

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa:	Estudo do comportamento de adesão e envelhecimento das interfaces entre elastômeros EPDM e Nitrílica
Subtítulo:	Estudo do Envelhecimento da Borracha Nitrílica
Bolsista:	Maíze Aparecida dos Santos Kodama
Orientador(a):	Dra Andréia de Souza Martins Cardoso
Período a que se refere o relatório:	Fevereiro de 2018 a Julho de 2018

Resumo

Este relatório tem como objetivo analisar os efeitos do envelhecimento nas borracha NBR, para aplicação como proteção térmica do motor-foguete, ao longo do tempo e em diferentes condições. Com este estudo pode-se comprovar que o tempo de vulcanização influência na resistência ao rasgo, assim como sua resistência à tração. Já a perda de propriedades devido ao envelhecimento está relacionada com a migração do enxofre para a superfície do material, diminuindo assim o número de ligações cruzadas que se formam durante a vulcanização.

1. Introdução

A utilização de borracha na indústria aeroespacial é referida principalmente como proteção térmica para mísseis e motores foguete, porém, o desafio tecnológico que ainda persiste, é obter níveis de adesão satisfatórios aos materiais poliméricos usados como adesivos ou combustíveis sólidos. Atualmente a borracha mais usada para este fim, no programa espacial brasileiro, é a borracha nitrílica (NBR).

A denominação dada para propulsores de veículos espaciais é Motor Foguete [1]. As partes que constituem este artefato são:

- Envelope Motor;
- Proteção Térmica;
- Adesivo propelente.

Para a integridade estrutural faz-se necessário que os elementos citados acima apresentem uma perfeita coesão, adesão e conservação das propriedades dos materiais utilizados a fim de garantir o perfeito funcionamento do motor.[2]

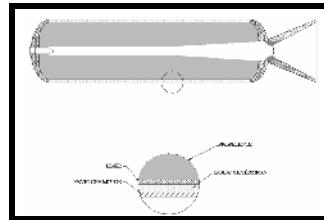


Figura 1 - Motor Foguete a propelente sólido. [3] Fonte :(MORAIS;PINTO;OLIVEIRA;2007)

A borracha de butadieno acrilonitrila ou nítrilica (NBR) cuja a estrutura está representada na Figura 2 é atualmente utilizada nessas aplicações, pois possui uma maior compatibilidade ao propelente sólido, mas apresenta algumas desvantagens:

Alto custo de Manufatura;

Liberação de subprodutos tóxicos, que se torna uma questão preocupante, devido à presença de diversos aditivos em sua composição C≡N na sua estrutura molecular. Esse fato é um ponto muito crítico, pois na queima do foguete ocorre no seu primeiro estágio em que o veículo espacial ainda se encontra na troposfera terrestre, e como produto dessa queima, tem -se o NOX que é um dos maiores causadores da chuva ácida. [4]

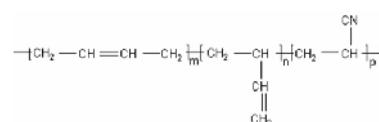


Figura 2 - Estrutura química da borracha nitrílica (NBR).

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Manta NBR NewBor:

Manta NBR Carbonila:

Tessoura

Escala [mm]:

Reômetro:

RPA Viscosímetro:

- Máquina de tração;
- Prensa hidráulica para vulcanização;
- Prensa hidráulica para corte.

2.2 Métodos

2.2.1 Reometria de torque

O ensaio de reometria de torque foi realizado segundo a norma ASTM D2084 no equipamento Premier MDR – Alpha Technologies

2.2.2 Vulcanização

Para a vulcanização utiliza-se a prensa hidráulica para moldagem de plásticos e borrachas da empresa LUXOR, modelo 2532, que deve-se esquentar até a temperatura desejada para a vulcanização. Os tapetes devem ter aproximadamente 70g, para isso utiliza-se: 2 camadas de NBR de aproximadamente 150 mm x 150 mm;

Assim que atinge-se a temperatura desejada, colocam-se as camadas da borracha já pesadas no molde e assim começa-se o processo de vulcanização com uma pressão de aproximadamente 150Kgf/ cm². A temperatura utilizada para a vulcanização da borracha NBR é de 155°C. Feito os processos acima obtém-se tapetes conforme a figura 3:



Figura 3 - Manta obtido após processo de vulcanização

De cada manta da Figura 3 obtém-se 5 CDP's para o ensaio de tração Figura 4 ou para o ensaio de Resistência ao rasgamento Figura 5.



Figura 4 - Cdp's para Ensaio de Tração



Figura 5 - Cdp's para Ensaio de Resistência ao Rasgamento

rasgamento

2.2.3 Ensaio de Tração

Este ensaio foi realizado conforme ASTM D 412. Foram feitas as medidas das espessuras dos corpos de prova, e tracionados em uma máquina de ensaios da marca ZWICK, modelo 1474. Todos corpos de prova foram deformados uniaxialmente respeitando a direção y de calandragem até a ruptura. Esse ensaio é realizado com o objetivo de obter-se informações sobre as propriedades elásticas do material. O corpo de prova foi estendido a uma velocidade padrão constante até a sua ruptura. A resistência à tração é dada através da carga aplicada por unidade de área no momento da ruptura e está associada à resistência mecânica do material. O alongamento representa aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura. A figura 6 representa as dimensões determinadas pela norma.

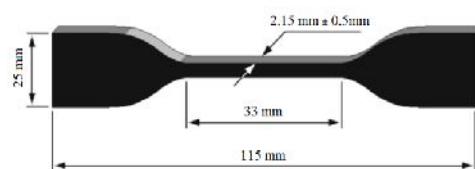


Figura 6 - Dimensões do corpo de prova de tração.

2.2.4 Ensaio de Resistência ao Rasgamento

Neste ensaio analisa-se a força em relação à espessura do material, dessa forma a força é aplicada por unidade de espessura necessária para expandir um corte que é feito previamente no corpo de prova. Este ensaio é realizado conforme a norma ASTM D624 “tipo C”, este teste é realizado na máquina de ensaios da empresa ZWICK modelo 1474. A força aplicada não é distribuída por todo o corpo de prova, mas sim concentrado na posição do corte. O objetivo do teste é medir a energia necessária para rasgar o corpo de prova numa velocidade específica e constante de separação. A energia necessária inclui a energia requerida para distender totalmente o elastômero e depende parcialmente das propriedades viscoelásticas do

material e altamente dependente da velocidade aplicada, vale ressaltar que a resistência ao rasgo de uma borracha não é relacionada à sua tensão de ruptura.

2.2.5 Ensaio de dureza (Shore A)

Pode-se definir dureza como uma medida de resistência imposta à penetração por um identador, sob condições específicas, e depende diretamente do módulo elástico e do comportamento viscoelástico do material. Os ensaios de dureza Shore A foram realizados em duplicata seguindo a norma ASTM D 2240-05, em 2 durômetros diferentes, das empresas Instron SI e Zwick.

2.2.6 Densidade e teor de cinzas

Para as análises foram utilizadas duas amostras de borracha nitrílica (NBR) vulcanizadas, identificadas como:

- NBR LABO – Nov/2017;
- NBR New Bor – Nov/2017.

Os equipamentos utilizados nessas análises foram:

- Kit para determinação de densidade da marca Mettler (LAAQ/EQ-002);
- Forno tipo mufla (LAAQ/EQ -031);
- Termohigrômetro (LAAQ/EQ – 0,56);
- Balança analítica Mettler XPE205 (LAAQ/EQ – 070).

A determinação da densidade das amostras foi feita com objetivo de estimar a quantidade de material utilizada na produção da NBR. Essa medida foi feita pelo Método Hidrostático (PrQ AQI – C – LAAQ/015), utilizando-se água como líquido de imersão (com densidade igual a 0,997 g/cm³). A análise foi realizada no dia 11/12/2017, com temperatura ambiente de 25,9 °C e umidade relativa de 55%.

Determinou-se o teor de cinzas por calcinação com a finalidade de conhecer o teor de compostos inorgânicos presentes na borracha. Essa medida foi feita segundo o procedimento PrQ AQI-C-LAAQ/015. O teste da NBR LABO – Nov/2017 foi realizado no dia 08/12/2017, com temperatura ambiente de 25,1°C e umidade relativa de 58%. Já o teste da NBR New Bor – Nov/2017 foi realizado dia 14/12/2017, com temperatura ambiente de 24,8°C e 51% de umidade relativa.

2.2.6 FT-IR

As amostras foram analisadas por FT-IR, por transmissão, utilizando-se as técnica de filme líquido (IR/FL/L) após a pirolise das amostras das borrachas, previamente extraídas em metanol à quente.

2.2.7 DSC e TGA

Análise Térmica diferencial de varredura (DSC): feita em atmosfera de (N2 50ml/min), porta amostra de alumínio com furo, -90/100 rp 20°C/min, foram analisadas 3 alíquotas de cada amostra.

Análise termogravimétrica (TGA): (N2 e Ar sintético, 75 ml/min), porta amostra de alumina, 50°C/650° C, isoterma de 1 min, foram analisadas 3 alíquotas de cada amostra.

2.2.8 Viscosímetro

Este ensaio é importante para determinar a temperatura de pré vulcanização e o tempo de vulcanização de uma borracha, assim como ela vai se comportar durante o seu processamento.

3. Resultados

3.1 Reometria

As amostras foram previamente preparadas seguindo as especificações e temperaturas da Tabela 1. Através da análise da curva reométrica, tentou-se determinar o tempo ótimo de vulcanização, t_{90} , e análise do comportamento mecânico.

Borracha	Data do teste	Temperatura [C°]	Tempo de ensaio [min]	T50 [min]	T90 [min]
NBR - lote- 2 semestre de 2017	12/04/18	155	30	8,85	21,54
NBR - lote- 2 semestre de 2017	17/04/18	155	60	7,7	33,02
NBR - lote- 2 semestre de 2017	17/04/18	155	120	12,09	67,72
NBR – lote – 1 semestre de 2017	17/05/18	155	30	3,01	16,83

NBR - lote 2 semestre de 2017 passado no moinho	24/05/18	155	30	7,52	19,03
NBR - lote 2 semestre de 2017 passado no moinho	28/05/18	155	120	8,93	58,28
NBR - lote 1 semestre de 2017 passado no moinho	22/05/18	155	30	3,44	18,63
NBR - lote 1 semestre de 2017 passado no moinho	24/05/18	155	120	5,74	58,59

Com este ensaio pode-se observar que a medida em que se aumentava o tempo do teste, o $t90$ também aumentava. Com isso, pode-se afirmar que ainda não se atingiu o tempo ótimo de vulcanização.

3.2 Propriedades Mecânicas

Normalmente, as propriedades mecânicas de um elastômero são analisadas no sentido da calandragem que, de acordo com a referência adotada neste trabalho.

Na Tabela 2 e na Figura 7 a seguir são apresentados os resultados de ensaios de tração realizados em cdps de NBR no sentido da calandragem.

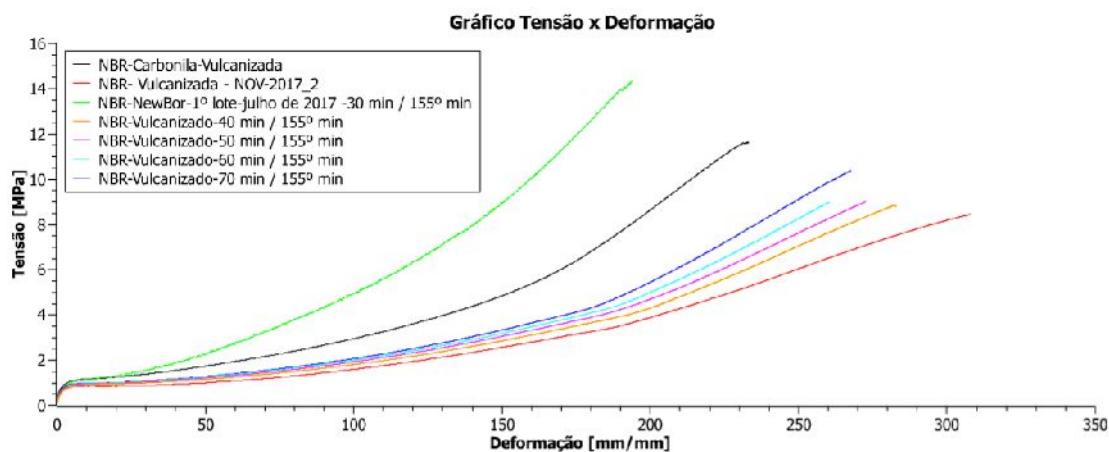


Figura 7 - Gráfico Tensão x Deformação

Tabela 2 - Dados Gerais do ensaio de Tração.

Material	Alongamento (%)	Módulo de Young (MPa) $E =$ /	Deformação máxima (mm/mm)	Tensão Máxima (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)
NBR Carbolmila vulcanizada (Y) AGO/17	931 ± 15	0,046	$106,3 \pm 2$	$11,80 \pm 0,70$	$14,2 \pm 0,70$
NBR Newbor vulcanizada AGO/17(155°C/30MIN)	788 ± 14	0,0706	$173,3 \pm 2$	$14,99 \pm 0,77$	$14,32 \pm 0,77$
NBR vulcanizada NOV 17	948 ± 41	0,0273	$259,0 \pm 4$	$10,62 \pm 0,70$	$8,98 \pm 0,83$
NBR - NewBor Vulcanizada 155°C/40min	1130 ± 37	0,0297	$272,5 \pm 3$	$9,09 \pm 0,60$	$8,98 \pm 0,58$
NBR - NewBor Vulcanizada a 155°C/50min	1155 ± 59	0,0308	$283,0 \pm 6$	$9,86 \pm 0,87$	$8,82 \pm 0,88$
NBR - NewBor Vulcanizada em prensa 155°C/60min - (PIS122/AQI/18)	1114 ± 63	0,0315	$271,4 \pm 6$	$10,17 \pm 0,69$	$9,03 \pm 0,66$
NBR - NewBor Vulcanizada em prensa 155°C/70min - (PIS122/AQI/18)	1088 ± 38	0,0366	$257,2 \pm 3$	$10,78 \pm 0,40$	$10,26 \pm 0,37$

Quanto maior o tempo de vulcanização maior o t90 e a tensão suportada pela NBR, pois a formulação da Carbonila, foi melhorada no primeiro desenvolvimento da New Bor, contudo a manta apresentou formação de “pequenas bolhas”, a formação pode ocorrer pela presença de sílica (tem característica polar e maior facilidade para absorver água, favorece a deformação plástica/alongamento, resistente a solventes e favorece efeito pening, este problema pode ser minimizado com secagem e armazenamento adequados, assim como, a presença de negro de fumo (apolar) apresentam ligações mais fracas, contudo possibilitam melhor reforço porque elevam a área superficial, rugosidade e aglomerados (ideais com até 200nm), auxiliando quanto a resistência nos testes em ozônio. A escolha de cadeia e estrutura do elastômero é importante pois, materiais com baixa estrutura absorvem menos DBP (dibutilfilato), que está relacionado com o volume/estrutura entre cadeias, favorecendo assim, as ligações secundárias melhorando o processo de vulcanização. Já a perda de propriedades devido ao envelhecimento está relacionada com a migração do enxofre para a superfície do material, diminuindo assim o número de ligações cruzadas que se formam durante a vulcanização.

3.3 Ensaio de Rasgamento

De acordo com a Tabela 3, a resistência ao rasgo apresenta valores superiores a 37 kN/m, exceto a Borracha Nitrílica (PIS 336/17), que apresentou uma resistência abaixo da esperada. As demais apresentaram valores superiores aos solicitados em motores S44 emborrachados com NBR, de $35+/-5$ kN/m, cujo resultado foi utilizado como referência, para efeito de avaliação de propriedade.

Tabela 3- Resultado de Resistência ao Rasgamento.

Material	Resistência ao rasgamento -Y (kN/m)
NBR - Newbor Vulcanizada (PIS198/17)	$47,64 \pm 4,88$
NBR - Carbonila (PIS 201/17)	$40,68 \pm 0,33$
NBR - (PIS 336/17)	$32,96 \pm 1,64$
NBR - NewBor Vulcanizada 155°C/40min -(PIS122/AQI/18)	$64,35 \pm 1,10$
NBR - NewBor Vulcanizada a 155°C/50min -(PIS122/AQI/18)	$63,50 \pm 0,60$

NBR - NewBor Vulcanizada em prensa 155°C/60min - (PIS122/AQI/18)	$64,15 \pm 1,35$
NBR - NewBor Vulcanizada em prensa 155°C/70min - (PIS122/AQI/18)	$63,95 \pm 0,7$

Novamente, acredita-se que essas diferenças de resultados estejam relacionadas à forma como a vulcanização se deu. Além disso, a quantidade de carga presente na borracha também pode influenciar na resistência ao rasgo [5]. Segundo PITTAYAVINAI, P. et al (2017) [8], a quantidade de negro de fumo utilizada na formulação da borracha aumenta a resistência até certo ponto, passado disso há uma queda na tensão máxima alcançada durante o ensaio.

3.4 Ensaio de Dureza

A dureza de uma borracha está diretamente relacionada aos componentes utilizados na formulação. A tabela 4 apresenta os resultados de dureza da NBR.

Tabela 4 – Resultado de Dureza (Shore A).

Material	Dureza (Shore A)
Nitrílica Newbor Vulcanizada (PIS198/17)	$68,00 \pm 2,00$
Borracha Nitrílica (PIS 336/17)	$60,00 \pm 1,00$
Borracha Nitrílica (PIS 122/18) – 155°C / 40 min	$64,35 \pm 0,70$
Borracha Nitrílica (PIS 122/18) – 155°C / 50 min	$65,00 \pm 1,80$
Borracha Nitrílica (PIS 122/18) – 155°C / 60 min	$64,15 \pm 2,00$
Borracha Nitrílica (PIS 122/18) – 155°C / 70 min	$63,95 \pm 1,00$

3.5 Densidade e teor de cinzas

A Tabela 05 abaixo apresenta os resultados referentes a densidade e o teor de cinzas de ambas as amostras de NBR:

Tabela 05: Resultados de densidade e teor de cinzas para a NBR LABO-Nov/2017 e para NBR New Bor-Nov/2017.

Amostra	Densidade (g/cm ³) – média e incerteza	Teor de cinzas (%) – média e incertezas
NBR LABO – Nov/2017	1,2114 +/- 0,0005	30,78 +/- 0,02
NBR New Bor – Nov/2017	1,2130 +/- 0,0003	30,45 +/- 0,03

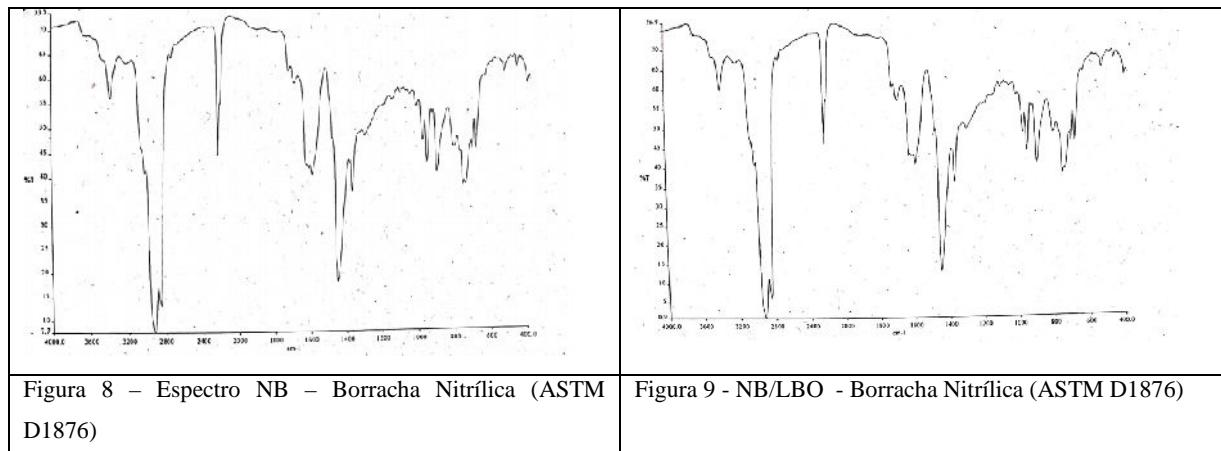
A partir dos resultados da Tabela 05, pode-se observar que existe uma redução aproximada de 0,13% na densidade da NBR LABO-Nov/2017 em relação NBR New Bor-Nov/2017. Porém o teor de cinzas desta foi 1,07% superior em relação ao NBR New Bor-Nov/2017.

O teor de cinzas, quando em valores muito elevados, pode ser um indício de perda de propriedade dinâmicas da borracha vulcanizada e efeitos deletérios no envelhecimento [6]. Normalmente, esse a quantidade de cinzas depende de características intrínsecas do vulcanizado e do ambiente ao qual foi exposto [6]. Acredita-se que as propriedades de ambas as amostras não apresentam grandes variações entre si, devido à pequena diferença entre os teores de cinzas obtidos pelas duas amostras.

Com relação à densidade, acredita-se que por possuir menor quantidade de cargas inorgânicas (devido a leve redução nos valores de teor de cinzas), a NBR New Bor-Nov/2017 possui um pouco mais de compostos orgânicos do que a NBR LABO-Nov/2017, o que justifica seu maior valor de densidade. Entretanto, vale ressaltar que a diferença entre os valores obtidos é pequena. Portanto, não se espera grandes variações nas propriedades mecânicas entre as amostras.

3.6 Análise FT-IR

As amostras denominadas NB – Borracha Nitrílica (ASTM D1876) e NB/LBO - Borracha Nitrílica (ASTM D1876), analisadas em 15/08/17, forneceram os seguintes espectros:



As amostras são basicamente, copolímero de butadieno e acrilonitrila, ou seja, Borracha Nitrílica (NBR).

Os resíduos obtidos após a extração de metanol, indicam basicamente a presença de um estér aromático do tipo ftalato, usualmente empregados na composição da borracha nitrílica. E foram também encontrados flocos brancos após a extração do metanol que indicam basicamente a presença de parafina.

3.7 DSC e TGA

Tabela 6 – Resultados obtidos na análise de TGA, ensaio de teor de voláteis e negro de fumo.

Amostras	m1 (%) (48 a 321 °C)	m2 (%) (331 a 793°C)	Teor de Resíduo (%) (793 °C)
NBR NOV/17 Não vulcanizada	10,69±0,3	50,70 ±0,1	31,05 ±0,6
NBR NOV /17 Vulcanizada New Bor	11,09±0,4	50,80±0,2	30,59±0,6
NBR NOV /17 Vulcanizada LABO	11,50±0,6	50,93±0,2	31,27±0,6

A variação de massa entre 48 a 793 °C ocorreu devido a degradação de componentes, como os aditivos. A variação de massa, que ocorreu entre 331 e 793 °C deve se à degradação do negro de fumo, conforme pode-se observar na tabela 6.

Tabela 7 - Temperatura de transição vítreas das borracha NBR.

Amostras	Tg
NBR NOV /17 Vulcanizada New Bor	-28,36 ±0,4
NBR NOV /17 Vulcanizada LABO	-29,23 ±0,3

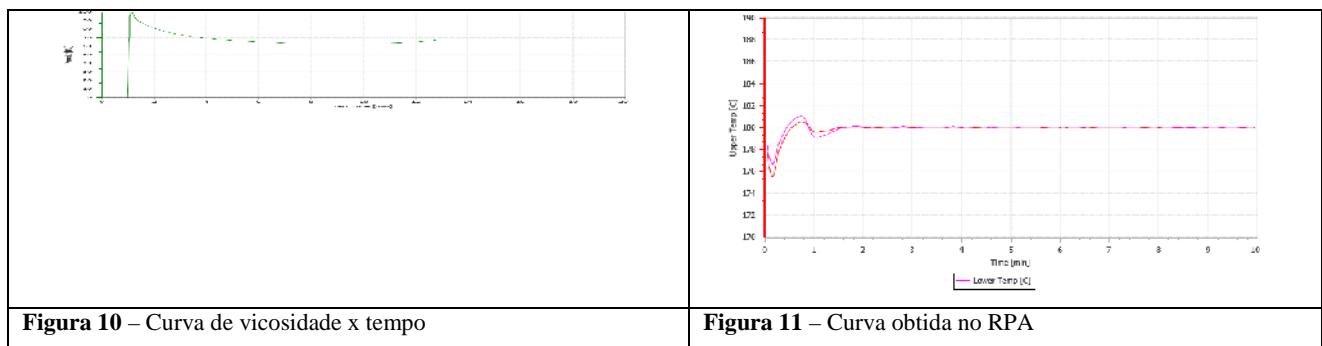
3.0 Viscosimetria

A tabela 8 mostra os dados obtidos na análise de viscosimetria da borracha NBR – 1º lote de 2017, obtidos.

Tabela 8 – Dado de Viscosimetria.

NBR	MV [MU]
1º lote de 2017 -	67,8

E as figuras 10 e 11 apresentam as curvas obtidas nesse ensaio.



4. Próximas Etapas

A qualificação dos lotes de EPDM e o estudo envelhecimento das proteções térmicas NBR e EPDM armazenadas ao ar e congeladas a temperaturas inferiores a °C, serão as próximas etapas a serem realizadas na continuidade deste trabalho.

5. Conclusões

Com esse trabalho foi possível analisar resultados de caracterização da borracha nítrilica (NBR) a partir dos seguintes testes: densidade e teor de cinzas, resistência à tração, dureza e resistência ao rasgo.

Com relação à densidade e teor de cinzas. Nota-se que a NBR New Bor – Nov/2017 apresenta maior densidade e menor quantidade de cinzas vindas de compostos inorgânicos, normalmente. Com isso acredita-se que sua reticulação é maior do que a NBR LABO – Nov/2017.

Conforme a borracha NBR foi envelhecendo pode-se observar que sua tensão de ruptura diminuiu, o que já era esperado. Já com a análise de reometria observa-se que ainda não obteu-se um tempo ótimo de vulcanização, pois a medida que aumentava-se o tempo do teste, aumentava-se também o T90, que é a temperatura ótima de vulcanização. A dureza

aumentou com o tempo de vulcanização isso deve-se ao aumento de ligações cruzadas. A escolha de um bom sistema de vulcanização (agente, tempo e temperatura) e a quantidade e dispersão das cargas inorgânicas garantem melhores propriedades ao material, levando a melhores resultados em sua aplicação.

6. Referências

- [1] SCIAMARELI, Jairo; TAKAHASHI, Marta Ferreira Koyama; TEIXEIRA, José Maria. PROPELENTE SÓLIDO COMPÓSITO POLIBUTADIÊNICO: I- INFLUÊNCIA DO AGENTE DE LIGAÇÃO. *Quim, Nova*, São José dos Campos, p.107-110, 27 jun. 2001.
- [2] BISCARO, Rogério Scatena. Interfaces e Interfases. In: REZENDE, Mirabel Cerqueira et al. **Físico – Química de Interfaces de Compósitos Poliméricos**. São José dos Campos: Alessandra, 2003. p. 1-164.
- [3] MORAIS, Ana M. F. de; PINTO, Juliano A. R.; OLIVEIRA, Fabio R. de. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM SISTEMA ADESIVO PARA MOTOR FOGUETE A PROPELENTE SÓLIDO**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9., 2007, Campina Grande. *Anais...* [s.l.]: Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007, 2007. p. 1 - 8.
- [4] COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. Aspectos históricos da vulcanização. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.
- [5] PITTAYAVINAI, P.; THANAWAN, S.; AMORNSAKCHAI, T.; **Comparative study of natural rubber and acrylonitrile rubber reinforced with aligned short aramid fiber**, *Polymer Testing*, 2017, doi: 10.1016/j.polymertesting.2017.09.033. Acesso em 14 de maio de 2018.
- [6] MARTINS, M. A.; GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C.; **Estudo do efeito do método de coagulação nas propriedades tecnológicas da borracha natural crua de clones da série IAC 400**. *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Campina Grande, 2007. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2007/PDF/45.pdf>> Acesso em 20 de maio de 2018.