

Resistência à Degradação Oxidativa e Comportamento aos Solventes como Indicadores da Composição de Sistemas Elastoméricos Vulcanizados Mistos

Rita de Cássia Lazzarini Dutra* e Milton Faria Diniz

Resumo: A resistência à oxidação e o grau de reticulação de vulcanizados contendo um ou mais elastômeros podem ser indicadores da natureza química das borrachas empregadas na formulação. Este é um dos problemas que o industrial encontra quando precisa substituir peças de borracha de seu equipamento. Assim, uma análise simples para a identificação de elastômeros em artefatos, baseada em resistência a ácidos e inchamento em solventes, é de grande utilidade prática e consta de publicação anterior. No presente trabalho, estudou-se a validade do método para o caso de misturas binárias de elastômeros em artefatos vulcanizados. Os resultados indicam ser possível detectar o componente menos resistente à mistura oxidante, quando está presente acima de 20% do total elastomérico. O método também permite complementar as informações obtidas pelo ensaio de espectroscopia no infravermelho dos produtos de pirólise, possibilitando assim a identificação dos componentes borrachosos quando o pirolisado de cada elastômero absorve na mesma região do infravermelho.

Palavras-Chave: Elastômeros, sistemas elastoméricos binários, resistência, oxidação, inchamento.

INTRODUÇÃO

Um dos problemas que o industrial encontra com certa frequência é o reconhecimento dos componentes principais que compõem os artefatos de borracha, visando sua fabricação. Devido à estrutura reticulada que os elastômeros adquirem durante a vulcanização, o produto se torna insolúvel e infusível, dificultando a aplicação dos métodos de análise usuais. Além disso, equipamento instrumental mais sofisticado nem sempre é disponível.

A espectroscopia no infravermelho (IR) dos produtos de pirólise pode ser usada para identificar misturas binárias

de elastômeros; entretanto, existem borrachas cujos pirolisados apresentam absorções similares, não permitindo o pronto reconhecimento dos polímeros.

Assim, têm sido investigados processos para a identificação de elastômeros vulcanizados baseados em resistência a ácidos concentrados e inchamento em solventes [1-4]. Esses ensaios envolvem diferentes características, como insaturação na cadeia macromolecular, reticulação e polaridade. Suas indicações são completadas com ensaios químicos específicos e permitem distribuir em grupos os elastômeros industriais. Para maior facilidade, os polímeros são designados como siglas, cuja significação consta no Quadro 1.

Rita de Cássia Lazzarini Dutra*, Milton Diniz — Instituto de Aeronáutica e Espaço — Centro Técnico Aeroespacial (CTA) — São José dos Campos — SP — Tel: (0123) 41-4611 Ramal 408 e 724 (enviar correspondência para*)

QUADRO 1
SIGLAS DE ELASTÔMEROS INDUSTRIAIS ^{5,6}

NOMENCLATURA	SIGLA
Borracha Natural (CIS – POLI – ISOPRENO)	NR
Poli-Isopreno	IR
Polibutadieno	BR
Policloropreno	CR
Poli-Siloxano	MQ
Copolímero de Butadieno e Estireno	SBR
Copolímero de Butadieno e Acrilonitrila	NBR
Copolímero de Isobutileno e Isopreno	IIR
Copolímero Clorado de Isobutileno e Isopreno	CIIR
Copolímero Bromado de Isobutileno e Isopreno	BIIR
Copolímero de Etileno, Propileno e Dieno Não-Conjugado	EPDM
Poliétileno Cloro-Sulfonado	CSM
Copolímero de Hexafluor-Propileno e Fluoreto de Vinilideno	FPM
Poli (Sulfeto Orgânico)	EOT

Neste trabalho, investigou-se a faixa de validade do método nos casos em que as amostras vulcanizadas, de composição conhecida, continham mistura binária de elastômeros com particular atenção às composições cujos pirolisados apresentam absorções IR semelhantes.

EXPERIMENTAL

As amostras foram preparadas com proporções variáveis de elastômeros e moldadas nos melhores tempos de vulcanização, segundo indicações reométricas (Monsanto 100 S). A determinação de ácido-resistência e de inchamento diferencial, embora, descrita em trabalho anterior[2], foi inserida neste texto para melhor compreensão dos ensaios. Para análise espectrométrica, as amostras foram pirolisadas e os produtos resultantes, examinados em espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Perkin Elmer, modelo 1750 (condições: região de 4000 a 600cm⁻¹, 20 scans, resolução 4cm⁻¹, ganho 1).

O inchamento diferencial, feito em três solventes (heptano, benzeno e anilina), é representado pela letra inicial de cada solvente, heptano (H), benzeno (B) e anilina (A) e é determinado obedecendo à seguinte técnica.

Em 3 frascos de boca larga, com tampa removível, colocar amostras, já extraídas com acetona e secas, de forma e tamanho adequados à medida rigorosa de uma das dimensões, de preferência a espessura, com micrômetro ou paquímetro. Medir a espessura, e cobrir as amostras, em cada frasco, respectivamente, com benzeno, anilina e heptano ou éter de petróleo, devendo o nível atingir pelo menos o triplo da altura da amostra submersa. Fechar os frascos, para evitar a evaporação dos solventes.

Repetir a mesma determinação da espessura em cada amostra após 6 horas e depois, diariamente, até razoável estabilização dos valores. Em geral, um dia é suficiente para atingir o equilíbrio e fazer-se a medida. A fim de obter um valor determinado para o quociente dos inchamentos, sempre que o resultado for suficientemente nulo, atribui-se um acréscimo muito pequeno, como 0,01, o que possi-

bilita o cálculo. Antes de efetuar a determinação, secar com papel de filtro a amostra, após a medida, retornar a amostra ao respectivo frasco.

Determinar as razões de inchamento em benzeno/heptano, benzeno/anilina e heptano/anilina, respectivamente. A extração com acetona, em geral, pode ser omitida sem afetar fundamentalmente os limites abaixo. Entretanto, essa omissão pode acarretar até inchamentos negativos, pela remoção de plastificante ou outros aditivos solúveis nos meios de imersão adotados. A resistência à mistura oxidante de ácidos, a 40°C, foi determinada tal como, anteriormente, de acordo com a seguinte técnica.

Extraír com acetona pequenos fragmentos da amostra integral e secar em estufa: este tratamento pode ser omitido desde que se interpretem cautelosamente os resultados. Em tubo de ensaio, imerso em banho de água a 70°C, colocar alguns ml na mistura 1:1 em volume de ácido sulfúrico concentrado (d:1, 84) e de ácido nítrico concentrado (d:1, 42) deixando alguns minutos, para que a temperatura atinja a do banho. Adicionar então alguns fragmentos da amostra extraída e seca, e medir em cronômetro o tempo necessário para que seja visível o início da desagregação do material, que pode ser facilmente observado quando pequenas partículas começam a surgir à superfície da amostra, dispersando-se depois no meio líquido. Se o ataque for imediato, repetir o ensaio em banho a 40°C.

Os ensaios de ácido-resistência e inchamento diferencial foram feitos, pelo menos em triplicata. Algumas amostras, que ofereceram dificuldades para estabelecer a faixa característica na qual seriam enquadradas, foram analisadas até 6 vezes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise tecnológica de sistemas vulcanizados conhecidos, contendo 2 componentes elastoméricos, foi através de ensaios simples e indicadores do grau de insaturação das cadeias poliméricas e da polaridade das borrachas componentes da massa reticulada. Os Quadros 2 e 3 resumem as indicações fornecidas pelos ensaios quando a amostra contém apenas um elastômero. No caso dos sistemas vulcanizados com 2 componentes elastoméricos, os resultados obtidos estão apresentados no Quadro 4. Ensaios, já citados nas referências [1] e [2] podem ser usados, em certos casos, para auxiliar a identificação. Os resultados do Quadro 4 devem ser utilizados como ordem de grandeza apenas, pois há variações dentro de cada tipo de elastômero conforme os componentes da mistura vulcanizada, isto impõe certos limites ao método. Entretanto, com o objetivo de avaliá-lo melhor, um cuidado foi tomado, procurando-se analisar varias amostras, de diferentes composições de diferentes operadores, segundo um maior número de vezes do que a triplicidade planejada para os experimentos.

Verifica-se que as misturas binárias de elastômeros contendo partes iguais de BIIR/NR e BIIR/SBR, que exibem comportamento semelhante ao inchamento em solventes, revelaram-se distintas quanto à resistências ao ataque

QUADRO 2
SISTEMAS VULCANIZADOS COM APENAS 1 COMPONENTE ELASTOMÉRICO
RESISTÊNCIA A ÁCIDO OXIDANTE FORTE

TEMPERATURA (°C)	GRUPOS							
	1º		2º		3º		4º	
	TEMPO (min)	ELASTÔMERO	TEMPO (min)	ELASTÔMERO	TEMPO (min)	ELASTÔMERO	TEMPO (min)	ELASTÔMERO
40	> 15	MQ IIR CIIR BIIR EPDM CSM FPM	< 3	NR IR CR	10-30	BR SBR NBR	< 0.5	EOT
70		< 1	< 1		< 0.1			

QUADRO 3
SISTEMAS VULCANIZADOS COM APENAS 1 COMPONENTE ELASTOMÉRICO
RAZÕES DE INCHAMENTO EM SOLVENTES

RAZÕES DE INCHAMENTO A - ANILINA B - BENZENO H - HEPTANO	GRUPOS									
	1º		2º		3º		4º		5º	
	LIMITE	ELASTÔMERO	LIMITE	ELASTÔMERO	LIMITE	ELASTÔMERO	LIMITE	ELASTÔMERO	LIMITE	ELASTÔMERO
B/A	> 50	MQ IIR CIIR BIIR EPDM	2-30	NR IR BR CR SBR CSM	0.5	NBR	0.5-5	EOT	-0	FPM
B/H	< 1		1-8		10-60		10-60		-0	
H/A	> 50		0.5-15		< 0.1		< 0.1		-0	

QUADRO 4
SISTEMAS VULCANIZADOS COM 2 COMPONENTES ELASTOMÉRICOS
RESISTÊNCIA A ÁCIDO OXIDANTE FORTE E RAZÕES DE INCHAMENTO EM SOLVENTES

ELASTÔMEROS			ÁCIDO - RESISTÊNCIA		RAZÕES DE INCHAMENTO		
(% p/p)			(minutos)				
1º COMPONENTE	2º COMPONENTE		40°C	70°C	B/A	B/H	H/A
BIIR	NR	0	> 15	> 15	> 50	< 1	> 50
		10	> 15	> 15	> 50	< 1	> 50
		20	> 15	7 - 15	> 50	< 1	> 50
		50	< 5	< 3	> 50	< 1	> 50
	SBR	100	< 3	< 1	2 - 30	1 - 8	0.5 - 15
		0	> 15	> 15	> 50	< 1	> 50
		10	> 15	> 15	> 50	< 1	> 50
		20	> 15	< 3	> 50	< 1	> 50
EPDM	SBR	50	> 15	7 - 15	> 50	< 1	> 50
		80	> 15	< 3	2 - 30	1 - 8	0.5 - 15
		100	10 - 30	< 1	2 - 30	1 - 8	0.5 - 15
		0	10 - 30	< 1	0.5	10 - 60	< 0.1
NBR	NR	50	< 3	< 1	2 - 30	1 - 8	0.5 - 15
		80	< 3	< 1	2 - 30	1 - 8	0.5 - 15
		90	< 3	< 1	2 - 30	1 - 8	0.5 - 15
		100	< 3	< 1	2 - 30	1 - 8	0.5 - 15
NR	SBR	0	< 3	< 1	2 - 30	1 - 8	0.5 - 15
		10	< 3	< 1	2 - 30	1 - 8	0.5 - 15
		30	< 3	< 1	2 - 30	1 - 8	0.5 - 15
		50	10 - 30	< 1	2 - 30	1 - 8	0.5 - 15
		70	10 - 30	< 1	2 - 30	1 - 8	0.5 - 15
		100	10 - 30	< 1	2 - 30	1 - 8	0.5 - 15

por ácido oxidante forte, uma vez que a mistura com NR é mais facilmente oxidável.

Quando foram empregadas amostras de mesma composição qualitativa, porém em proporções progressivas, foi possível observar claramente que havia pouca sensibilidade à variação das misturas no comportamento aos solventes. Quando um dos componentes apresentava cadeia insaturada, a resistência ao ataque ácido variava de modo mais evidente. Por exemplo, no caso das misturas binárias BIIR, 90/NR, 10, BIIR, 80/NR, 20 e BIIR, 50/NR, 50, o ensaio já revelava a presença da borracha insaturada na mistura a partir de 20 phr. Abaixo desse valor a insaturação era insuficiente para ser detectada com clareza pelo método.

Para as misturas de NBR com NR, os ensaios de ácido-resistência e inchamento em solventes, responderam como NR.

Quanto ao inchamento em solventes as misturas de NR com SBR não revelaram comportamento diferente, pois pertencem ao mesmo grupo, entretanto, o ensaio de ácido-resistência mostrou que até 30 phr de SBR, as misturas se comportam como NR e a partir de 50 phr, como SBR.

Na identificação de misturas binárias de elastômeros cujos pirolisados apresentam absorções no IR similares, mais especificamente no caso das amostras de NR, 10/SBR, 90 e EPDM, 50/SBR, 50 (figura 1), verificou-se que, apesar de mostrarem comportamento semelhante ao inchamento em solventes, revelaram-se diferentes quanto à resistência a ácidos. A mistura contendo NR resiste muito menos ao ataque ácido.

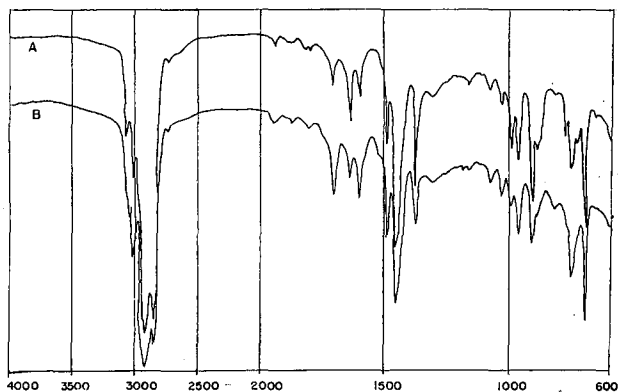


Fig. 1: ESPECTROS IR: A) Pirolisado da NR, 10/SBR, 90, após extração em acetona por 8 horas. B) Pirolisado da EPDM, 50/SBR, 50, após extração em acetona por 8 horas

Como um exemplo prático de utilização do método, escolheu-se citar a análise de um material elastomérico, cujo resultado de inchamento diferencial fosse $B/A > 50$, $B/H < 50$, $H/A > 50$.

Segundo os Quadros 3 e 4 ele poderia ser MQ, IIR, CIIR, BIIR, EPDM e suas associações elastoméricas.

Se um teste de halogênio fosse feito e o resultado positivo poder-se-ia excluir MQ, IIR e EPDM (a presença de aditivos clorados ou bromados não seria considerada porque o material extraído segundo o método). BIIR e CIIR seriam indicadas.

Segundo os resultados de inchamento do Quadro 4,

para as misturas binárias analisadas, poder-se-ia ter BIIR/NR ou BIIR/SBR. Entretanto, se o resultado de ácido-resistência deste material fosse, por exemplo, < 5 minutos à 40°C e < 3 minutos à 70°C seria possível sugerir, a presença de uma mistura de BIIR e NR, ou seja detectar a presença de componente insaturado, menos resistente (acima de 20% do total elastomérico).

A hipótese de mistura binária conter CIIR e não BIIR, poderia ser testada através do teste [2] que distingue Br de Cl.

CONCLUSÃO

Nos artefatos, a identificação de elastômeros em mistura pode levar a dúvidas. O ensaio de ácido-resistência às temperaturas de 40 e 70°C , para as amostras analisadas, fornece clara indicação quanto à degradabilidade das cadeias poliméricas, mesmo quando na mistura há grande predominância de estruturas menos insaturadas. Os resultados indicam ser possível detectar o componente da mistura binária menos resistente à mistura oxidante, quando está presente acima de 20% do total elastomérico. O ensaio de inchamento em solventes da estrutura elastomérica reticulada, para as composições estudadas, informa quanto às diferenças de polaridade na composição química das borrachas contidas na amostra; é uma indicação menos sensível da presença de borrachas diênicas. Os resultados devem ser utilizados como ordem de grandeza apenas, pois há variações dentro de cada tipo de elastômero conforme os componentes da mistura vulcanizada, isto impõem certos limites ao método. Entretanto, cuidados foram tomados no sentido de avaliar os resultados segundo determinadas condições que tornassem mais adequadas as faixas estipuladas para os materiais, de acordo com os experimentos. A aplicação dos dois ensaios é simples e dá boa informação quanto aos polímeros encontrados em peças de borracha vulcanizada, auxiliando à sua identificação nos casos em que as absorções no IR dos pirolisados não eram similares.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a participação de Patrícia Elisa Pinto e Edvaldo Roberto Ribeiro da Silva na realização da parte experimental deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – MANO, E. B – Revista de Química Industrial, 173, 13 (1961).
- 2 – DUTRA, R. C. L; MANO, E. B – Revista de Química Industrial, 663, 24 (1988)
- 3 – CARPIUC, D; TARAN, E – Ind. Usora, 35 (2), pp. 62-3 (1988).
- 4 – SPEKTOR, P. D; DAMSKIN, I; ZUEV, Y. S – Kauch Rezina, 4, pp. 33-5 (1977).
- 5 – “Book of ASTM Standards” – American Society for Testing and Materials Philadelphia (1976), D 1418-76.
- 6 – WAKE, W. C; TIDD, B. K; LOADMAN, M. J. R – “Analysis of Rubber like Polymers”, pp. 301 Appl. Sci. Publ., New York (1983).

Recebido em 30 de julho

Aprovado em 25 de agosto