

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}

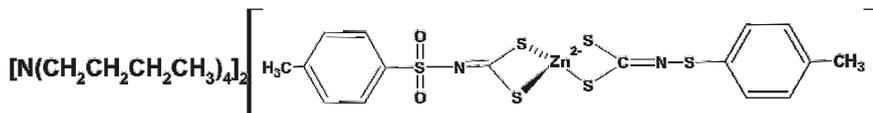


Figura 1 - Estrutura do ZNIBU [bis(4-metilfenilditiocarbimato)zincato-2 de tetrabutilamônio].

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 nitrílica (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.

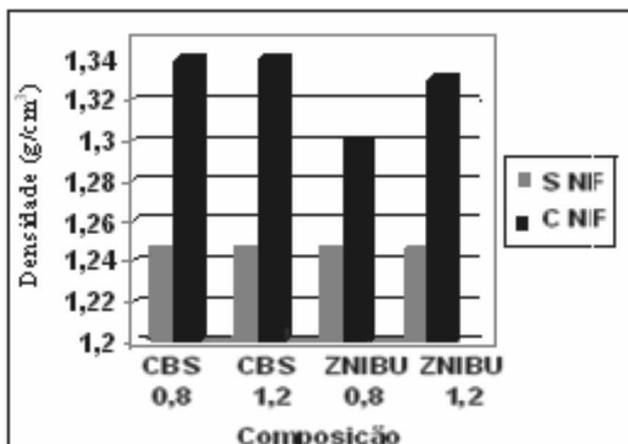


Figura 2 - Densidade das composições de NBR.

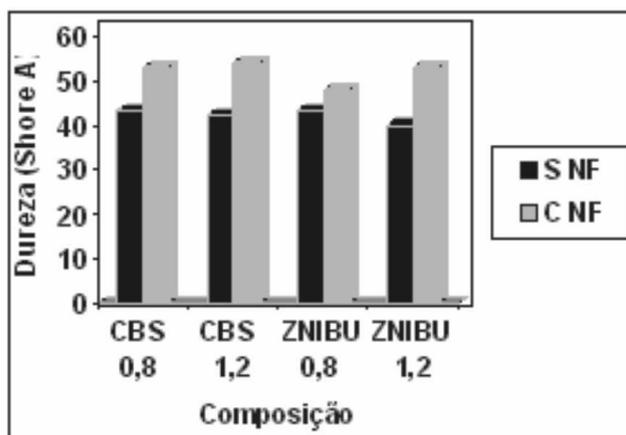


Figura 3 - Dureza (shore A) das composições de NBR.

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.