estearina | 1,0 |
| Aminox | 2,5 |
| Acelerador | 0,8 ou 1,2 |
| Enxofre | 1,5 |

phr dos diferentes aceleradores. Os dados reométricos (ASTM 2084-81) dos materiais estudados, bem como os gráficos com os resultados de densidade (ASTM D 297-81) e dureza (ASTM D 2240-86) estão representadas, respectivamente na tabela 2 e nas figuras 2 e 3.

Observou-se que quando presente no teor de 0,8 phr, o ZNIBU é um acelerador mais rápido quando comparado ao CBS, visto que os valores de t_{90} são mais baixos para o ZNIBU.

Os resultados de densidade dos materiais estão exibidos na Figura 2. Observa-se que a densidade aumenta com a adição de carga nas misturas. Comparando os valores das misturas, verifica-se que a composição com ZNIBU apresenta valores menores que os demais.

As composições de ZNIBU com e sem Negro de fumo, revelam resultados semelhantes aos dos aceleradores comerciais. As propriedades mecânicas, como a dureza, estão relacionadas com a rigidez das composições elastoméricas. Comparando os resultados obtidos observa-se (Figura 3) que as composições sem negro de fumo (S NF) possuem valores semelhantes e menores que as composições com a presença da carga reforçadora. Os valores das misturas com Negro de fumo (C NF) também são semelhantes.

Tabela 2 - *Dados reométricos a 150°C das composições de borracha nitrilica.*

| Acelerador/ Quantidade | Carga (phr) | M_L (dN.m) | M_H (dN.m) | t_{s1} (min) | t₉₀ (min) |
|-----------------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| ZNIBU/ 0,8 | 0 | 2,0 | 23,4 | 0 | 16,2 |
| ZNIBU/ 0,8 | 20 | 5,0 | 25,8 | 2,4 | 19,2 |
| ZNIBU/1 ,2 | 0 | 3,7 | 22,6 | 3 | 16,8 |
| ZNIBU/ 1,2 | 20 | 5,3 | 28,7 | 1,8 | 37,8 |
| CBS/ 0,8 | 0 | 2,6 | 17,3 | 9,6 | 28,2 |
| CBS/ 0,8 | 20 | 4,5 | 24,4 | 6,6 | 28,8 |
| CBS/ 1,2 | 0 | 2,4 | 20,0 | 8,4 | 18 |
| CBS/ 1,2 | 20 | 4,3 | 27,5 | 6 | 30 |

ML = torque mínimo, MH = torque máximo, t_{s1} = tempo de pré-cura, t₉₀ = tempo ótimo de cura.

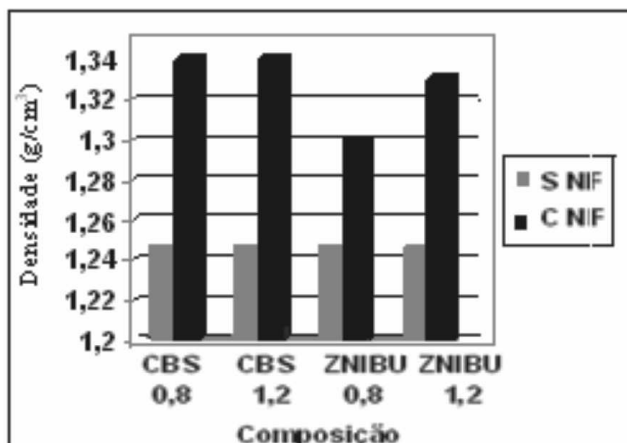


Figura 2 - Densidade das composições de NBR.

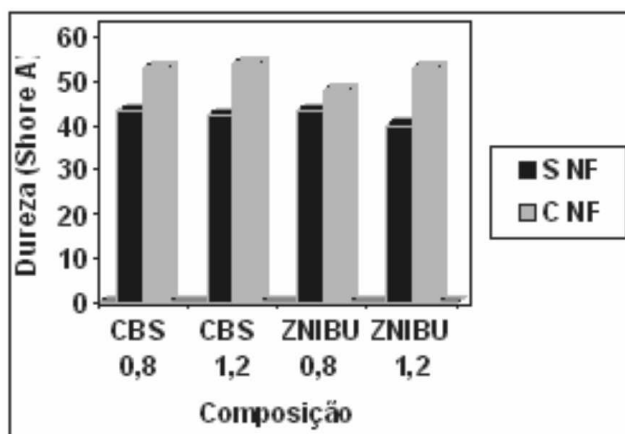


Figura 3 - Dureza (shore A) das composições de NBR.

Conclusão

De acordo com os valores observados de t_{90} pode-se classificar o ZNIBU como um acelerador de ação rápida para a borracha nitrílica. As propriedades de dureza e densidade não foram sensíveis aos diferentes aceleradores.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e à Ntriflex, pelo suprimento de borracha nitrílica. ◆

Referências

1. Barlow, F. W. **Rubber Compounding: Principles, Materials, and Techniques**. New York: Marcel Dekker, 1988.
2. Mark, E. J., Erman, B., Eirich, F. R. **Science and Technology of Rubber**, San Diego: Academic Press, 1994.
3. Oliveira, M. R. L. ; Perpetuo, G. J. ; Janczak, Jan ; Rubinger, M. M. M. **Polyhedron, Holanda**, v. No, n. prelo, 2006.
4. MINARI, R.J., GUGLIOTTA, L.M., VEJA, J.R., MEIRA, G.R. **Computers and Chemical Engineering**, v.31, n.9, p.1073-1080, 2007.
5. IOZZI, M.A., MARTINS, M.A., MATTOSO, L.H.C. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, n.2, p.93-98, 2004.
6. YASIN, T., SHAMSHAD, A., YOSHII, F., MAKUUCHI, K. **Reactive & Functional Polymers**, v.57, n.2-3, p.113-118, 2003.
7. GARBARCZYK, M., KUHN, W., KLINOWSKI, J., JURGA, S. **Polymer**, v.43, n.11, p.3169-3172, 2002.