



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

Siqueira, Bernardo G.; Visconte, Leila L. Y.; Nunes, Regina C. R.; Siqueira Fº, Antônio S. de; Gallo, Jorge

Propriedades Mecânicas e Resistência à Chama de Composições SBR/Negro de Fumo/Hidróxido de Alumínio

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, núm. 2, 2001, pp. 89-93

Associação Brasileira de Polímeros

São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47013625011>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

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

Antônio S. de Siqueira Fº
Instituto Nacional de Tecnologia

Jorge Gallo
Alcoa Alumínio S.A.

Resumo: Foram desenvolvidas formulações vulcanizáveis com o elastômero SBR (copolímero de butadieno-estireno) para a obtenção de materiais com alto desempenho mecânico, resistência à inflamabilidade e baixo custo. Além dos aditivos convencionais para elastômeros diênicos, como óxido de zinco, ácido esteárico, enxofre, negro de fumo (NF) e o acelerador TBBS (N-t-butil-2benzotiazol-sulfenamida), o hidróxido de alumínio (ATH) foi utilizado como agente anti-chama e supressor de fumaça. Para atingir os objetivos propostos, foram usadas quantidades variadas da relação ATH/NF em formulações de SBR. Os diferentes compósitos foram caracterizados quanto aos seguintes ensaios: resistência à tração, resistência ao rasgamento, dureza, deformação permanente à compressão (DPC), resiliência, resistência à chama e índice limite de oxigênio (LOI). Os resultados obtidos permitiram concluir que, com base na formulação utilizada para SBR, os compósitos finais contendo negro de fumo na faixa de 25 a 50 phr (partes por cem partes de borracha), e o hidróxido de alumínio acima de 125 phr, caracterizaram-se como de alto desempenho mecânico, com resistência à chama e, como consequência da grande quantidade de carga incorporada, de baixo custo.

Palavras-chave: *Inflamabilidade, resistência à chama, SBR, hidróxido de alumínio.*

Mechanical Properties and Flame Resistance of SBR/Carbon Black/Aluminun Hydroxide Composites

Abstract: Vulcanizable SBR (butadiene-styrene copolymer) formulations were developed with the objective to obtain high mechanical performance materials with flame resistance and low cost. Aluminum hydroxide (ATH) was used as anti-flame and smoke suppressor agent in addition to the conventional additives used in diene elastomers like zinc oxide, stearic acid, sulfur, carbon black (NF) and TBBS (N-t-butyl-2-benzothiazole sulfenamide) accelerator. To reach the proposed goal, different amounts of ATH/NF ratio were used in these formulations. The resulting composites were characterized by the following tests: tensile strength, tear resistance, hardness, compression set, flame resistance and limiting oxygen index (LOI). Based upon the results obtained with the formulations used for SBR, it was possible to conclude that carbon black in the range of 25-50 phr and aluminum hydroxide in amounts higher than 125 phr, characterize the final composites as having high mechanical performance, flame resistance and low cost, as a consequence of the large quantity of incorporated filler.

Keywords: *Flammability, flame resistance, SBR, aluminum hydroxide.*

Introdução

As composições elastoméricas fazem uso de grande variedade de aditivos para modificar ou alterar algumas propriedades específicas da borracha. Entre esses aditivos podem ser citados, por exemplo, os agentes formadores de espumas, odorantes, fungicidas e retardantes de chama^[1-3].

Este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de formulações vulcanizáveis de SBR com alto desempenho mecânico, resistência à chama e baixo custo.

Para atingir o objetivo proposto, o hidróxido de alumínio (ATH) foi usado como agente anti-chama e supressor de fumaça^[2,3], além dos componentes tradicionais a uma composição de borracha^[1] como: ativadores (óxido de zinco e ácido esteárico), sistema de vulcanização (enxofre e o acelerador TBBS, N-t-butil-2-benzotiazol-sulfenamida), e carga de reforço (negro de fumo - NF).

Assim, quantidades variadas da relação ATH/NF foram adicionadas às formulações vulcanizáveis de SBR e os seguintes ensaios foram realizados: análise reométrica^[4a], resistência à tração^[4b], resistência ao rasgamento^[4c], dureza^[4d], deformação permanente à compressão (DPC)^[4e], resiliência^[4f], índice limite de oxigênio (LOI)^[4g] e queima vertical^[5].

A escolha do SBR se justifica por ser o elastômero de mais baixo custo e de grande versatilidade no processamento de artefatos em artigos. A escolha de um agente anti-chama se deve à necessidade de se ter, mesmo em artefatos de uso doméstico, a propriedade de não inflamabilidade.

O ATH contém 34,6% de água quimicamente combinada, e sua atuação como agente anti-chama se deve à liberação dessa água para retardar ou inibir a ignição do polímero, diluindo desta forma a concentração dos combustíveis. Essa decomposição endotérmica absorve o calor do material e retarda a sua velocidade de decomposição térmica^[2,3,6-8].

Na formulação escolhida^[4h], para que efetivamente o ATH seja agente anti-chama e atue como supressor de fumaça, há necessidade de uma quantidade muito alta, o que causa prejuízo para as propriedades mecânicas do material pelo fato do ATH não ser uma carga de reforço^[2]. Para contornar essa situação e também ajudar no barateamento do artigo final, negro de fumo é adicionado em quantidades variadas. Dentre as possibilidades de formulações

com a relação ATH/NF, neste trabalho foram estudadas somente aquelas com resistência à chama e alto desempenho mecânico^[9].

Experimental

Os seguintes materiais foram utilizados neste estudo: copolímero de butadieno-estireno (SBR 1502) (Petroflex Ind. e Comércio S.A.); óxido de zinco (ZnO) (Uniroyal do Brasil S.A.); enxofre (S) (Reagen Quimibrás Ind. Químicas S.A.); ácido esteárico (Vetec Química Fina LTDA.); N-t-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (TBBS) (Vetec Química Fina LTDA.); negro de fumo (NF) (National Bureau of Standard); hidróxido de alumínio (ATH) (Alcoa Aluminio S.A.). Os materiais foram usados como recebidos, sem purificação prévia.

A formulação escolhida^[4h] e o processamento das misturas^[4i] foram baseados em normas ASTM. As diferentes composições desenvolvidas estão mostradas na Tabela 1 e foram feitas no moinho de rolos Berstorff, que permite que até 300g de massa sejam processados.

Após a mistura, procedeu-se a análise reométrica^[4a] usando o Reômetro de Disco Oscilatório (ODR) Monsanto (modelo TM 100), do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), nas seguintes condições experimentais: 150 °C, durante 60 minutos e arco de 3 graus. O reômetro permite a determinação dos seguintes parâmetros de vulcanização: tempo de pré-vulcanização (t_{s2}), relacionado à segurança de processamento; tempo ótimo de vulcanização (t_{00}) relativo a 90% de cura; torque mínimo (T_m), relacionado à viscosidade da formulação; torque máximo (T_M), resultante das propriedades da composição após vulcanização.

Tabela 1. Formulações Desenvolvidas^[4h]

Formulação	BSI	BSV	BSVI	BSVII	BSVIII
SBR	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
ZnO	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
S	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ác. Est.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
TBBS	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ATH	—	150,0	150,0	130,0	125,0
NF	—	25,0	—	25,0	50,0
Total	106,5	281,5	256,5	261,5	281,5

Baseados nos tempos de vulcanização (t_{90}) fornecidos pela análise reométrica, todas as composições foram vulcanizadas por compressão (prensa de bancada Fred S. Carver), com moldes do tipo Flash, para a obtenção dos corpos-de-prova indicados para os ensaios propostos^[4i].

Para a avaliação da inflamabilidade das diferentes formulações vulcanizadas, foram realizados os ensaios de queima vertical UL 94^[5i], e a determinação do índice de oxigênio^[4g].

Um esquema simplificado para o teste UL 94 é mostrado na Figura 1. Esse teste avalia a capacidade do material de propagar a chama na mesma direção em que se propagam os produtos de pirólise, a direção vertical. Por esse motivo, esse é um teste bastante rigoroso, pois as condições de queima são propostadamente favoráveis. O material é caracterizado através de três classificações: V0, V1 e V2, sendo a V0 mais rigorosa, exigindo que a chama seja extinta em tempo igual ou inferior a 50 segundos.

Uma outra avaliação dos compósitos desenvolvidos quanto à queima foi realizada por meio da determinação do índice de oxigênio (LOI) [4g], que é uma medida da facilidade com que os materiais poliméricos sofrem ignição (Figura 2). Como o proce-

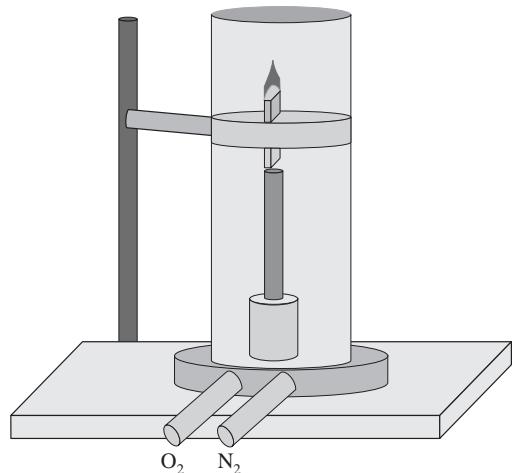


Figura 2. Aparelhagem simplificada para o ensaio de índice limite de oxigênio – LOI^[4g]

so da queima envolve várias etapas, o LOI é uma medida parcial da inflamabilidade dos polímeros, pois mede, na verdade, a capacidade do material sofrer ignição na condição limite de escassez de oxigênio. Por esse motivo, é muitas vezes chamado de Índice Limite de Oxigênio e, quanto menor seu volume, maior a facilidade com que os materiais sofrem ignição. A concentração de O₂, necessária para se atingir a situação de queima é designada como o Índice de Oxigênio do material.

Após a escolha das formulações com resistência à chama, o desempenho mecânico foi avaliado com base nas seguintes propriedades: resistência à tração^[4b], resistência ao rasgamento^[4c], dureza^[4d], deformação permanente à compressão - DPC^[4e], e resiliência^[4f].

Resultados e Discussão

Todas as composições da Tabela 1, com exceção da formulação sem carga, tiveram classificação V0, pelo método UL94, que caracteriza os compósitos quanto à não inflamabilidade.

Como o teste UL 94 é apenas classificatório, a diferenciação entre as formulações com resistência à chama foi avaliada pelo teste LOI, cujos resultados encontram-se na Tabela 2.

Apesar dos valores do índice limite de oxigênio para as diferentes composições serem bastante próximos, a

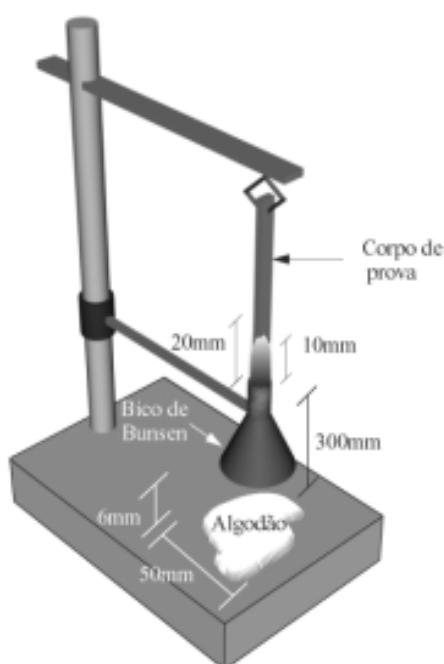


Figura 1. Aparelhagem simplificada para o ensaio de queima vertical (UL 94)^[5i]

Tabela 2. - Índice limite de oxigênio (LOI) das formulações desenvolvidas^[4g]

Formulação (ATH/NF) (phr)	LOI O ₂ (%)
BSI (0/0)	18,3
BSV (150/25)	30,2
BSVI (150/0)	28,0
BSVII (130/25)	28,3
BSVIII (125/50)	28,4

Tabela 3. Parâmetros de Vulcanização (ASTM D 2084)

Composição (ATH/NF)	t _{s2} (min)	t ₉₀ (min)	Tm (dN.m)	TM (dN.m)
BSI (0/0)	19,0	53,0	11,5	38,8
BSV (150/25)	5,0	20,0	27,7	92,8
BSVI (150/0)	7,0	24,0	18,3	73,9
BSVII (130/25)	6,0	22,0	22,8	83,0
BSVIII (125/50)	5,0	21,0	27,9	99,0

t_{s2} = tempo de pré-vulcanização; t₉₀ = tempo ótimo de vulcanização; Tm = torque mínimo; TM = torque máximo

formulação que apresentou melhor desempenho foi a BSV, que necessitou de maior volume de oxigênio.

Os parâmetros de vulcanização, obtidos da análise reométrica^[4a] para todas as composições, são mostrados na Tabela 3.

Os resultados mostram a influência das cargas usadas, quando os parâmetros são confrontados com aqueles da composição sem carga (BSI).

Analizando somente as misturas com carga, verifica-se que t_{s2} e t₉₀ apresentaram valores próximos, o que significa que, tanto a segurança de processo quanto o tempo necessário para a obtenção dos artefatos, independem das quantidades relativas entre as cargas. Quanto ao torque mínimo (Tm), o valor mais baixo foi encontrado para a composição com 150 phr de ATH como carga, possibilitando a indicação desta carga como agente de processamento. O torque máximo (TM) das composições com carga mostra a grande influência da carga negra, que é a carga de reforço para borrachas, nas propriedades pós vulcanização.

Os resultados dos ensaios de tração (módulo a 100%, tração na ruptura e alongamento na ruptura) encontram-se na Tabela 4.

Os resultados mostram a influência dos teores e das cargas, reforçadora (NF) e não-reforçadora (ATH) em estudo, na composição da borracha de SBR, isto

Tabela 4. Resistência à tração dos compósitos desenvolvidos (ASTM D 412)

Formulação (ATH/NF)	M100 (MPa)	TR (MPa)	AR (%)
BSI (0/0)	1,48	2,22	450
BSV (150/25)	3,15	5,99	500
BSVI (150/0)	2,54	5,03	925
BSVII (130/25)	2,95	7,51	650
BSVIII (125/50)	4,41	9,31	500

M100 = módulo a 100%; TR = tração na ruptura; AR = alongamento na ruptura.

Tabela 5. Propriedades mecânicas dos compósitos desenvolvidos.

Formulação (ATH/NF)	DPC (%)	Dur (Sh A)	Rasg (MN/m)	Resil (%)
BSI (0/0)	78,95	37,5	15,19	54
BSV (150/25)	89,14	75,5	28,53	34
BSVI (150/0)	87,02	69,0	10,32	35
BSVII (130/25)	80,27	71,5	28,78	35
BSVIII (125/50)	71,47	76,5	16,27	32

DPC = deformação permanente sob compressão; Dur (Sh. A) = dureza (Shore A); Rasg = resistência ao rasgamento; Resil = resiliência

é, a composição com o melhor desempenho quanto a resistência à tração é a formulação com maior teor em negro de fumo (BSVIII), tendo 125/50 como relação ATH/NT. Conforme os resultados das formulações em estudo, teores menores de NF ou maiores de ATH levam a desempenho inferior. Esta afirmação se baseia na maior compatibilidade do negro de fumo-elastômero acarretando características de reforço no compósito, em comparação à interação de uma carga mineral (ATH) com um material orgânico (SBR)^[1,7,8].

O caráter reforçador do negro de fumo é novamente constatado em todos os ensaios apresentados na Tabela 5, principalmente pelos resultados da formulação BSVIII, com exceção da resistência ao rasgamento.

É de conhecimento da literatura que, nem sempre a composição com melhor resistência à tração apresenta também melhor resistência ao rasgamento^[1], pois estas propriedades são função da quantidade ótima de cargas, a qual não é necessariamente a mesma para as diferentes propriedades. Desse modo, neste trabalho, as composições BSVII e BSV apresentaram os melhores valores para a resistência ao rasgamento,

enquanto a BSVIII (ATH/NF = 125/50), apresentou o melhor resultado para a tração na ruptura.

Analizando-se os dados da Tabela 5, foi possível mostrar o aumento da rigidez molecular (dureza e resiliência) em função dos teores das diferentes cargas que, neste trabalho teve como quantidade máxima 175 phr (BSV e BSVIII).

Conclusão

O uso do negro de fumo na faixa de 25 a 50 phr e hidróxido de alumínio acima de 125 phr, em formulação ASTM, específica para o copolímero de butadieno-estireno (SBR), possibilitou a obtenção de compósitos de baixo custo, com resistência térmica e com alto desempenho mecânico.

Referências Bibliográficas

1. Mark, J. E.; Erman, B.; Eirich, F. R. - "Science and Technology of Rubber", Academic Press, New York (1994).
2. Hepburn, C. H. - Rapra Review Report 97, 9 (1) p.3 (1997).
3. Green, J. - Rapra Review Report 44, 4 (8) p.3 (1991).
4. American Society for Testing and Materials, Section 9, vol. 902, Philadelphia, (1986).
- 4a. Método ASTM D 2084 - Vulcanization characteristics using oscillating disk cure meter;
- 4b. Método ASTM D 412 - Rubber properties in tension; [4c] Método ASTM D 624 - Tear resistance; [4d] Método ASTM D 2240 - Durometer hardness; [4e] Método ASTM D 395 - Compression set of vulcanized rubber; [4f] Método ASTM D 2632 - Resilience by vertical rebound; [4g] Método ASTM D 8263 - Measuring the oxygen index; [4h] Método ASTM D3185 - Evaluation of SBR including mixtures with oil; [4i] Método ASTM D 3182 – Materials, equipment and procedures for mixing standard vulcanized sheets
5. Underwriters Laboratories Inc., UL 94 - Tests for flammability of plastic materials for parts in devices.
6. Gallo, J. B. - "Incorporação de hidróxido de alumínio, tratado superficialmente, em polietileno de baixa densidade, para isolamento de cabos elétricos de baixa tensão", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, (1996).
7. Fabris, H. J.; Sommer, J. G. - Rubb. Chem. Technol., 50, p.523 (1977).
8. Lawson, D. F. - Rubb. Chem. Technol., 59, p. 455 (1986).
9. Siqueira, B. G.; Visconde, L. L. Y.; Siqueira Fº, A. S.; Affonso, J. E. S.; Gallo, J. B.; Nunes, R. C. R. - "Materiais elastoméricos de SBR com resistência à chama", apresentado no 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, p.89, São Pedro , SP, dez (2000).

Recebido: 17/04/01

Aprovado: 01/08/01