

Melhoria da Resistência ao Envelhecimento Térmico de Compostos de Borracha Natural Através do uso do Hidróxido de Alumínio

Autor: Marcelo Eduardo da Silva

Resumo: Foram desenvolvidas formulações de NR (borracha Natural) com a finalidade de se comparar o efeito térmico e mecânico do hidróxido de alumínio. O hidróxido de alumínio, conhecido por suas características anti-chama, é uma carga semi-reforçante e, portanto, não fornece o necessário reforço à borracha, todavia, seu efeito na melhoria da resistência térmica em compostos elastoméricos, especialmente à temperaturas elevadas, pode ser observada através dos resultados dos ensaios mecânicos.

Abstract: NR (Natural Rubber) compounds were studied aiming to understand the thermal benefits and the mechanical performance of adding aluminum hydroxide to the formulation. Aluminum hydroxide is known for its characteristics of flame retardancy. It is a semi-reinforcing filler and, in this sense, it is unable to impart the reinforcement level necessary to several rubber applications. But its effect on the improvement in the thermal resistance of elastomeric compounds, in special at elevated temperatures could be observed through the mechanical test results accomplished in this study.

Introdução

Aluminas hidratadas

São precipitados que se formam quando se tratam soluções de sais de alumínio com íons hidróxidos contém proporções variáveis de água e se pode representar com a fórmula $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Todavia, existem várias aluminas hidratadas que dão imagens de raios x bem definidas; são os monohidratos alfa e beta e os trihidratos alfa e beta, segundo a terminologia introduzida por Edwards ^[1].

Esta substância se conhece também na literatura com o nome de hidróxido de alumínio. Neste caso se está referindo somente ao trihidrato, de fórmula $Al(OH)_3$; o monohidrato se denomina também hidróxi-óxido com a fórmula $Al(OH)$. Na indústria, se dá ao trihidrato de alumina as denominações “Hidrato de Alumínio” e “Trihidrato de Alumínio” que não são as corretas.

Altas concentrações de hidróxido de alumínio (100 – 150 partes por cem de borracha - PHR), são utilizadas em compostos de borracha, pois exercem a função de agente anti-chama e supressor de fumaça^[2], reduzindo, assim, a

possibilidade de ocorrência de incêndio, bem como evitando a liberação de fumaças e gases tóxicos.

Neste trabalho o hidróxido de alumínio foi utilizado em uma concentração menor que a mencionada, objetivando melhorar a resistência ao envelhecimento térmico e avaliar a sua influência nas propriedades mecânicas em um composto de borracha natural.

Experimental:

As fórmulas utilizadas neste estudo estão descritas na tabela 1 a seguir:

Tabela 1: Fórmulas

	Referência	Alumina
Borracha Natural (GEB 1)	100	100
Negro de Fumo (N 772)	60	60
Alumina Hidratada		35
ZnO	4,4	4,4
Estearina	0,9	0,9
Enxofre	1,76	1,76
CBS	0,9	0,9

Neste trabalho foi utilizado a borracha natural tipo GEB 1 com viscosidade $M_L(1+4) @ 100^\circ C$ de 78,1 Mooney de procedência da RN Ind. e Com. Ltda. O negro de fumo N 772 foi fabricado pela Evonik do Brasil. O hidróxido de alumínio foi produzido pela Itatex. O Óxido de zinco (BR 500) foi fabricado pela Brasóxidos. O ácido esteárico de dupla pressão teve como procedência a Almad Agroindústria Ltda. O enxofre duplamente ventilado foi adquirido da RCN Agroindústria, enquanto que o acelerador Santocure[®] CBS foi fabricado pela Flexsys B.V.

Os compostos (*masterbatches*) foram misturados em um misturador interno (*Banbury*) de laboratório de 2 litros de capacidade de mistura da marca Luxor, fabricado pela U.M. Cifale, na rotação de 77 rpm, de acordo com o seguinte ciclo de mistura:

<u>Tempo (minutos)</u>	<u>Ingredientes</u>
0	Borracha Natural
1	Negro de Fumo (+ hidróxido de alumínio)
2,5	Ac. Esteárico e ZnO
4,0	Limpeza
5,0	Descarga

Os curativos (CBS e S) foram adicionados em um cilindro de laboratório de 20 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento, MBL 150, também da marca Luxor, fabricado pela U.M. Cifale.

Os corpos de provas foram moldados em uma prensa com aquecimento elétrico na temperatura de 170^o C, durante e os tempos indicados pelas reologias e espessura dos corpos de prova.

As propriedades de tensão de ruptura foram medidas usando um dinamômetro da marca Monsanto (modelo T 2000) de acordo com as normas ASTM D 412-98.

A dureza Shore A foi medida num durômetro modelo Durotech M 202 da Hampden, conforme ASTM D 2240-02.

A deformação permanente à compressão foi realizada seguindo as recomendações da ASTM D395-03 (método B).

O ensaio de resiliência foi realizado conforme a DIN 53512.

Os envelhecimentos térmicos foram realizados em uma estufa de ar circulante durante 22 horas a 70 °C e 100 °C.

Resultados e Discussão

No gráfico 1 e na tabela 2 apresentamos os resultados reológicos dos compostos comparados.

Gráfico 1: Curvas reológicas

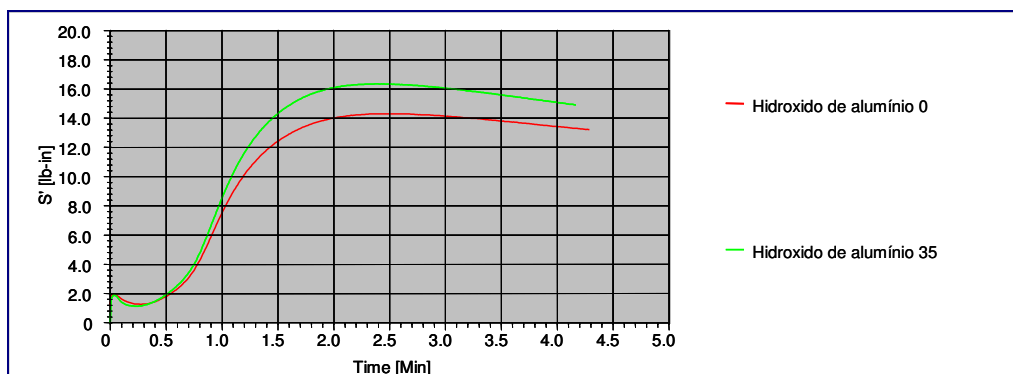


Tabela 2: Propriedades Reológica @ 170° C

	Normal	Alumina
Torque Máximo, lb.in	14,3	16,34
Torque Mínimo lb.in	1,26	1,12
T ₉₀ , min	1,62	1,59
T _{s1} , min.	0,6	0,54

Como pode ser observado, o hidróxido de alumínio não altera significativamente o tempo de cura do composto T₉₀, bem como a sua segurança de processamento T_{s1}. Ocorre um aumento no torque máximo da curva reológica, como era de se esperar, uma vez que o composto *Alumina* possui maior teor de carga.

O hidróxido de alumínio é considerado uma carga semi-reforçante, logo, como era de se esperar a adição deste material em um composto de borracha reduz a tensão de ruptura e aumenta a dureza (cada 7 phr aumenta 1 ponto de dureza), Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades Mecânicas Originais

Propriedades Físicas Originais:		
	Referência	Alumina
Tensão de Ruptura, Mpa	20,916	17,159
Alongamento, %	527	490,4
Módulo 100%, Mpa	2,069	2,589
Módulo 300%, Mpa	10,46	9,408
Dureza Shore A	57	62
Resiliência, %	54	53

Na tabela 4, apresentamos os resultados de envelhecimento térmico em duas condições de temperatura 70° C e 100° C.

Tabela 4: Propriedades Envelhecidas

Propriedades físicas envelhecidas	70h/70°C		70h/100°C	
	Normal	Referência	Normal	Referência
Tensão de Ruptura, Mpa	20,313	18,469	10,648	11,399
Alongamento, %	455,3	448,9	250,38	270,58
Módulo 100%, Mpa	2,601	3,48	2,666	3,803
Módulo 300%, Mpa	13,09	12,011	-	-
Dureza, Shore A	60	66	59	64
Resiliência, %	61	56	51	48

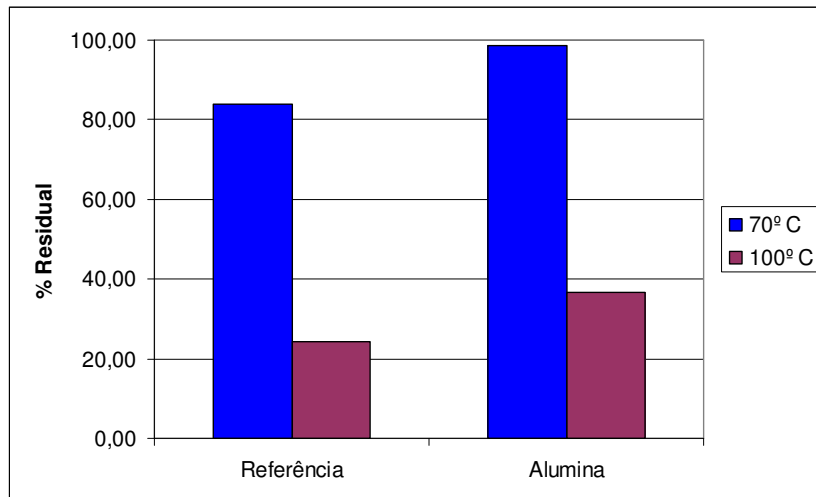
Na temperatura de 70° C podemos observar que os compostos não sofreram alterações significativas na tensão de ruptura, entretanto, a perda de propriedades fica evidenciada na redução do alongamento e aumento dos módulos e dureza.

Entretanto, na temperatura de 100° C a queda na tensão de ruptura é bastante acentuada, acompanhando os efeitos no alongamento e aumento no módulo à 100%.

Para uma melhor avaliação da influência do envelhecimento térmico adotamos um fator de envelhecimento que é dado pela expressão:

Fator de envelhecimento (%) = $(\text{Tensão de ruptura original} \times \text{Porcentagem de alongamento original}) - (\text{Tensão de Ruptura envelhecida} \times \text{Porcentagem de alongamento envelhecido}) / (\text{Tensão Original} \times \text{Porcentagem de alongamento original}) \times 100$

No Gráfico 2 temos a representação da porcentagem residual de propriedades físicas quando do envelhecimento a 70° C e a 100° C (100 - Fator de envelhecimento).



Assim, tanto a 70° C, como a 100° C, a perda de propriedades do composto com a presença do hidróxido de alumínio é inferior ao composto de referência, o qual não contém hidróxido de alumínio.

Complementando o trabalho, também foi analisado a resistência a deformação permanente à 100° C, após 22 horas de compressão de 25% do corpo de prova, resultando em 47,49% no composto de referência e 52,96% no composto com hidróxido de alumínio. Resultado também esperado quando não se adiciona um teor maior de carga.

Conclusões

O hidróxido de alumínio auxilia na resistência ao envelhecimento térmico, entretanto, deve-se ter em mente ao formular, que a adição do hidróxido de alumínio reduz as propriedades mecânicas dos artefatos por esta não ser, como por exemplo o negro de fumo, uma carga de reforço. Assim, em ensaios em condições de temperaturas relativamente baixas ($> 70^{\circ}\text{C}$) e tempos curto de envelhecimento (70 horas), o efeito deletério da introdução do hidróxido de alumínio no composto pode ser igual ou maior que a melhora na resistência ao envelhecimento térmico. Já em condições mais severas de envelhecimento (temperatura 100°C) a presença do hidróxido de silício é justificável.

Trabalhos futuros

A comparação das fórmulas contendo um antioxidante, ou um antiozonante, ou ainda uma combinação de ambos poderia ser realizada, afim de se verificar se existe algum efeito sinérgico com o hidróxido de alumínio.

Verificar o comportamento comparativo nos mesmos níveis de dureza, ou seja aumentando o teor de negro de fumo (10 - 15 phr) no composto sem o hidróxido de alumínio.

Bibliografia

[1] Enciclopédia de Terminologia Química -2ª Edición. - Editorial Porrúa - México, 1968

[2] Propriedades Mecânicas e Resistência à Chama de Composições SBR/Negro de Fumo/Hidróxido de Alumínio - Bernardo G. Siqueira, Leila L. Y. Visconte, Regina C. R. Nunes *Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ* - Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, nº 2, p. 89-93, 2001