



DESENVOLVIMENTO DE NOVOS ÓLEOS DE PROCESSAMENTO PARA BORRACHA NITRÍLICA

H.C. PEIXOTO^{1,2}, T.M. PAULA¹, D.C. SAPADAR² e A.S. SIRQUEIRA¹

¹ Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Unidade de Polímeros

² Ipiranga Indústria e Comércio, Centro de Tecnologia

E-mail: alexsirqueira@uezo.rj.gov.br

RESUMO: Neste trabalho, realizou-se o estudo comparativo de propriedades mecânicas e térmicas entre dois óleos experimentais e um óleo comercial utilizado na indústria de borracha (óleo da marca Petrobras). Os óleos experimentais foram desenvolvidos em parceria com a empresa Ipiranga Indústria e Comércio. Fez-se a incorporação de 10 pcr dos óleos em matriz de borracha nitrílica. O tempo necessário para total incorporação do óleo na borracha foi maior para o óleo experimental com menor viscosidade. Os óleos experimentais apresentaram propriedades reométricas de vulcanização comparáveis ao óleo comercial. Nos estudos das propriedades mecânicas de resistência à tração, deformação na ruptura e dureza não foram observadas variações significativas. A caracterização por DSC demonstrou que o óleo experimental de menor viscosidade gera maior quantidade de energia de vulcanização. O ensaio de resistência ao envelhecimento apresentou menor variação percentual para esse mesmo óleo. Conclui-se que os óleos experimentais desenvolvidos nesse estudo podem ser utilizados como auxiliares de processamento para a borracha nitrílica.

PALAVRAS-CHAVE: Borracha nitrílica; Vulcanização; Processamento de borracha; Auxiliares de processamento.

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia da borracha utiliza conhecimento de várias áreas da ciência dos materiais e da química, devido à complexidade do processo de vulcanização.

O processo de vulcanização é caracterizado por reações químicas que ocorrem, geralmente, com enxofre em temperatura e tempo controlados. A borracha incorpora em sua estrutura moléculas de enxofre, os quais formam ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Isso permite uma maior resistência à perda de elasticidade no aquecimento, pois suas cadeias são capazes de retornar à sua conformação inicial depois de uma deformação máxima, ou seja, trata-se da mudança do material que passa do estado plástico ao estado elástico (Grisson, 2010).

A determinação exata do processo e das condições de vulcanização, isto é, tempo, temperatura e pressão, deve ser feita não só tendo em vista a composição empregada, mas também as dimensões do artefato a ser fabricado e sua aplicação.

A formulação ideal para que um artefato de borracha vulcanizada atinja as propriedades finais desejadas exige do formulador experiência e amplo conhecimento dos aditivos utilizados. Dentre os aditivos mais usados na indústria da borracha, podemos citar as cargas

de reforço, os aceleradores, os peróxidos, os ativadores de vulcanização, os antioxidantes e os auxiliares de processamento (óleos de processamento) (Rabelo, 2000).

Os auxiliares de processamento reduzem a viscosidade da borracha, promovem a dispersão dos ingredientes da formulação e a homogeneização do composto. Os auxiliares de processamento podem ser ceras, polímeros de baixo peso molecular e os óleos plastificantes (extensores de cadeia). Esses óleos são obtidos do petróleo e consistem fundamentalmente de carbono e hidrogênio, sob a forma de hidrocarbonetos.

Comumente, os óleos dos compostos das séries parafínicas, naftênicas e aromáticas são utilizados pela indústria da borracha, embora pesquisadores busquem materiais alternativos e de fontes renováveis para serem utilizados como auxiliares de processamento.

A utilização inadequada e indiscriminada de recursos não renováveis tem gerado situações de desequilíbrio ambiental, algumas temporárias e outras de caráter irreversível (Souza, 2011; Sirqueira *et al.*, 2009).

Para a indústria da borracha, a escolha correta de um óleo de processamento depende da afinidade do elastômero com esse óleo. Dessa maneira, evita-se o problema de exsudação do óleo para a superfície do artefato vulcanizado (Marcilla, 2008).

O desenvolvimento de novos auxiliares de processamento para a indústria de borracha é importante, pois possibilita a ampliação da oferta desse produto.

Neste trabalho, foi analisado o desempenho de dois óleos experimentais desenvolvidos pela empresa Ipiranga Indústria e Comércio, como alternativas a um óleo de processamento comercial (óleo da marca Petrobras).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

A borracha utilizada neste estudo foi a borracha nitrílica, NBR N-615 (teor de acrilonitrila = 33 %, viscosidade Mooney = 60 e polimerização a frio), fornecida gentilmente pela empresa Nitriflex Indústria e Comércio. O sistema de vulcanização utilizado foi composto por óxido de zinco, ácido esteárico, TMTD, enxofre e óleo Petrobras, todos fornecidos pela empresa Rubber Cya. O clorofórmio foi fornecido pela empresa Vetec. Óleos experimentais foram gentilmente cedidos pela empresa Ipiranga S/A.

2.2 Preparo das misturas e medidas reométricas

As misturas de NBR contendo os óleos de processamento foram preparadas inicialmente em mini-misturador Brabender, utilizando rotores do tipo Banbury, velocidade de rotação de 60 rpm e temperatura de processamento de 50 °C, de acordo com a norma ASTM D3187-06. Em seguida, as amostras foram laminadas em misturador de cilindros a 50 °C, com velocidade de rotação de 20 e 22 rpm, de acordo com a norma ASTM D3187-06. A Tabela 1 apresenta as principais características dos óleos estudados neste trabalho.

Tabela 1 – Características físico-químicas dos óleos de processamento.

Características	Método	Óleo comercial	Óleo experimental 2	Óleo experimental 3
Aspecto	Visual	Levemente opaco	Escuro	Escuro
Densidade 20/4 °C	ASTM D 4052	0,96175	1,00825	0,99342
Ponto de Fulgor, °C	ASTM D 92	280	232	230
Viscosidade cinemática a 100 °C, cSt	ASTM D 445	50,07	56,25	36,64
Nº de acidez, mgKOH/g	ASTM D 664	0,03	0,34	0,20
Índice de refração (20°C)	ASTM D 1218	1,53833	1,58842	1,57657

Para estudar o efeito dos óleos de processamento nos parâmetros de vulcanização, foi utilizada formulação à base de enxofre, conforme Tabela 2.

Foram obtidas três formulações com a NBR, F1 (contendo o óleo comercial), F2 (contendo o óleo experimental 2) e F3 (contendo o óleo experimental 3). As composições foram formuladas para 100 pcr (parte por cem partes de borracha).

Tabela 2 – Formulação do sistema de vulcanização utilizado para borracha nitrílica.

Formulação em pcr			
	F1	F2	F3
NBR	100	100	100
Óleo comercial	10	--	--
Óleo Experimental 2	--	10	--
Óleo Experimental 3	--	--	10
Ácido esteárico	1	1	1
Oxido de zinco	2,5	2,5	2,5
Enxofre	0,5	0,5	0,5
TMTD	2	2	2

Inicialmente, no mini-misturador, foi processada a borracha NBR por 3 minutos e, em seguida, foram adicionados 10 pcr de óleo de processamento, com tempo de homogeneização de 2 minutos. Após esse período de processamento, foram adicionados os agentes de vulcanização, obedecendo à seguinte ordem: óxido de zinco (2,5 pcr), ácido esteárico (1 pcr), enxofre (0,5 pcr) e TMTD (2 pcr).

O tempo de processamento após a adição de cada componente foi de aproximadamente 2 minutos. Os parâmetros de vulcanização das misturas foram determinados a partir dos dados obtidos pelo reômetro de disco oscilatório, RDO, que operou nas seguintes condições de análise: arco de oscilação de 1°, tempo de vulcanização de 24 minutos, temperatura de 170 °C, de acordo com a norma ASTM D-2084-11.

2.3 Caracterizações

Os parâmetros de vulcanização obtidos através do RDO foram utilizados para a moldagem por compressão das misturas em prensas hidráulicas à temperatura de 170 °C. Os corpos de prova para o ensaio de resistência à tração foram obtidos de acordo com a norma DIN 53504. O ensaio de tração foi realizado em uma máquina universal de ensaios EMIC, com velocidade de separação de garras de 200 mm.minutos⁻¹.

A resistência ao inchamento em solvente orgânico foi realizada para avaliar o grau de reticulação das amostras. A metodologia consistiu em preparar os corpos de prova no formato retangular (2x3 cm), pesar e imergi-los em clorofórmio até atingirem peso constante (equilíbrio), obtido após 48 horas de imersão.

As misturas vulcanizadas foram submetidas ao ensaio de envelhecimento em estufa com circulação forçada de ar, na temperatura de 100 °C durante 48h.

Os estudos envolvendo a entalpia de vulcanização foram obtidos através da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) em equipamento DSC 200 F3 Maia. As análises foram realizadas em atmosfera inerte: N₂ com fluxo de 50 ml.minutos⁻¹, razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. Todas as amostras analisadas tinham aproximadamente 5 mg.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar o tempo de incorporação dos óleos na borracha, e, conseqüentemente, a afinidade entre o óleo e a borracha, utilizou-se o equipamento mini-misturador que funciona como um reômetro de torque.

A Figura 1 apresenta as curvas de torque obtidas pelo mini-misturador durante a incorporação do óleo no processamento da borracha nitrílica.

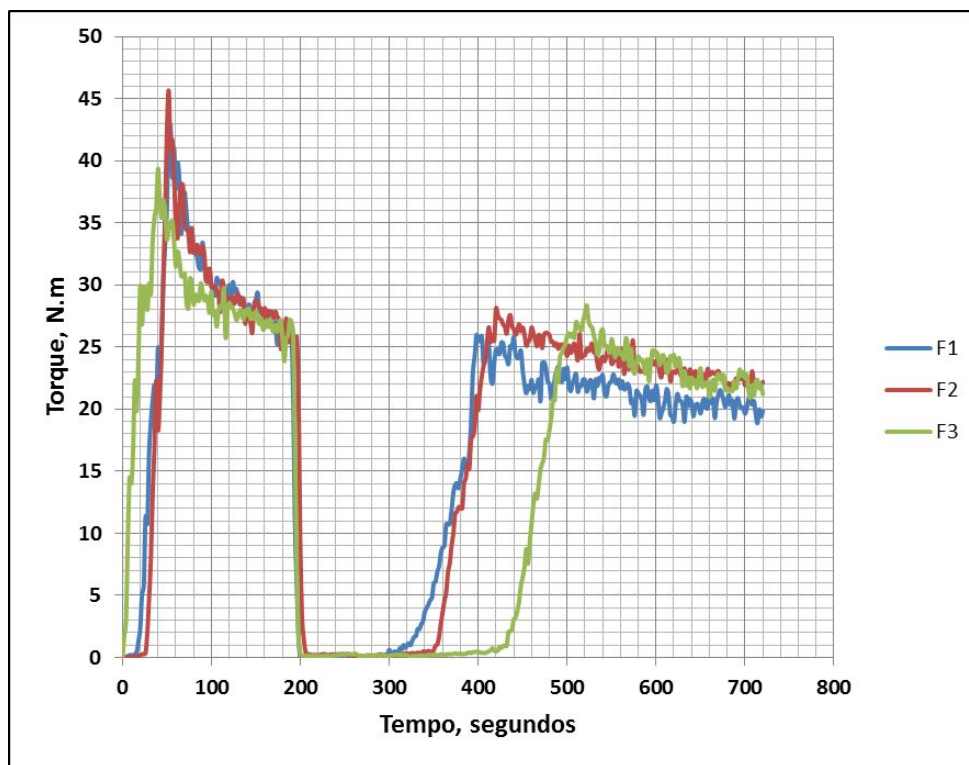


Figura 1 – Curvas de torque da incorporação do óleo de processamento na borracha nitrílica.

Analisando as curvas, nota-se que a adição da borracha no mini-misturador, estágio inicial da curva, ocasiona elevação brusca nos valores de torque.

Esse comportamento é justificado pela maior resistência ao cisalhamento oferecida pela borracha em função do seu alto peso molecular, exigindo maior quantidade de energia durante o processamento.

Após a elevação do torque, nota-se tendência de queda desse comportamento, pois ocorre quebra das ligações covalentes da borracha e a redução da viscosidade de processamento.

Ao atingir o tempo de processamento de 200 segundos, verificam-se baixos valores de torque, ocasionados pela adição do óleo de processamento, que inicialmente lubrificou toda a câmara de mistura, rotores e a borracha.

Entretanto, após alguns segundos de processamento, nota-se novamente a elevação do torque. Esse comportamento é atribuído ao efeito da incorporação do óleo na borracha, gerando maior resistência.

Ao comparar o comportamento dos três óleos de processamento na borracha nitrílica, nota-se que o óleo comercial e o óleo experimental 2 têm comportamento semelhante. O óleo experimental 3 apresentou maior tempo de incorporação na borracha. Esse comportamento pode estar relacionado à baixa viscosidade desse óleo (Bizi, 2007; Sirqueira, 2009).

Os valores de torque final foram superiores ao valor da formulação com o óleo comercial. Esse resultado sugere que os óleos desenvolvidos preservam mais as ligações covalentes da borracha, o que poderá contribuir para o aumento das propriedades mecânicas de tração das amostras vulcanizadas. Uma das principais caracterizações empregadas na tecnologia da borracha é a reometria de disco oscilatório (RDO), que mede o

desenvolvimento do torque durante o processo de vulcanização, caracterizado pela formação de uma rede tridimensional de ligações cruzadas com o enxofre. Sabe-se que esse fenômeno ocorre sob o efeito da temperatura e da pressão. Entretanto o mecanismo de formação dessa rede tridimensional ainda não foi totalmente esclarecido pelos pesquisadores da área (Oliveira, 2002; Costa a, 2003; Sirqueira *et al.* 2006). Vários modelos cinéticos são utilizados para justificar o comportamento observado (Costa b, 2003). Através dos dados obtidos pelo RDO, avalia-se a influência dos componentes da formulação. Os principais parâmetros obtidos por essa técnica são: torque máximo, torque mínimo, tempo ótimo de cura e o tempo de segurança.

A Tabela 3 apresenta os resultados das propriedades reométricas das formulações de NBR contendo diferentes óleos de processamento.

Para este estudo, optou-se por utilizar um sistema de vulcanização classificado como eficiente, em que a quantidade de enxofre é inferior à quantidade de acelerador (TMTD). A literatura recomenda o uso desse sistema de vulcanização em função da baixa solubilidade do enxofre na NBR (Sirqueira, 2014).

O torque mínimo está relacionado com a viscosidade da borracha processada. Independentemente do óleo utilizado, o valor do torque mínimo foi semelhante para as formulações estudadas. A ação dos óleos experimentais em relação ao torque mínimo foi semelhante ao óleo comercial.

A principal função do óleo de processamento é reduzir a viscosidade da borracha, gerando economia energética de processamento. O percentual de redução de viscosidade foi o mesmo para as três formulações, embora tenha sido observado pelo mini-misturador uma tendência a valores de torque final de processamento superiores para as formulações F2 e F3.

Outro parâmetro obtido pelo reômetro de disco oscilatório é o torque máximo, que está relacionado com a densidade de ligações cruzadas na amostra vulcanizada. Esse parâmetro mede diretamente a eficiência da vulcanização.

Quanto maior for o valor de torque máximo, maior a quantidade de ligações cruzadas. Uma borracha com baixa densidade de ligações não é algo desejado, pois isso diminuirá o desempenho mecânico do artefato. Nota-se que a borracha contendo o óleo experimental 3 apresentou menor valor de torque máximo. Esse resultado sugere maior eficiência de lubrificação das cadeias da borracha vulcanizada.

Os parâmetros de vulcanização relacionados com o tempo são: tempo de segurança e tempo ótimo de vulcanização.

O tempo de segurança é o tempo em que se inicia a formação das ligações cruzadas provocadas pela vulcanização. Observa-se uma pequena tendência em reduzir o tempo de segurança, no caso das borrachas formuladas com os novos óleos, em relação ao óleo comercial.

Não houve variação significativa nos valores do tempo ótimo de vulcanização para as formulações estudadas neste trabalho. Assim, pode-se especular que os novos óleos não interferem na cinética de vulcanização da borracha nitrílica.

Tabela 3 - Parâmetros de vulcanização da borracha nitrílica.

Parâmetros de vulcanização		
F1	F2	F3
Torque mínimo, dN.m		
8,23	8,23	8,26
Torque máximo, dN.m		
48,99	46,34	45,47
Tempo de segurança, minutos		
1,46	1,27	1,29
Tempo ótimo de vulcanização, minutos		
3,41	3,29	3,28

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos pelo estudo da vulcanização através da técnica de calorimetria diferencial de varredura. Essa é uma técnica sensível e pode-se mensurar a quantidade de calor liberada durante a vulcanização.

Nota-se que as três curvas apresentam o mesmo comportamento. O primeiro pico observado é endotérmico e está relacionado com a fusão do óxido de zinco.

As amostras contendo diferentes óleos de processamento apresentaram a temperatura de pico de vulcanização similar.

Nota-se que os valores da entalpia de vulcanização dos óleos experimentais foram superiores ao óleo comercial (1,3 J/g). O óleo experimental 3 foi o que apresentou o maior valor de entalpia de vulcanização (1,91 J/g). Assim, especula-se que a densidade de ligações cruzadas dessa formulação (F3) seja maior em relação às formulações F1 e F2.

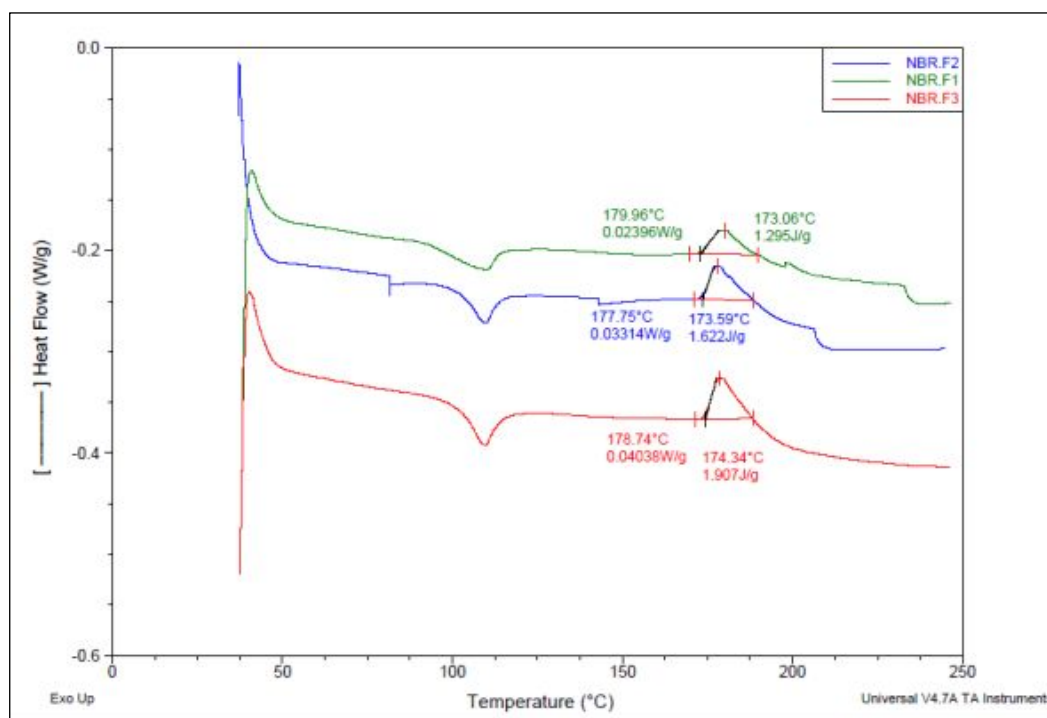


Figura 2 – Curvas de DSC das formulações de NBR.

Na Tabela 4, são apresentados os resultados das propriedades mecânicas de resistência à tração, deformação na ruptura e dureza.

Através dos resultados, observa-se que a amostra F3 apresenta material vulcanizado mais flexível e de menor dureza, o que corrobora com os resultados obtidos pelo reômetro de disco oscilatório. A redução no torque máximo não provocou redução na quantidade das ligações cruzadas, apenas maior lubrificação das cadeias.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas.

	Tração na ruptura, (Mpa)	Deformação na ruptura, (%)	Dureza, (Shore A)
F1	1,40 ± 0,15	421 ± 50	35
F2	1,33 ± 0,33	456 ± 27	40
F3	1,45 ± 0,13	489 ± 31	33

Para avaliar a resistência à degradação das ligações cruzadas formadas durante a vulcanização, as amostras foram submetidas ao envelhecimento acelerado em estufa de circulação forçada de ar. Se houver aumento no valor percentual, é o indicativo de que ocorreram novas ligações cruzadas da amostra, tornando o material mais resistente.

A Figura 3 apresenta os resultados da variação percentual de tração na ruptura para as amostras, antes e após o ensaio de envelhecimento em estufa.

Nota-se que todas as amostras obtiveram valor positivo para o valor de tração, o que indica que sofreram o efeito de pós-cura. A pós-cura é caracterizada pelo aumento na propriedade após o ensaio de envelhecimento.

A literatura reporta inúmeros exemplos (Souza, 2011) desse comportamento para diferentes borrachas. Vale destacar que o efeito da pós-cura indica que o sistema de vulcanização escolhido não produz totalmente as ligações cruzadas no material no tempo ótimo de vulcanização, necessitando de mais energia para completar o processo. A amostra F3 apresentou o maior valor de variação. Esse comportamento pode estar relacionado com a lubrificação das cadeias, o que auxiliaria na redução da entrada de agentes oxidantes na borracha.

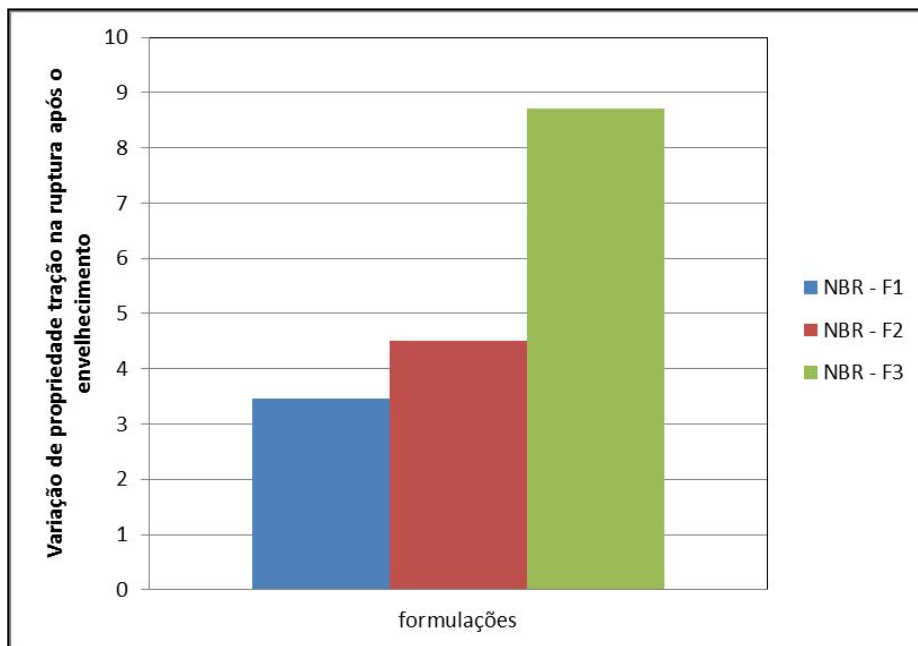


Figura 3 – Variação do percentual do valor da tração das formulações de NBR.

A Figura 4 apresenta os valores da variação percentual da deformação na ruptura antes e após o ensaio de envelhecimento.

Nota-se que a composição com o óleo experimental 3 apresentou menor valor negativo de variação, o que indica retenção das propriedades após o envelhecimento. Especula-se que o óleo 3, de alguma maneira, favoreça a formação de ligações mono e di sulfídicas, visto que são ligações mais resistentes termicamente em relação às ligações polissulfídicas (Costa b, 2003).

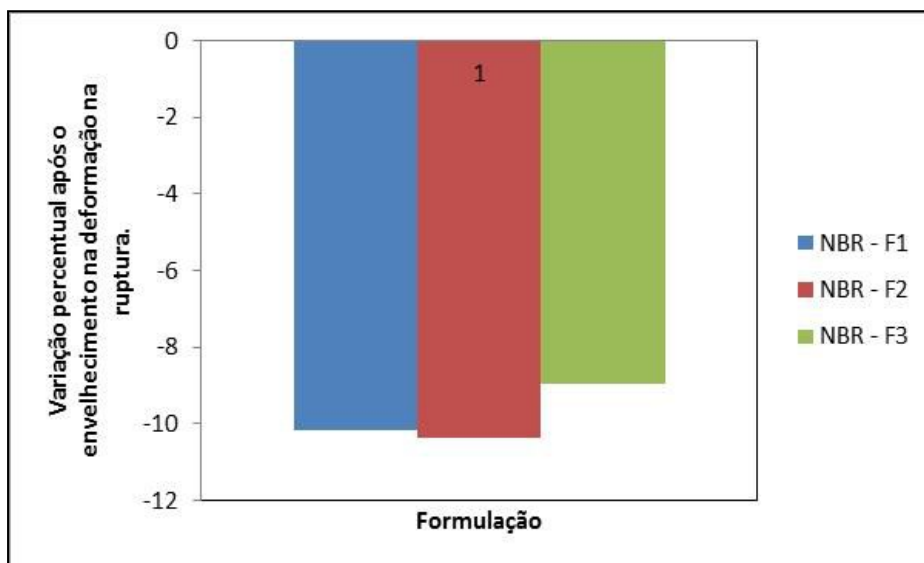


Figura 4 – Variação percentual da deformação na ruptura antes e após o ensaio de envelhecimento.

O ensaio de inchamento em clorofórmio foi realizado para mensurar a densidade de ligações cruzadas das formulações e avaliar se os óleos influenciam na formação de redes tridimensionais. Quanto maior a quantidade de ligações cruzadas, menor será o percentual de borracha inchada. Dessa maneira, avalia-se indiretamente a eficiência do sistema de vulcanização na formação de ligações covalentes sulfídicas.

A Figura 5 apresenta os resultados do inchamento em clorofórmio das formulações vulcanizadas não envelhecidas em estufa com circulação forçada de ar.

Nota-se, pelos resultados, que a formulação da borracha nitrílica contendo o óleo 3 apresenta valor de inchamento inferior ao da borracha nitrílica contendo óleo comercial.

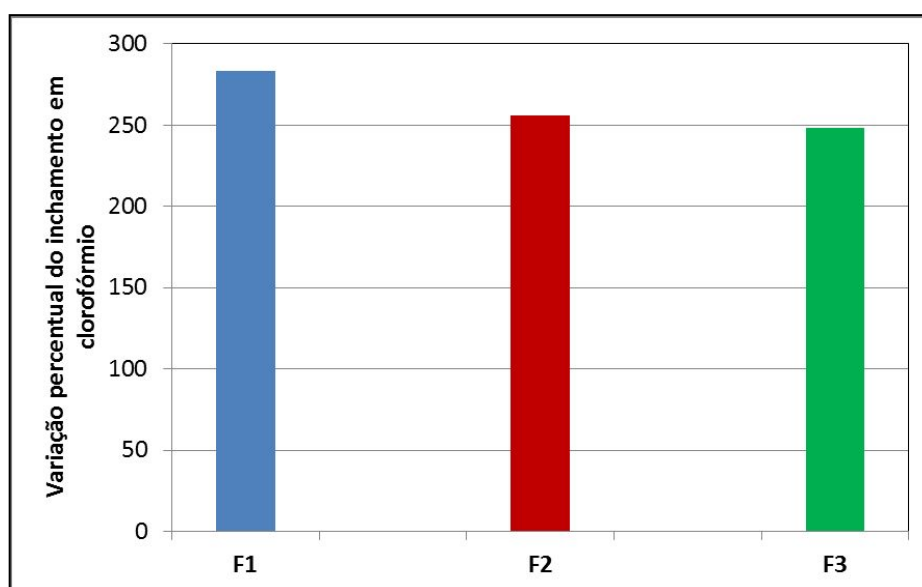


Figura 5 - Variação Percentual do inchamento em clorofórmio das formulações vulcanizadas.

4. CONCLUSÕES

Os óleos experimentais estudados apresentaram boa interação com a borracha nitrílica, conforme os resultados obtidos através da reometria de torque. Em relação ao comportamento mecânico, não houve perda de propriedades nas formulações contendo os óleos experimentais. Os valores obtidos para os óleos experimentais foram próximos ao valor encontrado para o óleo comercial. Dentre os dois óleos estudados, o óleo experimental 3 apresentou boa interação com a borracha nitrílica e produziu os melhores resultados de propriedades mecânicas e resistência ao envelhecimento. Ao estudar a entalpia de vulcanização para as amostras contendo diferentes óleos de processamento, o estudo via DSC demonstrou que a quantidade de energia de vulcanização liberada pela amostra contendo o óleo experimental 3 foi maior. Os dois óleos experimentais desenvolvidos podem ser utilizados como alternativas ao óleo comercial Petrobras.

5. REFERÊNCIAS

- BIZI, CLÁUDIA MARIA PENA. **Efeito das condições de processamento e da adição de borracha trans-poliocetenileno nas propriedades de blendas de borracha natural/estireno butadieno**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- CARVALHO, A. P. A.; COSSA, M. M. e SIRQUEIRA, A. S. (2014). Cinética de reticulação de borracha nitrílica carboxilada. **Acta scientiae et thecnicae**, 2 (2), 13-17. Disponível em <http://www.uezo.rj.gov.br/ojs/index.php/ast/article/view/78/37>. Acesso em: 11 Dez. 2015.
- COSTA, Helson M. da *et al.* Historical aspects of vulcanization. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.
- COSTA, Helson M. da *et al.* Vulcanization kinetics of natural rubber filled with rice husk ash. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 102-106, 2003.
- GRISSON, E. C. **Borracha e seus aditivos**, Editora Suliani, Porto Alegre, 2010.
- MARCILLA, A.; QUESADA, A. GARCIA, E. T. Migrability of PVC plasticizers. **Polymer Testing**, v. 27, n. 2, p. 221-233, 2008.
- OLIVEIRA, Márcia G.; SOARES, Bluma G. The influence of the vulcanizing system on curing, mechanical and ageing properties of NBR/EPDM blends. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 11-19, 2002.
- RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**, Artliber, São Paulo, 2000.
- SIRQUEIRA, Alex S., SIRELI, L., MONTEIRO R. V., Nitrigreen a borracha ecológica. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 10-13, 2009.
- SIRQUEIRA, Alex S.; SOARES, Bluma G. O efeito de EPDM modificado com grupos mercapto ou tioacetato na cinética de vulcanização de misturas NR/EPDM. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 299, 2006.
- SOUZA, A. **Avaliação de plastificantes alternativos em composições de borracha**. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

DEVELOPMENT OF NEWS PROCESSING OIL FOR NITRILE RUBBERS

ABSTRACT: This paper was carried out a comparative study for two experimental oils and Petrobras oil. The experimental oils were developed in partnership with Ipiranga Industria e Comércio. The incorporation of 10 per of oils in matrix of nitrile rubber were done. The time required for the total oil incorporation in the rubber was higher for lower viscosity the experimental oil. The experimental oils presented rheological properties comparable to commercial oil. In the studies of the mechanical properties of tension and hardness were not observed significant variations. The characterization by DSC demonstrated that the lower viscosity experimental oil released greater quantity of energy of vulcanization, being also the sample with greater resistance to aging. It is concluded that the experimental developed in this study oils can be used as processing aids for nitrile rubber.

PALAVRAS-CHAVE: Nitrile rubber, Vulcanization, Rubber Processing, Mechanical properties.