



14º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS
22 a 26 de Outubro de 2017

INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO DE ACELERADORES FORMADORES DE NITROSAMINAS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E REOLÓGICAS DA BORRACHA NITRÍLICA

Charon T. de Moraes¹, André L. S. da Silva², Ruth M. C. Santana¹

1 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS,

2 - Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS
charon.tessaro@gmail.com

Resumo: A borracha nitrílica (NBR) é um copolímero de butadieno e acrilonitrila, polimerizada via emulsão e comercializada em diferentes teores de acrilonitrila. Para conferir propriedades elásticas a este elastômero, são adicionados aos compostos aditivos, cargas, agentes de vulcanização e aceleradores, como o dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), acelerador muito eficiente na vulcanização, entretanto, durante este processo, o TMTD pode formar compostos carcinogênicos, como as nitrosaminas. O objetivo deste trabalho é tentar contornar este problema substituindo estes aceleradores formadores de nitrosaminas por outros que não formem tais substâncias, como o Dissulfeto de tetrabenziltiuram (TBzTD) e o N-terc-Butil-2-benzotiazol sulfenamida (TBBS) e verificar a influência nas propriedades mecânicas e reológicas do composto elastomérico. Para isso, foram feitas formulações de NBR, com 33% de acrilonitrila, variando-se apenas o sistema de aceleração e caracterizando quanto as suas propriedades reológicas, mecânicas e morfológicas. Resultados deste estudo mostraram que é possível substituir tais aceleradores sem perda das propriedades.

Palavras-chave: Borracha nitrílica, aditivos, aceleradores, vulcanização, nitrosaminas

INFLUENCE OF THE SUBSTITUTION OF NITROSAMINE FORMING ACCELERATORS ON THE MECHANICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF NITRILE RUBBER

Abstract: Nitrile rubber is formed by the polymerization of butadiene with acrylonitrile in different proportions. Although it is widely used, this elastomer presents some limitations, such as poor resistance to weathering due to the presence of unsaturations in the polymer chain. In an attempt to alleviate this problem, for example, the accelerating agents are added to the additive compounds and, among these, the tetramethylthiuram disulfide is considered to be very efficient. On the other hand, during the vulcanization stage it forms carcinogenic compounds named nitrosamines. This work aims to overcome this problem by replacing these nitrosamine-forming accelerators with ones that do not form such substances, such as tetrabenzylthiuramdisulphide and N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfonamide and to verify the influence on the mechanical and rheology properties of elastomer compound. For this, formulations of nitrile rubber with 33% of acrylonitrile were made, only the acceleration system being varied. After being processed, their rheological, mechanical and morphological properties were characterized. Results of this study showed that it is possible to replace such accelerators without loss of properties.

Keywords: Nitrile rubber, additives, accelerators, vulcanisation, nitrosamine.

Introdução

A borracha nitrílica (NBR) é um copolímero de butadieno-acrilonitrila, comercializada com diferentes teores de acrilonitrila e viscosidade Mooney. Suas propriedades e aplicações estão diretamente ligadas ao teor de acrilonitrila presente neste elastômero que pode variar de 18 a 45%. A acrilonitrila confere polaridade ao elastômero, promovendo uma maior resistência a óleos e

solventes orgânicos. A NBR é utilizada principalmente na fabricação de mangueiras, juntas, revestimento de cabos, anéis de vedação e embalagens. O grande mercado consumidor da NBR são as indústrias petrolíferas e automotivas. Por se tratar de um elastômero insaturado, a NBR é facilmente degradada por intemperismo. Para contornar este efeito, são adicionados em sua composição aditivos como cargas, retardantes, antioxidantes, antiozonantes, plastificantes e aceleradores [1].

Para que os elastômeros atinjam propriedades ideais, eles precisam ser vulcanizados. A vulcanização é uma reação química onde as cadeias poliméricas são interligadas, tendo como resultado final dessa reação uma rede tridimensional, responsável pelas propriedades elastoméricas para o vulcanizado.

Os aceleradores mais comumente utilizados em conjunto com enxofre como agentes de vulcanização são o dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS), dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC) e morfolinomercaptobenzotiazol (MBS). Apesar da eficiência destes, muitos países estão proibindo sua utilização devido à formação de substâncias carcinogênicas, as nitrosaminas[2].

Nitrosaminas são moléculas constituídas essencialmente por nitrogênio e oxigênio e são formadas a partir de aminas e compostos nitrosantes tais como nitrito e NOx. Existem várias fontes de exposição humana às nitrosaminas, incluindo alimentos, cosméticos para o tabaco e emissões industriais, principalmente da indústria da borracha. De fato, as nitrosaminas que atingem a corrente sanguínea humana podem originar-se de fontes endógenas (sintetizadas no estômago a partir de precursores ingeridos através dos alimentos) ou de fontes exógenas (absorvidas já pré-formadas) [2].

Diante disso, várias alternativas vêm sendo estudadas para tentar substituir esses aceleradores por outros que não formem tais substâncias. Uma delas seria a substituição do acelerador TMTD, acelerador que gera nitrosaminas quando ativado na reação de vulcanização, por outro, também da família dos Tiuram, o Dissulfeto de tetrabenziltiuram(TBzTD) que contém apenas pequenas quantidades de um dos tipos de nitrosaminas, a nitroso dibenzilamina (NDBZA), onde em ensaios de toxicidade essa nitrosamina não é considerada perigosa [3]. Outra alternativa seria a substituição por aceleradores do tipo sulfenamidas, neste caso o N-terc-Butil-2-benzotiazol sulfenamida(TBBS), que devido ao fato de conter na molécula apenas aminas primárias, não formam nitrosaminas, possui ação retardada para compostos de NBR e outras borrachas diênicas vulcanizadas por enxofre/doador de enxofre, porém é muito ativo acima de 140°C e, quando utilizado isoladamente, apresenta rápida taxa de vulcanização acima de 160°C[4].

Diante deste fato exposto, o objetivo deste trabalho é a obtenção de compostos elastoméricos de NBR, utilizando aceleradores livres de nitrosaminas carcinogênicas, sem que ocorra um decréscimo das propriedades mecânicas dos compostos de NBR. Para tal, foram preparadas três composições diferentes, onde a única variável é o tipo e a quantidade de acelerador.

Experimental

Materiais

Borracha Nitrílica (NBR) Krynac 3345F com viscosidade Mooney de 35LM e razão acrilonitrila/butadieno de 33/67% (p/p). Aceleradores dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD), Dissulfeto de tetrabenziltiuram(TBzTD) 70% e o N-terc-Butil-2-benzotiazol sulfenamida(TBBS), ativadores ácido esteárico e óxido de zinco, agente de cura enxofre, antioxidante butilhidroxitolueno (BHT) e plastificante Dioctilftalato (DOP).

Formulação

A composição base escolhida possui um sistema de cura eficiente, ou seja, a quantidade de acelerador é maior que a quantidade de enxofre presente em cada formulação, e a proporção dos componentes está descrita na Tab. 1. Para a substituição de TMTD, tomou-se como base a

composição química e a estequiometria da reação de ambos aceleradores. O teor de TBzTD e TBBS foi calculado conforme o número de mols de átomos de enxofre equivalentes, resultando em uma relação, tal que, para 1phr de TMTD sejam necessários 2,26phr de TBzTD e 1,96phr de TBBS.

Os compostos foram processados em um reômetro de torque do tipo Haake Rheomix 3000p, acoplado a uma câmara de misturas, utilizando-se temperatura de 50°C, velocidade de 60rpm e rotores do tipo banbury. Após, foram acelerados em misturador aberto (Copé 200 - tipo cilindro) aquecido à 50°C. Em seguida, foram condicionados em ambiente climatizado ($T=23 \pm 1^\circ\text{C}$ e Umidade = $50 \pm 5\%$) por 2 horas para realização determinação dos parâmetros de vulcanização em um reômetro RPA Alpha Technologies, utilizando-se temperatura de 160°C, frequência de 100cpm e ângulo de oscilação de $0,5^\circ$, segundo norma ASTM D5289.

Tabela 1: Formulação dos compostos elastoméricos utilizados.

Componentes	NBR+TMTD (phr)	NBR+ TBzTD (phr)	NBR+TBBS (phr)
NBR (33% acrilonitrila)	100,00	100,00	100,00
Óxido de zinco (ZnO)	5,00	5,00	5,00
Ácido Esteárico	1,00	1,00	1,00
Sílica - Zeosil 185	40,00	40,00	40,00
DOP	10,00	10,00	10,00
BHT	1,00	1,00	1,00
Enxofre	0,80	0,80	0,80
TMTD	3,00	-	-
TBzTD (70%)	-	6,80	-
TBBS	-	-	5,90

Os compostos foram caracterizados através das suas propriedades reológicas, mecânicas, de resistência química e morfológicas, e para a obtenção dos corpos-de-prova (CdPs) foram vulcanizadas, em prensa hidráulica FKL à 160°C e 170MPa, placas de dois milímetros de espessura para ensaios de tração, dureza, análise morfológica (MEV) e ensaio de imersão em solvente e batoques para ensaio de deformação permanente a compressão (DPC) e abrasão. Os tempos utilizados para a vulcanização foram obtidos através das curvas reométricas.

O ensaio de Tração foi realizado em uma Máquina Universal de Ensaios (EMIC), segundo a ASTM D412, corpos de prova do tipo C, com velocidade de afastamento de 500mm/min. A dureza Shore A foi determinada segundo ASTM D 2240 – 15, utilizando-se durômetro digital Bareiss com tempo de leitura de 1s. A análise morfológica foi avaliada através de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Jeol JSM-6010LA, com detector de EDS. Para a caracterização por resistência química foi realizado ensaio de Determinação do Grau de Inchamento de Compostos Vulcanizados por Imersão em Solvente, neste caso foi utilizado Tolueno PA, o ensaio seguiu a norma ASTM D 6814, onde os CdP ficaram imersos no solvente por 72horas. A deformação permanente à compressão, DPC, foi realizada segundo ASTM D 395, com CdP do tipo 1, por 70horas à 70°C. O ensaio de abrasão foi realizado com auxílio de Abrasímetro IBAMA 1, por um percurso de 40 metros e uma força aplicada sobre o CdP de 10N.

Resultados e Discussões

Propriedades Reológicas

Como pode ser observado na Tab. 2, o sistema utilizando o acelerador TMTD obteve maiores valores de torque, tanto mínimo, como máximo, quando comparado aos outros dois sistemas. Isto implica em maior rigidez e viscosidade do material e pode estar relacionado ao fato de o TMTD, assim como o TBzTD, ser classificado como um ultra-acelerador, ou seja, as ligações cruzadas

ocorrem de forma mais rápida e em maior quantidade comparado aos outros dois compostos [5]. A diferença deste para o composto contendo TBzTD pode estar relacionado ao impedimento estérico presente na cadeia do TBzTD fazendo com que este demore um pouco mais para formar as ligações cruzadas. Pelo mesmo motivo pode ser explicada a queda nos tempos de cura (t_{90}) e resistência à pré-cura (ts_1) do composto contendo TMTD em relação aos outros dois, sendo que, no caso do composto com TBBS, essa diferença foi bem mais expressiva.

Tabela 2. Parâmetros de Vulcanização.

Amostra	Torque mínimo (Nm)	Torque máximo (Nm)	Tempo ótimo de cura (t_{90}) (min)	ts_1 (min)
NBR + TMTD	2,0	24,3	3,99	0,53
NBR + TBzTD	1,3	18,6	5,22	1,81
NBR + TBBS	1,5	18,6	20,24	4,10

Propriedades mecânicas e de resistência química

Os resultados dos ensaios mecânicos e da resistência à solvente dos compostos elastoméricos estão apresentados na Tab. 3. A dureza dos compostos seguiu a seguinte ordem: TMTD > TBzTD > TBBS. Considerando que a dureza de um composto elastomérico é proporcional à quantidade de ligações cruzadas formadas durante o processo de vulcanização e também levando em consideração que a quantidade de enxofre se manteve a mesma em todos os casos, pôde-se observar que os compostos contendo TMTD e TBzTD, por estes serem aceleradores de ação rápida, tendem a formar maior número de ligações cruzadas, o que pode ser comprovado através dos valores de densidade de reticulação apresentados na Tab. 3, e desta forma, tornam o material mais rígido, comparado àquele contendo TBBS.

Tabela 3. Propriedades mecânicas das amostras avaliadas.

Amostra	Dureza Shore A	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	DPC (%)	Índice de Resistência à abrasão (%)	Densidade de Reticulação
NBR + TMTD	67±0,5	17,7 ± 0,8	540 ± 8,5	26±1,2	121±3,9	0,26±0,0
NBR + TBzTD	62±0,4	17,7 ± 1,4	550 ± 16,7	22±2,8	136±3,2	0,26±0,0
NBR + TBBS	60±0,6	18,3 ± 2,4	680 ± 14,1	37±3,7	81±4,7	0,18±0,0

. Isto implica também na maior resistência à deformação permanente por compressão e resistência a abrasão do composto com TBzTD [6]. Com relação aos resultados das propriedades mecânicas, que pode ser melhor visualizado na Fig. 1, observa-se que os compostos TMTD e

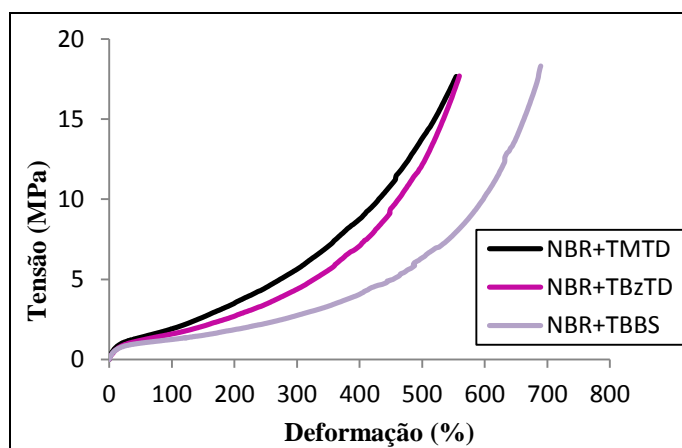


Figura 1. Curvas sobrepostas da Tensão x Deformação dos compostos elastoméricos

TBzTD apresentaram valores similares na resistência e alongamento a ruptura, já o composto com TBBS apresentou uma maior diferença na deformação.

Propriedades morfológicas

Observando as micrografias de MEV e EDS dos compostos, Fig.2, foi possível perceber que a sílica está dispersa de forma homogênea nos três casos estudados e, de fato, serviu como um reforço nas propriedades mecânicas. Não foram observadas alterações na morfologia da NBR conforme o sistema de cura utilizado.

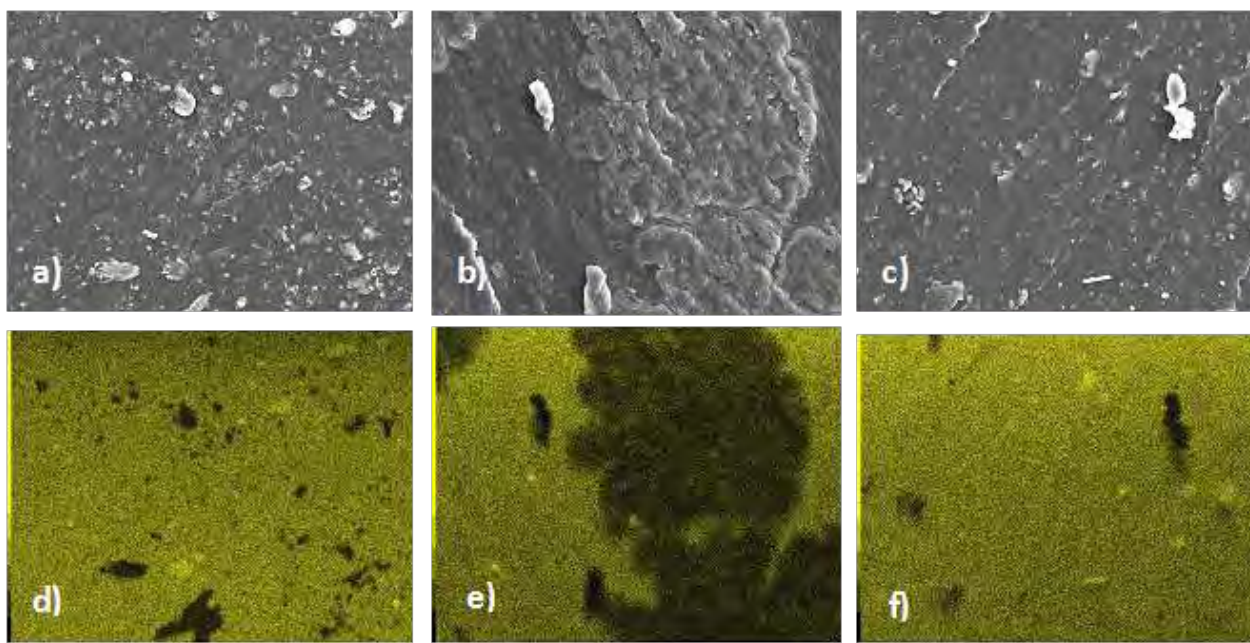


Figura 2. Imagens de microscopia de MEV a) NBR+TMTD b) NBR+TBzTD c) NBR+TBBS e EDS salientando a dispersão da sílica em amarelo d) NBR+TMTD e) NBR+TBzTD f) NBR+TBBS

Conclusões

De acordo com os resultados apresentados conclui-se que é possível substituir aceleradores formadores de substâncias carcinogênicas, por outros, sem perdas significativas das propriedades mecânicas e químicas. E neste trabalho, ficou evidenciado que o acelerador TBzTD mostrou-se ser melhor do que o TBBS, obtendo resultados muito semelhantes, e em algumas vezes superior, ao TMTD.

Isto já era esperado, pois o TBzTD é da mesma família que o TMTD e como já foi comprovado em outros estudos, estes são mais resistentes que os da família do TBBS que possuem menos átomos de enxofre em sua molécula e, com isso, formam menor número de ligações cruzadas.

Referências Bibliográficas

1. A.Y. Coran, *Vulcanization* in: *Science and Technology*, Eds: J.E. Mark, B. Erman, and F.R. Eirich, Academic Press Limited, London, UK (1994).
2. G. Carrier; M-C. Desrosiers; G. Adib *Cancer risk assessment for workers exposed to nitrosamines in a warehouse of finished rubber products in the Eastern Townships (Québec, Canada)*. 2011, 1, 1-4.
3. D. B. Seeberger, *A new safe thiuram, TBzTD*. 1990.
4. L. A. Tormento, *Químicos para a Indústria da Borracha*, 2ªed, 2014.
5. M. G. Oliveira, B. G. Soares, *Influência do Sistema de Vulcanização nas Propriedades das Misturas NBR/EPDM*. 2002.
6. A. E. Aravanis, *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2006.