

CINETICA DE RETICULAÇÃO DE BORRACHA NITRÍLICA CARBOXILADA

Matheus M. Cossa¹, Anna Paula A. Carvalho¹, Alex S. Sirqueira^{1*}

¹ Centro Universitário Estadual da Zona Oeste -UEZO, Rio de Janeiro- RJ

RESUMO:

Este trabalho teve como objetivo estudar diferentes sistemas de vulcanização, a base de enxofre e óxido de zinco, em composições de borracha nitrílica carboxilada. A borracha nitrílica carboxilada destaca-se por sua ótima resistência à abrasão e capacidade de reticulação por óxidos metálicos formando uma rede de ligações iônicas. As propriedades mecânicas dos compostos vulcanizados foram avaliadas por ensaios de tração, módulo, envelhecimento em ar e deformação permanente a compressão. A análise do sistema óxido de zinco/enxofre/MBTS por reometria de disco oscilatório apresentou duas inflexões, indicando uma cinética de cura de natureza de segunda ordem. A partir dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos, conclui-se que o sistema óxido de zinco/enxofre/MBTS possui o melhor desempenho mecânico.

Palavras-chave: Borracha nitrílica carboxilada, XNBR, cinética, vulcanização.

ABSTRACT:

This work has as objective, the study of different vulcanization systems based on sulfur and zinc oxide in compositions of carboxylated nitrile rubber. The carboxylated nitrile rubber stands out for its great resistance to abrasion and the capacity to form strong ionic bonds in reaction with metallic oxides. The mechanical properties were appraised through tensile strength, modulus, aging in air and compression set. The analysis of the system oxide of zinc / sulfur / MBTS in oscillating disk rheometer presented two inflections, indicating a kinetics of second order. Starting from the results obtained in the mechanical rehearsals, it is ended that the system oxide of zinc / sulfur / MBTS possesses the best mechanical acting.

Keywords: Carboxylated nitrile rubber, XNBR, kinetic, vulcanization.

1 INTRODUÇÃO

A borracha nitrílica carboxilada, XNBR, é usada em aplicações onde é necessária uma alta resistência à abrasão como: cobertura de rolos de impressão, descascadores de arroz, cobertura de poços de petróleo e correias de transmissão.

A borracha nitrílica carboxilada apresenta destaque dentre as borrachas nitrílicas pela presença de grupos carboxílicos distribuídos em suas cadeias, fato que confere além de um sítio ativo adicional para a vulcanização, a melhoria de diversas propriedades como tração, resistência química,

ao rasgo e a abrasão. Outras propriedades como dureza, resistência ao rasgo e tração também são melhoradas quando comparadas à NBR. Além disso, a XNBR apresenta uma maior temperatura de trabalho contínuo e manutenção das propriedades de resistência à tensão e rasgo em altas temperaturas (BRYANT, 1970; CHEREMISINOFF, 1993).

Os grupos carboxílicos, na presença de óxidos metálicos, reagem formando ligações cruzadas iônicas. Assim, a borracha nitrílica carboxilada possui dois sítios ativos para reticulação: na cadeia carbônica, através de enxofre ou peróxido e no grupamento carboxílico, através de óxidos metálicos

(CHOUGH, 1996, IBARRA, 2002).

A cinética de vulcanização de elastômeros consiste em uma ferramenta importante para determinar os parâmetros que atuam na vulcanização, interferindo nas propriedades finais do produto (SIRQUEIRA, 2007, DOBNIKAR, 1997).

O interesse na cinética de cura ou vulcanização cresce amplamente pela necessidade das aplicações, como a uniformidade na cura de perfis em peças com espessuras diferenciadas. Dessa forma, a cinética de vulcanização tem ajudado a caracterizar várias reações que acontecem durante o processo de fabricação dos artefatos de borracha (ARRIGALA, 1970).

EXPERIMENTAL

Borracha Nitrílica Carboxilada NITRICLEAN 3350X fornecido pela Nitriflex Indústria e Comércio (Brasil); Enxofre super ventilado mesh 100 fornecido pela Interculf Ltda; MBTS (Dissulfeto de 2,2'-dibenzotiazol) fornecido pela Flexsys Indústria e Comércio Ltda (Brasil); TMTD (Dissulfeto de tetrametiluram) fornecido pela Flexsys Indústria e Comércio Ltda (Brasil) Óxido de Zinco fornecido pela Ouro Branco S.A., grau de pureza P.A (Brasil);

As composições foram preparadas em misturador aberto de cilindros Berstorff a 50°C, razão de fricção de 1:1,25, de acordo com Tabela 1.

A determinação dos parâmetros reométricos foi realizada em reômetro de disco oscilatório (ODR) a 170°C, com arco de oscilação de 1°.

O tempo ótimo de vulcanização (t90) foi calculado pela equação 1.

$$M90 = MH \times 0,9 \quad \text{Equação (1)}$$

O índice de velocidade de cura (CRI) foi calculado pela equação 2.

$$CRI = 100 / (t90 - ts1) \quad \text{Equação (2)}$$

As propriedades mecânicas medidas estão representadas em termos dos valores de resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de elasticidade. As medidas foram realizadas em máquina de ensaio universal, com velocidade de separação de garras de 200 mm/min, de acordo com a norma DIN 53510.

Os testes de envelhecimento em estufa com circulação forçada de ar, foram realizados segundo o método descrito na norma ASTM D-573, a temperatura de 70°C por 72 horas. As amostras envelhecidas foram então avaliadas quanto à resistência à tração, módulo e deformação na ruptura.

Os testes de deformação permanente à compressão (DPC) seguiram a norma ASTM D 395-89 - método B, realizado à temperatura de 70 °C por 22hs.

Tabela 1. Formulações dos compostos em PHR.

Formulações	I-5	I-10	I-15	I-20	II-1	II-2	II-3	III-1	III-2	III-3	III-4
NC 3350X	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	5,0	10,0	15,0	20,0	-	-	-	5,0	10,0	15,0	20,0
Enxofre	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MBTS	-	-	-	-	1,0	1,5	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Resultados e Discussão

A Tabela 2 apresenta os parâmetros de vulcanização obtidos através do reometro de disco oscilatório. Nota-se que o aumento na quantidade de óxido de zinco reduz os valores do tempo ótimo de cura (t90) dos compostos sem acelerador, o que indica a tendência na formação de reticulações iônicas em menor tempo.

As misturas contendo oxido de zinco apresentaram os menores valores de t90 em relação aos sistemas a base de enxofre/acelerador. Este comportamento pode indicar que a velocidade de formação das

ligações iônica é maior em relação a formação de ligações sulfídica. O tempo ótimo de cura do sistema sem o óxido de zinco foi lento em relação aos demais, pode-se atribuir esse comportamento a atuação do óxido de zinco como ativador do sistema de reticulação a base de enxofre.

O torque mínimo (ML) pode ser relacionado com a viscosidade final do composto, o aumento na proporção de ZnO resultou em aumento na viscosidade dos compostos. Essa tendência pode ser justificada pelo aumento na proporção de carga inorgânica nos compostos.

Pelos valores da taxa de reticulação, CRI, nota-se que o aumento na taxa global de formação das reticulações dos compostos vulcanizados foi maior para o sistema ZnO/S/MBTS. Pode-se justificar esse comportamento pela presença de dois agentes de reticulação presente no composto, o iônico e o sulfídico. Embora o sistema com óxido de zinco apresente os menores valores de t_{90} , a taxa global de formação de reticulados é maior pois ocorre redução no valor de ts_1 .

Nota-se o sinergismo de ligações cruzadas com o aumento significativo nos valores de torque máximo (MH) dos compostos formulados com os sistemas ZnO/S/MBTS.

Tabela 2. Dados reométricos dos compostos.

Formulações	I-5	I-10	I-15	I-20	II-1	II-2	II-3	III-1	III-2	III-3	III-4
ML	2,6	3,1	3	3,6	2,3	2,4	2,5	2,6	3,1	3,1	3,7
MH	13,9	15,3	15,2	16,1	8,2	12,3	12,3	20,3	22,3	22,6	24
ts_1	6,3	4,9	3,3	2,5	3,7	4,1	3,9	3,0	2,7	2,6	2,4
t_{90}	18,2	12,5	8,4	6,4	17,2	18,8	18,8	16,8	12,7	10,4	9,2
CRI	8,4	13,2	14,7	25,6	7,4	6,8	6,7	7,2	10,0	12,8	14,7

ML = torque mínimo; MH = torque máximo; ts_1 = tempo de pré-cura; t_{90} = tempo ótimo de cura e CRI = taxa de reticulação.

Na Figura 1, nota-se a formação de duas inflexões na curva do reometro de disco oscilatório para os compostos da série ZnO/S/MBTS. Sugere-se que essas inflexões correspondam as reticulações do sistema com óxido de zinco e o S/MBTS, respectivamente.

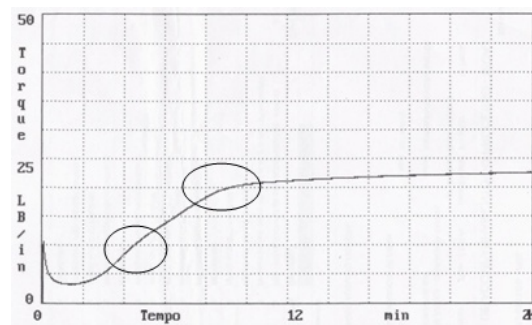


Figura 1. Curva de torque referente à composição III-3.

Na Figura 2 são apresentados os resultados dos ensaios de deformação permanente a compressão (DPC) a 70°C. Os compostos vulcanizados pelo sistema S/MBTS (série II) apresentaram os menores valores de DPC, aproximadamente 50%. O composto manteve metade das propriedades elásticas inalteradas. O sistema vulcanizado somente com ZnO, não teve desempenho semelhante ao sistema com S/MBTS, os valores de DPC encontrados foram elevados. Esse resultado sugere que as ligações iônicas não são resistentes a compressão térmica. Baixos valores de deformação também foram obtidos para sistema ZnO/S/MTBS, atingindo valores médios de 62%. Embora sejam superiores ao sistema S/MBTS. O tipo de ligação cruzada formada, iônica ou sulfídica, afeta de maneira significativa os valores de deformação permanente por compressão da borracha nitrilica carboxilada.

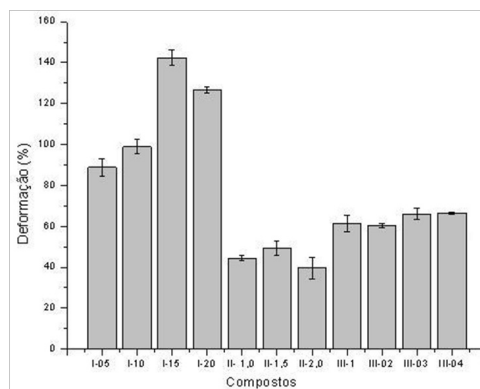


Figura 2 - Deformação permanente a compressão dos compostos.

A Figura 3 apresenta os resultados dos ensaios de envelhecimento em estufa com circulação forçada de ar dos compostos. Os compostos contendo óxido de zinco apresentaram comportamento de pos-cura. A resistência ao envelhecimento foi uma característica encontrada em todos os compostos. Os maiores valores de tração antes e após o envelhecimento estão associados ao sistema ZnO/S/MBTS, pois há uma sinergia de ligações cruzadas formadas. Nota-se a tendência de pos-cura dos compostos contendo óxido de zinco na formulação, esse resultado pode indicar que a cinética de vulcanização da borracha nitrilica carboxilada é lenta, e precisa ser concluída em etapa posterior a prensagem.

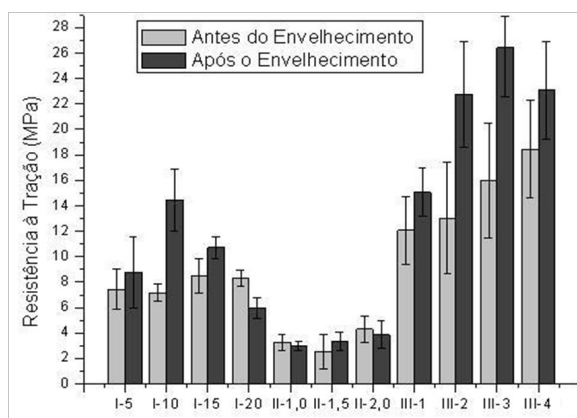


Figura 3. Envelhecimento dos Compostos.

A Tabela 3 apresenta os resultados de alongamento na ruptura, tração e módulo dos compostos vulcanizados antes e após o ensaio de envelhecimento em estufa.

Os valores de módulo a 100% apresentaram um pequeno decréscimo nos sistemas à base de enxofre. Nos sistemas contendo ZnO, o módulo de elasticidade apresentou um pequeno aumento após o envelhecimento, mantendo-se constante apenas no composto vulcanizado com 20 PHR de óxido.

Tabela 3. Resultados de tensão, módulo a 100% e alongamento na ruptura (*) antes e após o envelhecimento (**).

Amostra	Alongamento na Ruptura (%)*	Módulo (em 100%)*	Alongamento na Ruptura (%)**	Módulo (em 100%)**
I-05	1.470,6±150	0,63±0,04	1.180,30±239	0,78±0,03
I-10	1.123,0±89	0,78±0,05	1.198,20±107	1,10±0,04
I-15	1.198,9±122	0,85±0,04	1.051,70±53	1,03±0,04
I-20	1.114,5±58	0,93±0,05	749,40±83	0,88±0,05
II-1	1.820,8±337	0,32±0,03	1.621,00±145	0,30±0,01
II-2	1.418,3±81	0,30±0,02	1.777,60±246	0,29±0,02
II-3	1.557,70±237	0,42±0,02	1.666,10±278	0,32±0,01
III-1	1.645,3±137	0,66±0,02	1.353,30±27	0,98±0,09
III-2	1.209,50±244	1,06±0,01	1.233,60±132	1,51±0,09
III-3	1.313,86±154	1,09±0,08	1.327,10±78	1,50±0,04
III-4	1.313,50±130	1,13±0,02	1.197,80±111	1,67±0,06

CONCLUSÕES

- Os menores valores de t_{90} foram encontrados para os sistemas com óxido de zinco.
- O sistema de reticulação a base de ZnO/S/MBTS apresentou duas inflexões na curva reométrica, o que sugere um sistema com duas etapas de reticulação.
- As propriedades mecânicas de tração e deformação na ruptura foram otimizadas para o sistema ZnO/S/MBTS.
- As ligações sulfídicas formadas nos compostos contribuem para redução do percentual de deformação permanente a compressão.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de financiamento CNPq, CAPES, FAPERJ e a empresa Nitriflex Ind. Com. pela doação de material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- C.L. BRYANT, Carboxilated Nitrile Rubbers, IRI/PI Meeting, Southampton, 1970, p -202-206.
- A. ARRIGALA; A.M. ZALDUA; R.M. ATXURRA; A.S., "Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds" European Polymer Journal n.43,

2007,p.4783 - 4799.

N.P. CHEREMISINOFF; Elastomer technology handbook; CRC Press, 1993.

S. CHOUGH; D. CHANG; “Thiuram-accelerated sulfur vulcanization. IV. Zinc dimethyldithiocarbamate-accelerated sulfur vulcanization”Journal of Applied Polymer Science v. 61, 1996, p. 449.

T. M. DOBNIKAR; T. MARINOVIC; Z. SUSTERIC; Kautschuk Gummi Kunststoffe, v.50, n.9., 1997, p.613-617.

L. IBARRA; A. M. FERNANDEZ; M. ALZORRIZ ; “Mechanistic approach to the curing of carboxylated nitrile rubber (XNBR) by zinc peroxide/zinc oxide”Polymer, v.43, n.5, 2002, p.1649-1655.

A.S.SIRQUEIRA, B.G.SOARES,“The Effect of Functionalized Ethylene Propylene Diene Rubber (EPDM) on the Kinetics of Sulfur Vulcanization of Normal Rubber/EPDM Blends”Macromolecular Materials and Engineering, 2007.