

Propriedades Tecnológicas de Sistemas Elastoméricos Vulcanizados Contendo NBR com Cargas Celulósicas

Eloisa Biasotto Mano e Regina Célia Reis Nunes

Resumo: Compósitos elastoméricos de copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR) e celulose regenerada (celulose II) ou celulose nativa (celulose I) foram preparados. As cargas celulósicas foram usadas na faixa de 0-30 phr. A técnica empregada para a incorporação de celulose II a NBR baseou-se na coprecipitação de mistura de látex NBR e solução aquosa de xantato de celulose. As composições de NBR-celulose I foram preparadas pela mistura, em moinho de cilindros, da carga em pó, adicionada à borracha sólida. Os compósitos resultantes foram investigados através de métodos reológicos e mecânicos. Os melhores resultados foram para o sistema NBR-celulose II.

Palavras-Chave: compósitos de copolímero de butadieno-acrilonitrila; cargas celulósicas; misturas de NBR-celulose.

INTRODUÇÃO

A mistura de borracha com pós finamente divididos vem sendo encarada como uma arte tão antiga quanto a própria da borracha. Inicialmente as cargas eram usadas para diminuir o custo, bem como aumentar a rigidez e a dureza; foi percebido que algumas delas provocam também aumento na resistência mecânica. O mecanismo de reforço ainda permanece controverso, mesmo após quase um século de trabalhos dedicados a este assunto por competentes cientistas. Esta situação resulta da complexidade química e física dos compósitos elastoméricos[1].

Além do tamanho e da área superficial, a forma das partículas e a estrutura das cargas constituem importantes características. A forma mais simples é a esférica; pode ainda ocorrer que as dimensões em duas direções sejam muito menores do que na terceira: as partículas se apresentam como bastões ou agulhas e, nos casos extremos, como fibras. Por exemplo, fibras curtas, com razão comprimento/diâmetro entre 50-200, usadas como carga

apresentam ação reforçadora em borrachas vulcanizadas; comunicam alta rigidez e ao mesmo tempo grande redução no alongamento, particularmente na direção das fibras, caso estejam orientadas na peça. Fibras sintéticas de poliamida, alifática e aromática, fibras de vidro e de carbono, bem como fibras naturais de celulose e asbesto, podem atuar como componentes estruturais em compósitos de matriz elastomérica[2].

Em trabalhos anteriores desenvolvidos neste laboratório, foi verificado que a coprecipitação da celulose, sob a forma de solução aquosa de xantato, em mistura aos elastômeros, sob a forma de látices, permitia a obtenção de material com excelente dispersão das moléculas de celulose em meio às moléculas do elastômero. As misturas resultantes, formuladas e vulcanizadas convenientemente, revelaram características interessantes quando comparadas aos elastômeros correspondentes, porém sem a adição de carga (vulcanizados do tipo goma pura) [3-5].

Neste trabalho é relatado o comportamento reológico e mecânico de misturas obtidas com NBR e cargas celulósicas

Eloisa Biasotto Mano e Regina Célia Reis Nunes - Instituto de Macromoléculas - Universidade do Rio de Janeiro C.P. 68525-CEP 21945-970 - Rio de Janeiro, RJ.

cas. Embora os grupamentos nitrila do copolímero elástico propiciem afinidade pelo componente celulósico, somente se observou ação reforçadora no compósito quando se utilizou o processo de dispersão da celulose na borracha através da co-coagulação da mistura de látex de NBR e solução de xantato de celulose.

PARTE EXPERIMENTAL

Foram utilizados os seguintes materiais: elastômero NBR (copolímero de butadieno e acrilonitrila), tipo 615 B, com 33% em acrilonitrila, como látex e como sólido (Nitriflex S.A. Indústria e Comércio); xantato de celulose, com 10% em celulose regenerada ou celulose II, 2,1% em enxofre total e 6,2% em NaOH (Rhodia Indústrias Químicas e Têxteis S.A.); celulose nativa ou celulose I, tipo 3E-200 (Staucel Produtos Químicos Ltda); óxido de zinco (Uniroyal); ácido esteárico (Companhia Estearina Paranaense); enxofre (Pró-Análisis Industriais Químicas LTDA); N-t-butil-benzotiazol-sulfenamida, TBBS (Indústrias Monsanto S.A.). Todos os produtos foram utilizados como recebidos.

Procedeu-se à mistura de látex de NBR e xantato de celulose em reator cilíndrico, de fundo oval, de 13 litros de capacidade, de aço inoxidável, com 23 cm de diâmetro e 30 cm de altura. O sistema de homogeneização consistia de haste metálica com duplos agitadores, tendo cada um, três lâminas. Este sistema apresentava-se ligado a um motor 1/2 HP, permitindo velocidade constante de 3000 rpm (5). As quantidades das diferentes misturas elastômero-celulose foram calculadas com base no volume útil do reator, observando-se as diluições necessárias à homogeneização dos sistemas. A concentração do látex foi de 20%; os teores de xantato de celulose foram calculados de modo que a celulose II estivesse na faixa de 10 a 30 phr. Como coagulante, foi lentamente adicionada solução aquosa de mistura molar 1:1 de ácido sulfúrico e sulfato de zinco, sob agitação. Completada a coagulação, obtiveram-se finas partículas de borracha-celulose II, que foram submetidas a exaustiva remoção do ácido residual, com água destilada. Após filtração da suspensão aquosa sob vácuo, as partículas foram lavadas com etanol para facilitar a secagem do produto, que foi realizada em estufa a 60°C [3-5].

Para fins de comparação, foram preparadas misturas vulcanizadas de NBR sólido, em fardo, com e sem adição de celulose I. Todas as composições foram realizadas obedecendo a normas [6a], em misturador de cilindros BERSTORFF, de 10cm X 22,5cm, utilizando formulação apresentada na Tabela 1. A diferença básica entre a preparação das misturas para a vulcanização contendo celulose II ou celulose I é que, no primeiro caso, a celulose é incorporada ao elastômero por coprecipitação, e no segundo caso, a celulose é adicionada à borracha diretamente, sob a forma de pó, no misturador de cilindros.

TABELA 1

COMPOSIÇÃO VULCANIZADA (6a)

Componentes	Partes (phr)
NBR	100
Óxido de zinco	3,0
Ácido esteárico	1,0
Enxofre	1,5
TBBS	0,7
Celulose	(0-30)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros de vulcanização (Tabela 2) foram retirados de curvas reométricas obtidas no reômetro de disco oscilatório [6b] modelo TM-100, a 150°C. Destas curvas, os tempos ótimos de vulcanização foram calculados para as diferentes composições, que foram moldadas por compressão para a obtenção de placas, destinadas à obtenção dos corpos de prova [6c].

O comportamento mecânico das diferentes composições foi avaliado através dos seguintes ensaios: resistência à tração [6d], (Tabela 3), à abrasão [6e], ao rasgamento [6f], a dureza [6g], deformação permanente à compressão (DPC) [6h] e resiliência (6i) (Tabela 4).

A avaliação geral dos resultados revela nítida diferença de comportamento dos compósitos, em função das cargas celulósicas em estudo (Tabelas 2 a 4), com ampla superioridade da celulose II como carga. Quando aos parâmetros reológicos, nota-se que o torque mínimo, relacionada à viscosidade das composições, aumentam com o teor crescente em carga, como se poderia esperar. Este acréscimo, entretanto, é mais pronunciado nas composições com celulose II, influenciado pelo processo de incorporação da celulose, e sugere uma interação borracha-carga em maior grau, confirmado pelos resultados de torque máximo, cujos valores estão diretamente ligados à formação de ligações cruzadas (7,8). Pela Tabela 1, verifica-se que as quantidades de enxofre e do acelerador TBBS, que contribuem para a formação de ligações cruzadas, não variam em relação ao elastômero. Assim, os efeitos observados podem advir do grau de dispersão das partículas no elastômero, gerando fases de dimensões micelares, no caso da celulose II, e de interações devidas ao grupamento nitrila da borracha, que confere polaridade ao polímero, fazendo com que haja um acoplamento mais perfeito entre a carga e o elastômero.

Verifica-se também, através da Tabela 2, que há uma aceleração nas misturas com celulose II em relação às misturas com celulose I, quando comparadas à composição sem carga (goma pura). Os tempos de pré-vulcanização e os tempos ótimo de vulcanização são sempre menores para as composições com carga, atingindo os mais baixos valores quando a carga é celulose II, em que a dispersão foi a nível micelar.

TABELA 2

CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS DA VULCANIZAÇÃO

Composição (phr)	Torque mínimo (dN.m)	Torque máximo (dN.m)	Torque 90% (dN.m)	Pré-vulcanização (min.)	Tempo ótimo (min.)
NBR goma pura	5,4	18,1	16,8	11,0	30,0
NBR 10 cel II	10,6	46,3	42,7	4,5	16,5
NBR 15 cel II	14,7	55,1	51,1	2,8	15,0
NBR 20 cel II	14,7	61,0	56,4	2,5	15,0
NBR 30 cel II	32,2	111,3	103,4	1,3	15,0
NBR 10 cel I	7,0	39,0	35,7	8,0	37,0
NBR 15 cel I	8,1	45,2	41,5	7,8	37,0
NBR 20 cel I	7,9	46,7	42,8	7,8	37,5
NBR 30 cel I	9,9	50,6	46,6	7,8	37,5

A análise gráfica dos dados referentes às propriedades mecânicas foi realizada através das Figuras 1-5.

As curvas de tensão versus deformação ilustram o efeito do tipo e quantidade das cargas celulósicas usadas nas misturas (Figura 1).

TABELA 3

CARACTERÍSTICAS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE SISTEMAS ELASTOMÉRICOS COM CARGAS CELULÓSICAS

Composição (phr)	Resistência à tração (MPa)	Módulo a 300% (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Energia de ruptura (J/m ²)
NBR goma pura	2,5	1,2	625	7,9
NBR 10 cel II	4,9	3,0	550	15,5
NBR 15 cel II	6,6	4,6	475	17,5
NBR 20 cel II	7,9	5,2	440	18,3
NBR 30 cel II	5,0	—	200	—
NBR 10 cel I	2,4	1,7	575	9,2
NBR 15 cel I	2,6	2,1	475	8,9
NBR 20 cel I	2,5	2,2	450	9,0
NBR 30 cel I	2,6	2,4	450	10,0

A resistência das diferentes composições em relação à tração, pode ser avaliada pela energia de ruptura de cada mistura, medida pela área sob essas curvas (Figura 2). Os mais altos valores são para os compósitos com celulose II.

Além da resistência à tração, os ensaios de resistência ao rasgamento e à perda por abrasão dão informações importantes sobre a influência das cargas usadas, quanto ao reforço, nas composições elastoméricas. Os resultados obtidos na análise gráfica dessas duas últimas propriedades (Figura 3) mostram que, quanto à resistência ao rasgamento, o aumento de carga acarreta valores mais altos, sendo mais significativos para composições com celulose II. Nestes sistemas, a resistência à abrasão é mantida até 15phr, quando então se inicia o rápido desgaste do material, provocado por microfaturas. As composições com melhor desempenho mecânico são aquelas em que a carga celulósica dispersa na matriz polimérica, por co-coagulação (Figura 3).

TABELA 4

COMPORTAMENTO MECÂNICO DE SISTEMAS ELASTOMÉRICOS VULCANIZADOS

Composição (phr)	Dureza (Shore A) (°)	Perda por abrasão (g/1000 rev.)	Resiliência (%)	Rasgamento (MN.m)	DPC* (%)
NBR goma pura	50	0,04	33	1,5	30
NBR 10 cel II	62	0,05	28	2,5	49
NBR 15 cel II	68	0,07	26	3,6	51
NBR 20 cel II	73	0,11	25	3,7	58
NBR 30 cel II	81	0,32	20	4,0	65
NBR 10 cel I	59	0,25	30	1,9	—
NBR 15 cel I	63	0,37	27	2,1	—
NBR 20 cel I	66	0,45	26	2,4	41
NBR 30 cel I	72	0,55	24	2,5	45

* DPC — Deformação permanente à compressão

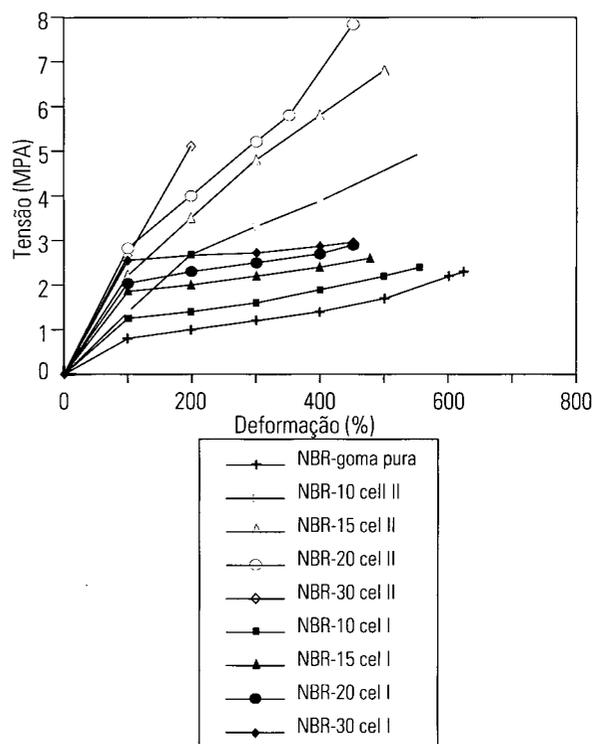


Fig. 1 - Curvas de tensão versus deformação de compostos vulcanizados

A correlação entre duas propriedades mecânicas que estão relacionadas com a recuperação elástica dos compósitos, a resiliência e a deformação permanente à compressão (DPC), é visualizada na Figura 4. Quando os resultados destas duas propriedades são comparados aos da composição tipo goma pura, observam-se, valores decrescentes, à medida que aumenta o teor das diferentes cargas celulósicas, sendo este decréscimo mais

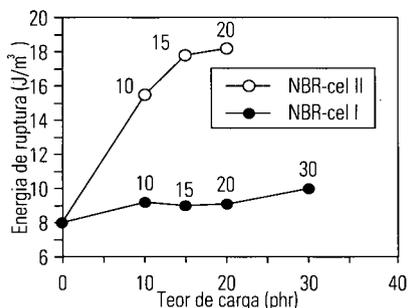


Fig. 2 - Energia de ruptura de compósitos vulcanizados

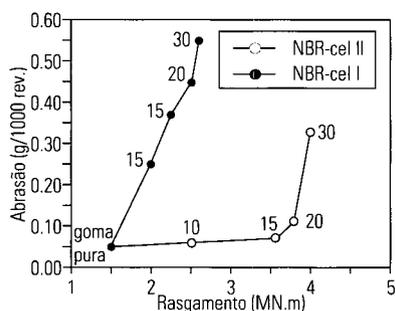


Fig. 3 - Correlação entre a resistência à abrasão e ao rasgamento de compósitos vulcanizados

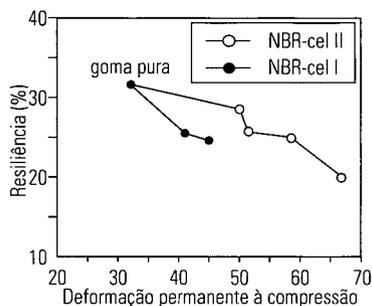


Fig. 4 - Correlação entre resiliência e deformação permanente à compressão (DPC) em compósitos vulcanizados

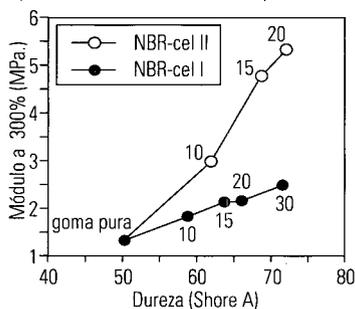


Fig. 5 - Correlação entre módulo e dureza em compósitos vulcanizados

pronunciado nos sistemas com celulose I, o que era de se esperar.

Informações bastante interessantes podem ser tiradas pela análise gráfica da Figura 5, onde o módulo a 300% está relacionado à dureza, uma vez que o significado destes dois ensaios corresponde à resistência do material a pequenas deformações. Estas duas propriedades aumentam

com a quantidade de carga incorporada; nota-se que a celulose I é menos efetiva que a celulose II. Estes resultados são corroborados pelo torque máximo (Tabela 2), que mede o enriquecimento da massa, a medida que se formam as ligações cruzadas.

CONCLUSÕES

— A celulose II, incorporada ao sistema elastomérico sob a forma molecular, foi muito mais efetiva que a celulose I, adicionada sob a forma de pó;

— Os parâmetros de vulcanização mostram os melhores resultados para as composições com celulose II, indicando interação do grupamento nitrila com o grupamento celulósico durante a coprecipitação;

— A elevação das propriedades mecânicas foram observadas para o sistema NBR-celulose II, quando comparado ao sistema NBR-celulose I.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem a valiosa colaboração das indústrias: Rhodia Indústria Químicas e Têxteis S.A., Nitriflex S.A. Indústria e Comércio, Staucel Produtos Químicos Ltda., pelo fornecimento dos materiais empregados neste trabalho, e ao Instituto Nacional de Tecnologia por alguns ensaios realizados em seus laboratórios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - BOONSTRA, B.B. — "Reinforcement by fillers" em C.M. Blow e C. Hepburn, "Rubber Technology and Manufacture", Butterworth, London, 1982.
- 2 - ABRATE, S. — Rubber Chemistry and Technology, 59, 384, 1986.
- 3 - MANO, E.B.; NUNES, R.C.R. & CUNHA LIMA, L.C.O. — Patente Brasileira 7.502.614, 1975.
- 4 - NUNES, R.C.R. — "Microestrutura Polissacarídica e Ação Reforçadora em Elastômeros", Tese de Mestrado, Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 1975.
- 5 - Nunes, R.C.R. — "Celulose Renegerada em Compósitos Elastoméricos", Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas, UFRJ, Rio de Janeiro, 1989.
- 6 - American Society for Testing and Materials, Section 9, 901, Philadelphia, 1986. a) ASTM D 3187; b) ASTM D 2084; c) ASTM D 182; d) ASTM D 412; e) ASTM D 1044; f) ASTM D 624; g) ASTM D 2240; h) ASTM D 395; i) ASTM D 2632.
- 7 - PAIK, N.C. & CHOI, S.Y. — IRC'85 Kyoto International Rubber Conference (Japan Society of Rubber Industry) — Proceedings — Paper nº 1683, pág. 262, Kyoto, Japan, 15-18 October, 1985.
- 8 - ONOUCHI, Y.; INAGAKI, S.; OKAMOTO, H. & J. FURUKAWA, J. — IRC'85 Kyoto International Rubber Conference (Japan Society of Rubber Industry), Proceedings — Paper nº 1608, pág. 248, Kyoto, Japan, 15-18 October, 1985. ●