

**COPOLÍMEROS**

**BUTADIENO**

**ACRILONITRILA**

**NBR**

**CARACTERÍSTICAS**

**COMPOSTOS**

**APLICAÇÕES**



**Índice:**

- Borrachas Nitrílicas -----	1
- Elastômeros de Butadieno-Acrilonitrila -----	1
- Histórico -----	1
- Alguns Fabricantes de Borracha Nitrílica -----	1
- Estrutura Polimérica e Manufatura de Borracha Nitrílica -----	2
- Estrutura -----	2
- Manufatura -----	2
- Tabela 1:- Receita Típica para Polimerização da Butadieno- Acrilonitrila –	3
- Características Funcionais dos Ingredientes da Tabela 1 -----	3
- Agentes Emulsificantes e Coagulantes -----	3
- Agentes Catalisadores e Ativadores -----	4
- Agentes Modificadores -----	4
- Agentes Estabilizadores -----	4
- Características Estruturais e Propriedades -----	5
- Crescimento da Cadeia Polimérica -----	5
- Conversão dos Monômeros em Copolímeros -----	5
- Peso Molecular do Copolímero -----	6
- Propriedades Típicas da Borracha Nitrílica -----	6
- Tabela 2:- Alguns Grades de NBR Mais Comumente Usados -----	7
- Tabela 3:Influência do Teor de Acrilonitrila no Copolímero -----	7
- Borracha Nitrílica Aditivada com PVC -----	7
- Tabela 4:- Borracha NBR / PVC Mais Comumente usadas -----	8
- Compostos com Borracha Nitrílica -----	8
- Tabela 5:- Sugestões do Sist. de Vulc. Dos Comp. NBR e NBR / PVC -----	9
- Tabela 6:- Formulações de Ref. Com NBR e NBR / PVC -----	11
- Borracha Nitrílica com Superior Resistência ao Calor -----	12
- Insaturação Residual na HNBR -----	13
- Teor de Acrilonitrila na HNBR -----	14
- Viscosidade Mooney -----	14
- Tabela 7:- HNBR com Cadeias Totalmente Saturadas -----	14
- Tabela 8:- HNBR com Cadeia Parcialmente Saturadas -----	14
- Tabela 9:- Grades de Especialidades de HNBR -----	15
- Ingredientes de Composição para HNBR -----	15
- Peróxidos Como Agente de Cura para HNBR -----	16
- Vulcanização e HNBR por Enxofre -----	16
- Tabela 10:- Alternativas de Sist. de Vulc. para HNBR -----	17
- Tabela 11:- Formulações de Referência com HNBR -----	18
- Borracha Nitrílica com Superior Propriedades Mecânicas -----	19
- Tabela 12:- Formulações de Referência com XNBR -----	19
- Processamento de Mistura e Conformação da Borracha Nitrílica -----	20
- Mistura em Banbury -----	20
- Mistura em Misturador Aberto -----	20
- Conformação por Calandragem e Extrusão -----	21
- Conformação por Moldagem -----	21
- Algumas Aplicações da Borracha Nitrílica -----	21
- Tabela 13:- Aplicações da NBR -----	22



- Gráfico ASTM – D 2000, Classif. de Elastômeros Vulcanizados ----- 22
- Conclusão ----- 23
- Referência Bibliográficas ----- 23



## BORRACHAS NITRÍLICAS

### ELASTÔMEROS DE BUTADIENO – ACRILONITRILA

#### HISTÓRICO:

Ao que se sabe de mais remoto a polimerização de Butadieno com Acrilonitrila, remonta a década de 1930 na Alemanha, onde pesquisadores buscavam produzir materiais elastoméricos com propriedades diferenciadas de resistência a óleos diversos e mais altas temperaturas, comparativamente à Borracha Natural a ao SBR.

A descoberta ocorreu durante um forte trabalho para desenvolver um material produzido através de polimerização por emulsão do Butadieno que somasse algumas propriedades da Acrilonitrila, tendo características elastoméricas com ótimas propriedades, após vulcanizado.

O objetivo estava em conseguir uma borracha com boa resistência a gasolina, óleos, abrasão, impermeabilidade a gases e muito boa estabilidade térmica, acreditava-se; o que depois se confirmou, que estas características eram providas pela alta polaridade da Acrilonitrila.

As primeiras informações registradas sobre as Borrachas Nitrílicas que se tem notícia encontra-se na França, uma patente de 1931, que refere-se à polimerização do Butadieno e Acrilonitrila.

Os primeiros grades de Borracha Nitrilica, para comercialização, datam de 1935 e foram produzidos pela I. G. Farbenindustrie, na Alemanha, com nome comercial de Perbunan.

Nos Estados Unidos, a primeira companhia a produzir e comercializar a Borracha Nitrilica foi a B. F. Goodrich, em 1939.

Logo em seguida, outras companhias como: Goodyear Tire Rubber, Firestone Tire and Rubber Company e a Standard Oil Company, também iniciaram a produção e comercialização de Borracha Nitrilica, em diversos grades, com variação no teor de monômeros e viscosidade.

Atualmente conta-se mais de uma dezena de produtores deste tipo de borracha, em todo mundo, alguns deles são listados abaixo, bem como, o nome comercial de suas Borrachas Nitrílicas.

#### Alguns Fabricantes de Borracha Nitrilica

##### Fabricante

##### Nome Comercial

- Copolymer Rubber and Chemical Corporation -----	Nysen
- B.F. Goodrich Chemical Company -----	Hycar
- Goodyear Tire and Rubber Company -----	Chemigum
- Uniroyal Chemical Division of Uniroyal Inc. -----	Paracril
- B. P. Chemicals Ltd -----	Breon
- Huels Mexicanos S.A. -----	Humex
- Japan Synthetic Rubber Co. -----	JSR
- Bayer ( Mobay )-----	Perbunan
- Nippon Zeon Company Japan -----	Nipol



- Bayer ( Polysar Ltd. Canada ) ----- Krynac
- Petrobrás S.A. (Argentina ) ----- Arnipol
- Nitrflex S. A. ----- Nitrflex N...
- Petroflex Ind. E Com. S.A. ----- Petroflex NBR.

### Estrutura Polimérica e Manufatura da Borracha Nitrílica

Borracha Nitrilica apresenta uma estrutura polimérica insaturada, base Acrilonitrila – Butadieno copolimerizados, que pode ser vulcanizado por meio de enxofre ou peróxidos orgânicos.

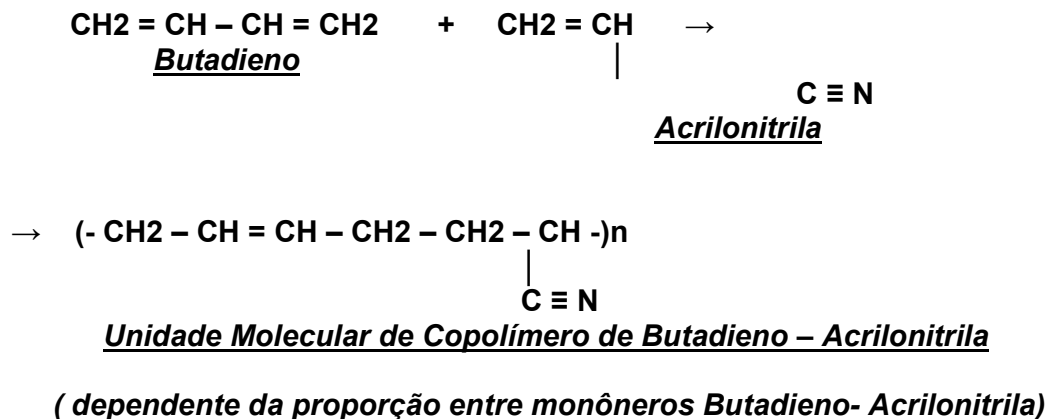
Os artefatos em Borracha Nitrilica, após vulcanizados são bastante resistentes a uma larga gama de fluidos e gases, incluindo os hidrocarbonetos derivados de petróleo, óleo vegetal, óleo animal e água.

Peças com este material são frequentemente encontrados em automóveis e máquinas industriais e, atendem com ótima performance, aplicações numa faixa de temperatura entre -40 a + 135°C.

#### Estrutura:

A reação para formação estrutural do copolímero Acrilonitrila – Butadieno é mostrada abaixo, Figura 1, e é definida como um copolímero de Dieno com uma insaturada Acrilonitrila.

Figura 1



### Manufatura:

A Tabela 1, abaixo, apresenta uma receita típica para polimerização de Borracha Nitrílica e, na seqüência, são mostradas as interações funcionais dos ingredientes da receita.

**Tabela 1**

### **Receita Típica para Polimerização Butadieno - Acrilonitrila**

<b><u>Ingredientes</u></b>	<b><u>Qtde em Peso</u></b>
- Butadieno -----	67
- Acrilonitrila -----	33
- Água -----	200
- Agente Emulsificante -----	3,5
- Agente Modificador -----	0,5
- Agentes Eletrolíticos -----	0,3
- Catalisador -----	0,1
- Ativador -----	0,05
<hr/>	
- Inibidor de Catálise -----	0,1
- Estabilizador -----	1,25

Normalmente, o processo de manufatura do Polímero obedece a seguinte seqüência:

- Os monômeros são emulsificados em água sob agitação e temperatura constante;
- Um catalisador é adicionado para criar radicais livres e iniciar a polimerização;
- Quando os monômeros atingirem determinado grau copolimerização, um Inibidor é adicionado encerrando a catálise;
- Os monômeros residuais são removidos da emulsão por meio de degasagem e destilação a vácuo;
- Um estabilizador ou antioxidante é adicionado ao látex para proteger o polímero durante a secagem e posterior estocagem;
- A emulsão é desestabilizada por uma solução aquosa contendo sais orgânicos em que ocorre a coagulação, formando pequenos blocos aglomerados;
- A solução aquosa e líquidos residuais são removidos, separando-se os blocos aglomerados e estes em seguida são lavados com água limpa;
- Os blocos poliméricos são secados em ar quente e depois compactados formando fardos;
- Os fardos são empacotados, embalados e comercializados.

### **Características Funcionais dos Ingredientes da Receita ( Tabela 1 )**

#### **Agentes Emulsificantes e Coagulantes:**

Os agentes emulsificantes usados na polimerização de Borracha Nitrílica normalmente são sais de ácidos carboxílicos alquil aril sulfonados.

Os agentes coagulantes normalmente são sais orgânicos.



Basicamente todos os resíduos de emulsificantes sintéticos, bem como, outros ingredientes que participaram na polimerização e não devem estar contidos no elastômero, são removidos durante as etapas finais do processo de manufatura, assim o efeito destes ingredientes nos artefatos vulcanizados praticamente não existem.

### **Agentes Catalisadores e Ativadores:**

Nos sistemas de polimerização a quente emprega-se como catalisadores ingredientes como um álcali persulfato metálico ou um peróxido orgânico, estes tem como função gerar radicais livres através da decomposição térmica.

Nos sistemas de polimerização a frio usa-se, como catalisador, hidroperóxidos orgânicos, porém requer um ingrediente ativador para iniciar a decomposição e gerar radicais livres, normalmente “ Redox” ( Produto desenvolvido pela Research and Development Division of Polimer Corporation Limited, em 1949 ) é empregado como ativador.

Redox é composto de sais ferrosos quelados e um redutor sulfoxilado. Ele é usado conjuntamente com hidroperóxido de cumeno. Este método de catalise e polimerização proporciona as melhores propriedade à Borracha Nitrílica.

### **Agentes Modificadores :**

A produção de Borracha Nitrílica com um certo teor de Acrilonitrila, e determinada Viscosidade Mooney, ( Peso Molecular Médio ), requer que a razão entre os monômeros bem como o grau de conversão seja perfeitamente controlada e estabilizada.

Um importante fator de controle é devido ao ingrediente Modificador, ( normalmente um Alkil Mercaptan ), este tem como função regular o peso molecular médio para um desejado nível de conversão, desta forma consegue-se produzir um polímero com ótimas características de processabilidade nos compostos para artefatos vulcanizados.

### **Agentes Estabilizadores:**

Os Agentes Estabilizadores são adicionados à Borracha Nitrílica para preserva-la e protege-la, enquanto matéria prima polimérica, garantindo, desta forma suas propriedades durante os processamentos de secagem e posterior estocagem.

Os Agentes Estabilizadores também previne da formação de partículas poliméricas insolúveis ( gel ) durante o ciclo de secagem ou em ensaios de envelhecimento térmico, ( normalmente 42 dias a 60°C ).

Eficientes ingredientes Estabilizadores comumente usados são; bis p-cresol ou fenóis alquilados, estes são criteriosamente escolhidos de maneira a ser atóxicos e não influenciar na coloração ( não manchantes ) dos artefatos finais.

Alguns testes mostraram também que os Agentes Estabilizadores ainda oferecem uma pequena proteção aos compostos preparados para produção de artefatos, porém, apresenta



um ligeiro efeito retardante de vulcanização, não obstante, vale lembrar que ao composto, dosagem adicionais de antióxicantes e antiozonantes devem ser colocadas.

### **Características Estruturais e Propriedades:**

#### **Crescimento da Cadeia Polimérica:**

A copolimerização por emulsão do Butadieno-Acrilonitrila inicia-se com uma mistura que agrupa-se no emulsificante, este funciona como acumulador de monômeros sofrendo a reação de polimerização assim formando uma espécie de fina película que se auto encapsula crescendo como partícula polimérica, mantendo-se então como uma dispersão coloidal em fase aquosa.

A formação da cadeia polimérica é iniciada quando um radical livre, originado pela decomposição de um catalisador, reage com uma molécula monomérica.

A cadeia polimérica pode crescer muito, podendo chegar além de 50.000 unidades de monômeros, antes de terminar seu crescimento por um Agente Terminador específico ou, encontrar algum modificador molecular.

Quando a interrupção ( terminação ) do crescimento de cadeia é causada pela ação de um modificador molecular, um novo radical livre é gerado, podendo dar início a uma outra reação em cadeia.

Esta transferência de reação na cadeia é um mecanismo pelo qual o modificador limita o comprimento da cadeia polimérica, conseqüentemente, o peso da molécula, ( peso molecular ).

Os radicais livres atacam o monômero causando uma substituição de sua energia química em que a ligação carbono – carbono se modifica, como pode ser visto na Figura 1, e as demais duplas ligações ( insaturação ) remanescentes, no copolímero, proporcionam condições de alta reatividade para formação de reticulação por meio de agentes de vulcanização.

#### **Conversão dos Monômeros para Copolímeros :**

Os monômeros de Butadieno e Acrilonitrila não se combinam em proporções iguais, durante a polimerização, então, no final da copolimerização não existem mesmas quantidades de Acrilonitrila que aquelas existentes, como monômero no início do processo de manufatura, a menos que, a reação de polimerização seja continuada até o total de 100% de conversão para copolímero.

Na prática, a reação de polimerização é interrompida bem antes da total conversão, isso para evitar a formação de cadeias poliméricas ramificadas, que normalmente ocorre quando a polimerização sofre altas taxas de conversão.

Nesta condição, o suprimento de radicais livres, devido aos catalisadores ou modificadores pode causar formação de pontos de reticulação ( crosslink ), ainda, o comprimento da cadeia polimérica aumenta a níveis pouco convenientes para o processamento de compostos elastoméricos.





A razão combinada, Acrilonitrila – Butadieno varia segundo o nível da conversão no momento da interrupção da reação de polimerização, isto exige um controle altamente preciso.

Teores altos de Acrilonitrila combinada podem provocar os seguintes efeitos ao copolímero:

- Densidade do copolímero ----- Aumenta;
- Processabilidade ----- Dificulta;
- Segurança de processamento ----- Diminui;
- Resistência a fluidos apolares ----- Melhora;
- Compatibilidade com outros polímeros polares ----- Melhora;
- Resiliência ----- Diminui;
- Flexibilidade em baixas temperaturas ----- Diminui;
- Solubilidade em solventes aromáticos ----- Diminui;
- Permeabilidade a gases ----- Diminui.

### **Peso Molecular do Copolímero:**

O tamanho das cadeias estruturais, suas formas e peso molecular, são primeiramente controlados pela adição de um modificador durante a reação de polimerização, normalmente esse modificador é um Alquil Mercaptan.

O incremento de 0,4 para 0,6 partes deste modificador sobre 100 partes da mistura de monômeros provoca um decréscimo de aproximadamente 80 pontos na viscosidade Mooney do copolímero.

O modificador é progressivamente consumido durante a reação de polimerização, em altos níveis de conversão.

Se a reação de polimerização continuar sem quantidade suficiente de modificador, presente, ocorre um aumento no grau de ramificações e possibilidade da formação de micro reticulações nas cadeias poliméricas o que dificulta a solubilidade do copolímero em MEK, comprometendo ainda as características de processamento.

Copolímeros Acrilonitrila – Butadieno com Peso Molecular Médio entre 180.000 a 200.000 oferecem ótimas características de processabilidade, bem como, boas propriedades técnicas nos artefatos vulcanizados.

### **Propriedades Típicas da Borracha Nitrílica**

A mais importante propriedade pela qual deve ser escolhida a Borracha Nitrílica é sua ótima resistência a fluidos apolares, como óleos derivados de petróleo.

Também algumas vezes indicada para óleos vegetais, animais, e peças em contato com água.

Copolímeros de Butadieno - Acrilonitrila estão disponíveis em diversos grades, variando o teor de Acrilonitrila combinado, e Viscosidade Mooney.

A Tabela 2 abaixo apresenta os grades de NBR mais comumente usados em indústrias transformadoras de artefatos de borracha.



Copolímeros com maior teor de Acrilonitrila apresentam melhor resistência a derivados de petróleo, porém, menor serão suas propriedades de manter-se flexível em baixas temperaturas.

As companhias produtoras de Borracha Nitrílica podem produzir copolímeros com teores de Acrilonitrina combinado variando de 15% a 50%, porém, são mais comumente comercializados grades contendo de 21% a 41% de ACN.

**TABELA 2:- Alguns grades de NBR mais comumente usados. ( Tabela compilada e adaptada de literaturas técnico-comercial da NITRIFLEX )**

Temperat. Polimeriz.	Teor de ACN	Viscosid. Mooney	Temperat. de Tg °C	Incham. Óleo n-3	Algumas Aplicações
Frio 5°C	18%	47	- 55	~ 30%	Artefatos para baixas temp.
Frio 5°C	28%	30	- 28	~ 25%	Res. Óleos e baixas temp.
Frio 5°C	28%	58	- 28	~ 25%	Res. Óleos e baixas temp.
Frio 5°C	33%	30	- 26	~ 17%	Ideal res. Óleos e baixas temp.
Frio 5°C	33%	35	- 26	~ 17%	Ideal res. Óleos e baixas temp.
Frio 5°C	33%	47	- 26	~ 17%	Ideal res. Óleos e baixas temp.
Frio 5°C	33%	85	- 26	~ 17%	Ideal res. Óleos e baixas temp.
Frio 5°C	39%	60	- 22	~ 8%	Alta res. Óleos e combustíveis
Frio 5°C	45%	60	- 15	~ 3%	Alta res. Óleos e combustíveis
Quente	39%	86	- 21	~ 8%	Uso em adesivos, res. abrasão
Quente	30%	94	- 29	~ 20%	Melhor para altas temp. uso
Quente	30%	80	- 29	~ 20%	Ótima p/ extrusão de perfis

**Notas-** Polimerização a quente à temperatura de 50°C. Ensaio de inchamento em óleo ASTM 3 ( 70h a 100°C ).

Viscosidade Mooney medida ML 1 + 4 @ 100°C. Possui antioxidante não manchante.

A Tabela 3, abaixo apresenta a influência nas propriedades dos artefatos vulcanizados, com o aumento do teor de Acrilonitrila no copolímero escolhido.



**Tabela 3**

<b>Propriedades dos Artefatos Vulcanizados</b>	<b>% de Acrilonitrila de 15% → 50%</b>
Melhora a Resistência a Fluidos apolares	→
Melhora a Resistência a Combustíveis derivados de petróleo	→
Melhora a Resistência à Tração	→
Aumenta a Dureza	→
Melhora a Resistência a Abrasão	→
Melhora a Impermeabilidade a Gases	→
Melhora a Resistência ao Calor	→
Flexibilidade em Baixas Temperaturas	←
Resiliência	←
Compatibilidade com Plastificantes	←
Deformação Permanente a Compressão	←
Processabilidade do Composto	←

### **BORRACHA NITRÍLICA ADITIVADA COM PVC:-**

Atualmente, a ciência dos materiais poliméricos tem avançado muito em sistemas de modificações estruturais promovendo diversas combinações entre polímeros termoplásticos com elastômeros, de maneira a formar blendas, o que permite criar novos materiais que podem ser chamados de termoplásticos elastoméricos.

O grande avanço na pesquisa e desenvolvimento de materiais termoplásticos elastoméricos fundamenta-se na necessidade crescente que o mercado industrial tem buscado de se conseguir materiais que ofereça propriedades técnicas similares àquelas obtidas com os termofixos, porém, com processabilidade semelhantes as dos termoplásticos.

Os fabricantes de Borracha Nitrílica desenvolveram processos usando sistemas criogênicos onde conseguem produzir este material na forma física de pó, o que permite utilizar a Borracha Nitrílica como aditivo modificador de impacto em alguns tipos de polímeros termoplásticos.

Também, outros desenvolvimentos mostraram que a Borracha Nitrílica oferece muito boa compatibilidade com o PVC ( Polivinil Clorado ), assim, os transformadores de artefatos de borracha tem à disposição Borracha Nitrílica contendo de 30 a 50% de PVC na estrutura.

A blenda NBR / PVC faz-se da seguinte forma:-

A Borracha Nitrílica, em sua forma física de pó, é adicionada ao PVC plastificado em um misturador de alto cisalhamento, onde ocorre a incorporação, em seguida a blenda passa por uma extrusora ( melhor de dupla rosca ) para homogeneização e posterior peletização.

Os pelets são assim comercializados ou são aquecidos e empacotados formando fardos.



Outra tecnologia de blenda NBR / PVC consiste de adicionar o monômeros de PVC, à NBR ainda em fase de emulsão, sob agitação, provocando perfeita homogeneização, seguindo depois os processos de copolimerização, como já descrito acima para a Borracha Nitrílica.

A blenda NBR / PVC oferece aos artefatos vulcanizados muito boa resistência a abrasão, baixa deformação permanente à compressão, ótima tensão de ruptura, e resistência ao rasgo, boa resistência a fadiga por flexão, ótima resistência a derivados de petróleo, excelente resistência ao ozônio e oxigênio e ainda é de fácil processabilidade proporcionando a fabricação de artefatos extrusados e calandrados mais lisos e brilhantes.

A Borracha Nitrílica NBR / PVC podem ser vulcanizadas por enxofre + aceleradores ou por peróxidos orgânicos e coagentes.

Algumas aplicações:-

Revestimento de mangueiras diversas automotivas, cobertura de fios e cabos elétricos, fabricação de tubos industriais diversos, solados e botas de segurança, revestimento de cilindros para máquinas gráficas, artigos esponjosos, peças diversas.

A Tabela 4, abaixo, apresenta os tipos mais comuns de NBR / PVC normalmente utilizado pelos transformadores de artefatos de borracha.

**TABELA 4: Borracha NBR /PVC mais comumente usadas (Tabela compilada e adaptada de literaturas técnico-comercial da NITRIFLEX )**

Proporção NBR/PVC	Teor de ACN na NBR base	Viscos. Mooney MS 3+4@100°C	Observações
70 / 30	33%	40	Existem grades onde o PVC é estabilizado com aditivos livres de metais pesados
60 / 40	33%	40	Idem

### Compostos com Borracha Nitrílica

A Borracha Nitrílica pode ser composta para produzir artefatos vulcanizados com uma ampla gama de propriedades técnicas, atinentes a este tipo de elastômero.

O principal ponto a ser observado é a escolha correta do grade de NBR, baseando-se no balanço entre a resistência a óleos, derivados de petróleo e, flexibilidade em baixas temperaturas.

Como já comentado, acima, NBR contendo altos teores de ACN, ( Acrilonitrila ) oferecem melhores propriedades de resistência a óleos e combustíveis, derivados de petróleo, mas sua flexibilidade em baixas temperaturas é pobre, por outro lado, copolímeros de NBR contendo



menores teores de ACN mostram-se ótimas para fabricação de peças que irão trabalhar em baixas temperaturas, porém, são de inferior resistência a derivados de petróleo.

Igualmente às outras famílias de elastômeros que apresentam cadeias poliméricas insaturadas, os copolímeros de NBR também podem ser vulcanizados por Enxofre ou Doadores de Enxofre, assim, também torna-se imprescindível a adição dos ativadores, ( Óxido de Zinco + Ácido Esteárico ) e aceleradores de vulcanização.

Compostos de NBR também podem ser curados por peróxidos mais coagentes, quando deseja-se melhores resultados de baixa Deformação Permanente à Compressão e alguma melhora na resistência a altas temperatura.

A TABELA 5, abaixo, apresenta algumas sugestões de sistemas de vulcanização para compostos de NBR.

**TABELA 5: Sugestões de Sistemas de Vulcanização de compostos com NBR e NBR / PVC**

<b>Alternativas</b>	<b>Sistemas de Cura</b>	<b>Qtde em PHR</b>	<b>Características Gerais</b>
Alt. 01	Enxofre MBTS	1,5 1,5	Sistema de uso geral, baixo custo e velocidade de vulcanização lento
Alt. 02	Enxofre TMTD	0,3 3,0	Sistema de vulcanização rápido, oferece artefatos com baixa DPC, poderá ocorrer ligeiro afloramento
Alt. 0,3	Enxofre TETD TMTD CBS	0,5 1,0 1,0 1,0	Sistema de vulcanização rápido, oferece artefatos com baixa DPC e não ocorre afloramento
Alt. 04	DTDM CBC TMTD	1,5 1,5 1,0	Sistema Eficiente de Cura ( sem enxofre elementar ), não ataca o cobre, oferece artefatos com melhor resistência ao envelhecimento térmico
Alt. 05	Enxofre DTDM TMTD	0,5 1,5 1,5	Sistema de cura Semi Eficiente ( Baixo Enxofre elem.), oferece artefatos com boa resistência ao envelhecimento térmico.
Alt. 06	Peróxido de Dicumila 40%	4,0	Ótimos resultados de baixa DPC, não ataca o cobre, boa resistência ao envelhecimento térmico
Alt. 07	Peróxido de Dicumila 40% HVA - 2	4,0 1,0	Sistema de cura peroxidico com estado de cura e propriedades técnicas mais estável



**Notas:** Aos compostos que utilizarão uma das alternativas, de Alt. 01 a Alt. 05, da TABELA 5, acima, também deverão ser acrescentado de 3,0 a 5,0 PHR de Óxido de Zinco combinado com, entre 1,0 a 2,0 PHR de Ácido Esteárico, como Sistema Ativador de Vulcanização.

Ótimos resultados de propriedades técnicas nos artefatos, bem como, rapidez de produção são conseguidos com temperatura de vulcanização entre 163 a 170°C, dos compostos com NBR.

As insaturações nas cadeias poliméricas dos copolímeros de NBR, que são responsáveis pela formação das pontes de enxofre promovendo a vulcanização dos compostos, por outro lado, torna-se característica de vulnerabilidade ao ataque de ozônio e oxigênio, existente no ambiente de trabalho da peça, logo, ingredientes de proteção, ( antiozonantes e antioxidantes ) deverão fazer parte integrante dos compostos.

A escolha dos agentes de proteção depende dos requisitos especificados pelo artefato vulcanizado, como; resistência ao calor, resistência à extração por óleo ou solventes, e possibilidade ou não de manchamento.

É importante frisar que todos os antiozonantes de ação química são manchantes, bem como algumas famílias de antioxidantes.

Antiozonantes da família dos Parafinilenodiaminas, principalmente o N-( 1,3 dimetilbutil ) – N' – fenil – p – fenilenodiamina, ( 6PPD ), oferece excelente proteção ao ataque de ozônio, e propriedades de resistência à fadiga por flexão, podendo ser usado em proporções entre 1,0 a 2,0 PHR no composto.

Algumas vezes, em artefatos que terão atividades funcionais em condições estáticas, antiozonantes de ação física também podem ser usados.

Estes normalmente são ceras microcristalinas adicionadas aos compostos de NBR em teores entre 1,0 a 3,0 PHR, em que, após o artefato estar vulcanizado, tendem a migrar para a superfície formando uma fina película protetora ao ataque de ozônio.

Esta película pode ser raspada e retirada, porém, neste caso, o artefato perde a proteção antiozonante.

A proteção antiozonante também pode ser conseguida através da blenda polimérica da NBR com outros polímeros que possuam cadeias saturadas, como é o caso da NBR / PVC, NBR / CSM, NBR / CPE ou ainda NBR / Epicloridrina, desde que o polímero a ser adicionado à NBR apresente tendência polar.

Antióxidantes da família das Difenilaminas Octiladas bem como alguns Fenóis Estirenados oferecem bons resultados de proteção ao ataque de oxigênio.

Antioxidantes podem ser adicionados aos compostos em proporções entre 1,0 a 3,0 PHR.

É de boa prática, em caso de dúvida, sempre consultar os fabricantes destes tipos de ingredientes, todos oferecem produtos da mais alta qualidade e, as informações técnicas de uso são indispensáveis.





Copolímeros de NBR apresentam estrutura predominantemente amorfa, ( permanecendo desta forma, mesmo sob estiramento ).

Esta condição morfológica proporciona propriedades mecânicas pobres a esse material, assim, aos compostos devem ser adicionadas cargas de reforço, como os Negros de Fumo ou Sílicas.

Cargas inertes como; Carbonatos, Caulins, e outras, desta categoria, também podem ser adicionados aos compostos de NBR, estas melhoram a processabilidade, diminuem o inchamento em óleo e reduzem o custo final do artefato.

Comumente, em compostos com NBR, com objetivo de ajustar as características de processabilidade e mesmo algumas propriedades mecânicas dos artefatos, como; Dureza, Alongamento, Deformação Permanente à Compressão, Resistência ao Calor ou ao Frio, etc..., são adicionados ingredientes Plastificantes, normalmente, óleos.

Os óleos derivados de petróleo como os Aromáticos, Naftênicos e Parafínicos, são largamente empregados em compostos de borrachas como a Natural, SBR, EPDM e outras, porém, estas famílias de plastificantes deverão ser evitados em compostos de NBR.

A Acrilonitrila contida na NBR proporciona elevação na polaridade iônica deste copolímero, fator principal que torna esta família de elastômeros resistente aos derivados de petróleo, estes por sua vez, predominantemente apolares, portanto, totalmente incompatíveis com a NBR.

Os óleos plastificantes altamente polares, como os base Ésteres e Poliésteres são os indicados para compostos de NBR.

Plastificantes tipo Ftalatos como o D. O. P. ( Dioctil Ftalato ) são largamente usados em NBR, ainda outros como D. O. A. ( Dioctil Adipato ), para melhorar a resistência ao frio, ou D. O. S. ( Dioctil Sebacato ) para altas temperaturas.

Alguns tipos especiais TOTM, DIDP, também são usados, ou aqueles com peso molecular mais elevados como os poliésteres, estes tem reduzida extração em testes de inchamento.

A TABELA 6, abaixo, apresenta alguns exemplos de Formulações de Referência com NBR e NBR / PVC, para artefatos técnicos gerais, com boas propriedades de resistência a baixas e altas temperaturas, bem como resistência a derivados de petróleo, conforme requisitos da norma ASTM D 2000, para esta família de elastômeros.

**TABELA 6 Algumas Formulações de Referência para compostos NBR e NBR / PVC**

<b>MATERIAS PRIMAS</b>	<b>A PHR</b>	<b>B PHR</b>	<b>C PHR</b>	<b>D PHR</b>	<b>E PHR</b>	<b>F PHR</b>	<b>G PHR</b>	<b>H PHR</b>	<b>I PHR</b>
NBR 33% ACN/50 Visc.	100,0	0	100,0	100,0	0	80,0	0	0	0
NBR 33% ACN/35 Visc.	0	100,0	0	0	0	0	0	0	0
NBR 33% ACN/85 Visc.	0	0	0	0	100,0	0	100,0	0	0
NBR+ 30%PVC/55 Visc.	0	0	0	0	0	0	0	100,0	100,0
SBR 1502	0	0	0	0	0	20,0	0	0	0



Enxofre	0,2	0,2	0	0	0	0,22	0	1,5	1,5
Aminox ( a )	1,0	2,0	0	0	2,0	0	2,0	1,0	0
Permanax ODP ( f )	0	0	0	0	0	1,5	0	0	1,0
Naugard 445 ( b )	0	0	2,0	2,0	0	0	0	0	0
Vanox ZMTI ( c )	2,0	2,0	2,0	2,0	0	0	0	0	0
Antiozonante 6PPD	0	0	0	0	0	1,5	0	0	0
NBC	0	0	0	0	0	2,0	0	0	0
Óx. Magnésio Ativo	1,0	0	0	0	0	0	0	0	0
Struktol WB 222 ( d )	0	1,5	2,0	0	0	0	0	0	0
Óx. Zinco	5,0	5,0	0	0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Estearina	1,0	1,0	0	0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Negro de Fumo N - 762	100,0	70,0	0	0	25,0	20,0	60,0	0	0
Negro de Fumo N - 990	0	0	58,0	30,0	0	0	0	0	0
Negro de Fumo N - 660	0	0	50,0	50,0	0	0	0	0	0
Caulim Calcinado	0	0	0	0	0	50,0	0	50,0	0
Negro de Fumo N - 550	0	50,0	0	0	25,0	0	0	0	50,0
Plastificante D O P	0	0	0	0	7,5	12,0	0	12,5	15,0
Óleo de Soja Epoxidado	10,0	0	0	0	0	0	0	0	15,0
Viernol XH 14 ( e )	0	7,0	10,0	10,0	0	0	0	0	0
Plastificante TOTM	0	8,0	0	0	7,5	10,0	7,5	0	0
Plastificante D O S	0	0	0	0	0	5,0	0	0	0
Plastificante D O A	0	0	0	0	0	7,0	7,5	10,0	0
Parafina em pó									3,0
MBTS	0	0	0	0	2,0	3,0	2,0	1,0	1,0
TMTD	1,5	3,0	0	0	2,5	2,0	2,5	0	0
TMTM	0	0	0	0	0	0	0	0,25	0,25
DTDM	1,5	1,5	0	0	1,0	0	1,0	0	0
CBS	0	3,0	0	0	0	0	0	0	0
DPG	0	0	0	0	0	0	0	0,25	0,25
Peróxido Dicumila 40%	0	0	4,0	4,0	0	0	0	0	0
<b>VULCANIZAÇÃO</b> min. @ °C	6 @ 165	6 @ 165	6 @ 175	8 @ 175	20 @ 154	17 @ 165	5 @ 177	10 @ 163	20 @ 154
<b>PROPRIEDADES</b> <b>TÉCNICAS</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>
Dureza ( Shore A )	75	83	78	74	60	42	61	50	70
Tensão Ruptura (Mpa )	16,5	18,0	18,5	18,0	18,6	7,0	15,0	9,0	15
Alongam.à Ruptura( % )	310	180	190	230	600	900	500	600	450
Módulo a 100% ( Mpa )	6,0	12,9	9,4	6,5	-----	-----	-----	1,2	-----
DPC ( % ) 70h @ 120°C	38	25	16	14	-----	-----	-----	-----	-----
DPC ( % ) 22h @ 100°C	-----	-----	-----	-----	-----	30	17	-----	-----





Inch.óleo1; 70h@ 150°C	- 6%	- 7%	- 5%	- 4	-----	-----	-----	-----	-----
Inch.óleo1; 70h@ 100°C	-----	-----	-----	-----	-----	- 10	- 11	-----	-----
Inch.óleo3; 70h@ 150°C	+ 7%	+ 2%	+ 7%	+ 10	+ 10	-----	-----	-----	-----
Inch.óleo3; 70h@ 100°C	-----	-----	-----	-----	-----	+ 25	+ 6,5	-----	-----

- Notas:-** ( a ) – Aminox - Marca Registrada da Uniroyal Chemical;  
 ( b ) – Naugard 445 – Marca Registrada da Uniroyal Chemical;  
 ( c ) – Vanox ZMTI – Marca Registrada R. T. Vanderbilt Company inc.;  
 ( d ) – Struktol WB 222 – Marca Registrada Schill & Seilacher ( GmbH & Co. );  
 ( e ) – Viernol XH 14 – Marca Registrada Scandiflex do Brasil S.A.;  
 ( f ) – Permanax ODPa – Marca Registrada da Flexsys Ltda.

### **BORRACHA NITRÍLICA COM SUPERIOR RESISTÊNCIA AO CALOR**

Igualmente a outros polímeros de cadeias insaturadas, também os artefatos fabricados com Borracha Nitrílica estão sujeitos á degradação sob altas temperaturas, muito embora existam muitos ingredientes antidegradantes que possam ser adicionados aos compostos o que ajudam a proteger do efeito de oxidação provocado pela alta temperatura, ao artefato.

Peças produzidas com compostos em Borracha Nitrílica, muitas vezes, além de estar sujeitas a altas temperaturas de trabalho, ainda, comumente estão em contato com óleos ou solventes que tendem a extrair os aditivos antidegradantes do composto, o que torna ainda mais crítica a performance operacional da peça.

O ideal seria se existisse um polímero Butadieno – Acrilonitrila que tivesse um sistema anti-degradante estável e ancorado diretamente nos pontos vulneráveis das insaturações, de forma que atuasse como protetor permanente.

Borracha Nitrílica tendo este tipo de modificação estrutural esta disponível com a marca comercial de CHEMIGUM HR, embora muito raramente usado devido a preço.

Um outro desenvolvimento que proporciona uma significativa melhora na resistência térmica da Borracha Nitrílica é a eliminação de maior quantidade possível de insaturações residuais presentes no polímero convencional de NBR.

Este feito tem sido conseguido por meio da hidrogenação das cadeias, promovendo níveis de saturação entre 93 a 99,5% em toda estrutura, originando então a HNBR ( Borracha Nitrílica Hidrogenada ), um produto comercialmente viável, desenvolvido por cientistas da Bayer e patentado em 1975.

A Borracha Nitrílica Hidrogenada “ HNBR ” apresenta uma formação estrutural como a mostrada na Figura 2, abaixo









Embora as cadeias quase totalmente saturadas da HNBR ofereça muito boa resistência ao ataque de ozônio e oxigênio, aditivos antidegradantes devem ser adicionados aos compostos, pois, respondem com bi-funcionalidade, seja, para intensificar a proteção e ainda atuar como estabilizador térmico durante o processamento de mistura no trabalho do artefato vulcanizado.

A combinação de Difenilaminas com derivados de Mercaptobenzimidazóis, apresenta resposta adequada, como critério de escolha. A adição de 0,5 a 1,5 phr de Permanax ODP A ,( Marca registrada da Flexsys ) com 0,3 a 1,2 phr de Vlukanox ZMB 2 ( Marca registrada Bayer ) oferecem ótimos resultados.

Cargas reforçantes normalmente são adicionadas aos compostos de HNBR para melhorar as propriedades mecânicas e químicas dos artefatos vulcanizados. Negro de Fumo tipo N – 550; N- 660 e N – 990, são os mais recomendados, oferecem facilidades de incorporação e boa característica de reforçamento; quantidades entre 20 a 100 phr, podem ser empregadas ao composto.

Artefatos coloridos também podem ser fabricados com HNBR, assim, Sílicas são adicionadas aos compostos como carga reforçante. Melhores resultados nas propriedades mecânicas dos artefatos são conseguidas se juntamente com a Sílica for adicionados Silanos como agente de acoplamento Carga / Polímero.

Compostos contendo Sílica e vulcanizado por Peróxidos, melhores resultados são conseguidos adicionando-se entre 1 a 6 partes de Vinil Silano ( tipo Silquest A 172 ) para cada 100 partes de Sílica. ( Silquest A 172; Marca registrada da Crompton ).

Compostos contendo Sílica e vulcanizados por Enxofre, melhores resultados são conseguidos adicionando-se entre 1 a 6 partes de Organo Silano ( tipo Silquest A 189 ) para cada 100 partes de Sílica. ( Silquest A 189; Marca registrada da Crompton ).

Cargas inertes em compostos de HNBR apresentam resultados similares aos que já comentados acima, quando tratamos do assunto para NBR convencional.

Plastificantes, como já abordado para a NBR convencional, também são usados em compostos com HNBR. Os Ésteres, como DOP, DOA e Poliésteres Vienol XH 14 ( Scandiflex ), Struktol WB 300, são normalmente adicionados em compostos de HNBR em teores de até 30phr. Plastificantes como DOS, TOTM oferecem aos compostos boas propriedades de resistência à flexibilidade em baixas temperaturas e devem ser usados em teores máximos de 20 phr.

O plastificante Ultramoll PP ( Bayer ) é de alto peso molecular e apresenta muito baixa volatilidade sendo recomendado para artefatos que irão trabalhar em altas temperaturas e o plastificante Disflamoll DPK é recomendado para peças que devam apresentar boa resistência a queima.

Ácido Esteárico ou Estearato de Zinco oferecem ótimos resultados como auxiliares de processamento para melhorar a dispersão das cargas durante a mistura e também funcionam como desmoldante interno, o que facilita a desmoldagem dos artefatos.

### **Peróxidos Como Agente de Cura de HNBR de Baixa Insaturação:-**



Borracha Nitrílica Hidrogenada “HNBR” de baixa insaturação, ou mesmo de insaturação normal, podem ser vulcanizadas por Peróxidos Orgânicos.

Peróxidos com moderada taxa de cura, como os 1,4 – bis ( tert. Butylperoxyisopropyl ) benzene ( tipo Perkadox 14 – 40 da AKZO ), oferecem muito bons resultados em temperatura de vulcanização entre 170 a 180°C.

Peróxido de Dicumila, também pode ser usado, apresenta um custo atraente, porém, oferece pobre resultado de Deformação Permanente à Compressão, alto índice de rasgamento a quente e deixa cheiro nos artefatos vulcanizados. A temperatura de vulcanização, neste caso será entre 160 a 170°C

O Peróxido 2,5 – bis ( tert – butylperoxy ) – dimethylhexane, ( tipo Trigonox 101 – 50 D, da AKZO ), também pode ser empregado; a temperatura de vulcanização será entre 175 a 185°C e os resultados de resistência ao rasgamento a quente são muito bons.

Em compostos de HNBR vulcanizados por Peróxidos, para melhores resultados na densidade de cura, bem como das propriedades mecânicas dos artefatos finais, torna-se imprescindível a adição de coagentes para Peróxidos. Aditivos como TAIC, ( Trialil Isocianurato ); TAC ( Trialil Cianurato ); N.N’ – m – fenilenodimaleimida ( HVA – 2 marca registrada DuPont ), são recomendados.

#### **Vulcanização de HNBR por Enxofre:-**

Os grades de HNBR de maior nível de insaturação podem ser vulcanizados por Enxofre e Aceleradores convencionais.

Este sistema de vulcanização contém normalmente, em maior teor, um Tiuram e ou, algum outro Doador de Enxofre e mais uma pequena quantidade de Enxofre.

Ingredientes base Sulfenamidas funcionam como retardador na partida da reação de vulcanização.

Dependendo das propriedades técnicas exigidas dos artefatos finais, a adição de Peróxido de Zinco, em combinação o Enxofre e aceleradores, melhora muito a resistência a trinca por fadiga dinâmica da peça, permite menor geração de calor interno e reduz a DPC.

A TABELA 10, abaixo, apresenta algumas alternativas de sistemas de cura para compostos de HNBR

**TABELA 10 Alternativas de Sistemas de Vulcanização de HNBR**

<b>Alternativas</b>	<b>Ingredientes PHR</b>	<b>Aplicação</b>
Alt. 01	7 PHR Peróxido de Zinco 2 PHR TMTD	Artefatos com ótimas propr. Dinâmicas Neste sistema de cura os



	0,5 PHR CBS 0,5 PHR Enxofre	ingredientes Óxido de Zinco e ou Óxido de Magnésio podem ser omitidos.
Alt. 02	4 a 10 PHR Perkadox 14 / 40 1 a 3 PHR TAIC	Cura por Peróxido para artefatos de uso geral
Alt. 03	4 a 10 PHR Perkadox 14 / 40 1 a 2 PHR TAIC ou HVA - 2	Artefatos com excelente resistência à Deform. Permanente à Compressão
Alt. 04	0,3 a 1 PHR Enxofre 1 a 2 PHR TMTD 1 a 2 PHR TETD 1 a 2,5 PHR CBS 5 a 7 PHR Óx. de Zinco	Artefatos de uso geral com ótima resistência ao calor
Alt. 05	3 a 5 PHR TMTD 2 a 4 PHR Rhenocure S / G 5 a 7 PHR Peróx. De Zinco	Sistema de vulcanização que oferece alta segurança de processabilidade
Alt. 06	2 a 3 PHR Óx. Mag. Ativo 2 a 3 PHR Óx. Zinco 1 a 2 PHR TAIC 6 a 8 PHR P. Dicumila 40%	Boa resistência térmica
Alt. 07	4 a 6 PHR Óx. de Zinco 0,3 a 0,6 PHR Enxofre 0,8 a 1,2 PHR DTDM 0,4 a 0,6 CBS 1,3 a 1,7 TMTD	Para peças com solicitação dinâmica como Correias Sincronizadoras

( Tabela Compilada e adaptada de Literatuas Técnicas Bayer )

A TABELA 11 abaixo apresenta algumas alternativas da formulações de referência com HNBR, bem como suas principais propriedades técnicas, para algumas aplicações comuns deste tipo de elastômero.

**TABELA 11 Formulações de Referência em HNBR.**

MATÉRIAS PRIMAS	Alt. 1	Alt. 2	Alt. 3	Alt. 4	Alt. 5	Alt. 6	Alt. 7
	PHR	PHR	PHR	PHR	PHR	PHR	PHR
Therban A 3907	100	0	0	0	100	0	0
Therban C 3446	0	100	0	100	0	0	0
Therban A 3407	0	0	100	0	0	0	0





Therban C 3467	0	0	0	0	0	100	100
Óxido de Magnésio Ativo	0	0	0	2	0	0	0
Óxido de Zinco	0	5	5	2	5	0	5
Peróxido de Zinco 55%	0	0	0	0	0	5	0
Estearina	0	1	1	0	0,5	1	1,5
Naugard 445 ( Crompton )	1	0	1,1	1	0	1	0
Vulkanox ZMB 2 ( Bayer )	0,4	1	0,4	0,4	1	0,5	0
Antiox. TMQ	0	1	0	0	1	0	0
Antiozonante 6PPD	0	0	0	0	0	0	1
Zeosil 175 Plus ( Rhodia )	0	0	0	40	0	0	0
Negro de Fumo N - 990	50	15	50	0	25	0	0
Negro de Fumo N - 550	0	35	0	1	0	0	0
Negro de Fumo N - 762	0	0	0	0	25	60	80
Talco Industrial	0	0	0	0	10	0	0
Silquest A 172 ( Crompton )	0	0	0	1,5	0	0	0
Parafina Pó	0	2	0	0	0	0	0
Plastificante TOTM	30	0	0	0	0	10	10
Plastif.Viernol XH 14 ( Scandiflex )	0	5	0	0	0	0	0
Struktol WB 300 ( Stuktol )	0	0	10	0	0	0	0
TAIC	3	0	3	1,5	0	0	0
HVA – 2 ( DuPont )	0	0	0	0	1,5	0	0
Varox DBPH – 50 ( Vanderbilt )	8	0	8	0	7,8	0	0
Peróxido de Dicumila 40 %	0	0	0	7	0	0	0
Enxofre	0	0,4	0	0	0	0,5	0,4
CBS	0	2	0	0	0	0,5	1
TMTD	0	1,5	0	0	0	1,5	1,5
TETD	0	1,5	0	0	0	0	0
DTDM	0	0	0	0	0	1	1
Vulkalent E / C ( Bayer )	0	0	0	0	0	0	0,5
<b>VULCANIZAÇÃO</b> min. @ °C	10 @ 180	8 @ 180	9 @ 180	7 @ 177	10 @ 180	12 @ 170	8 @ 170
<b>PROPRIEDADES</b> <b>TÉCNICAS</b>	<b>Alt.</b> <b>1</b>	<b>Alt.</b> <b>2</b>	<b>Alt.</b> <b>3</b>	<b>Alt.</b> <b>4</b>	<b>Alt.</b> <b>5</b>	<b>Alt.</b> <b>6</b>	<b>Alt.</b> <b>7</b>
Dureza Shore A	45	61	59	74	62	67	72
Tensão de Ruptura Mpa	14,8	23,7	14	26,7	18,8	22,8	19,6
Alongamento à Ruptura %	425	514	250	485	475	435	450
DPC 70Hs à 125° C %	15	63	8	---	29	---	---





DPC 168 hs. à 150°C %	18	---	15	---	---	---	---
Módulo à 100% Mpa	---	2,8	2,9	2,7	---	3,4	4,3
Módulo à 300% Mpa	---	11,6	---	12,1	12,6	15,5	16,6
<b>Envelh. Em Ar Quente 168hs. à 150°C</b>							
Varição Dureza Shore A	+ 10	---	+ 10	---	---	+ 8	+ 12
Varição T. Ruptura %	- 15	---	+ 20	---	---	- 9	+ 5
Varição Along. Rupt. %	- 35	---	- 10	---	---	- 48	- 74

( Tabela e dados coletados e adaptados de literaturas técnicas da Bayer – Lanxess )

### **BORRACHA NITRÍLICA COM SUPERIOR PROPRIEDADES MECÂNICAS**

Em muitas aplicações industriais e algumas vezes também para fins automotivos, as solicitações mecânicas exigem dos artefatos em Borracha Nitrílica propriedades técnicas diferenciadas de performance superior principalmente referente à Tensão de Tração, Módulos e Resistência à Abrasão.

Grades de NBR Carboxiladas tem sido indicadas para tais aplicações, o que atende as características solicitadas, somado as propriedades químicas de resistência a derivados de petróleo, o que já é típico dos Elastômeros de NBR.

A inclusão de Ácidos Carboxílicos na cadeias polimérica da NBR, durante os processos de manufatura, deste elastômero, conduz para que ocorra uma alta densidade de ligação entre as cadeias poliméricas, ( Cross-Link ), durante a reação de vulcanização de forma a promover as propriedades desejadas dos artefatos.

Os grupos contendo Ácidos Carboxílicos, existente na XNBH, ligam-se através de reações iônicas divalentes promovidas por óxidos metálicos, como o Óxido de Zinco combinando com outras ligações desenvolvidas pelo Enxofre ou Peróxidos no processo de vulcanização do composto, oferecendo as altas densidades de cross-link.

O artifício da carboxilação da NBR poderá restringir o emprego de alguns ingredientes químicos de formulação que normalmente são usados em compostos convencionais, pois, poderão reagir com os grupos carboxilados causando resultados de cura e propriedades finais inadequadas, assim, para corrigir os efeitos indesejados é comum projetar – se compostos contendo blenda entre XNBR + NBR

A TABELA 12, abaixo oferece algumas formulações de referência em XNBR + NBR com diversos níveis de combinações na blenda, e alguns resultados de propriedades técnicas.

### **TABELA 12 Formulações de Referência em XNBR**



<b><u>MATÉRIAS PRIMAS</u></b>	<b>Alt. 1 PHR</b>	<b>Alt. 2 PHR</b>	<b>Alt. 3 PHR</b>	<b>Alt. 4 PHR</b>	<b>Alt. 5 PHR</b>
NBR 33% ACN; Vicos. 50	100	75	50	25	0
XNBR Krynac X 1.46 ( Bayer )	0	25	50	75	100
Estearina	2	2	2	2	2
Permanax ODPa ( Flexsys )	1	1	1	1	1
N.Fumo N - 660	40	40	40	40	40
Plastif. DOP	5	5	5	5	5
Enxofre	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
CBS	1	1	1	1	1
TMTD	2	2	2	2	2
Óxido de Zinco	5	5	5	5	5
<b><u>PROPRIEDADES TÉCNICAS</u></b>					
<b>Vulc. 165°C</b>					
Dureza Shore A	67	74	80	82	83
Módulo a 100 % Mpa	1,7	3,1	4,5	5,5	5,2
Módulo a 200 % Mpa	4,8	7,3	10,0	11,4	11,0
Tensão de Ruptura Mpa	18,2	19,7	21,0	23,8	25,5
Alongam. A Rupt. %	500	460	415	420	430
Resist. ao Rasgam. a 23°C kN/m	48,5	50,4	50,9	52,2	53,4
Resist. ao Rasgam. a 100°C kN/m	11,9	11,0	18,8	23,7	26,9
DPC Método B 70 hs a 125°C %	15	22	27	31	34

### **Processamento de Mistura e conformação da Borracha Nitrilica**

Compostos em Borracha Nitrilica pode ser processados tanto em Banbury como em Misturador Aberto, também podem ser conformados pelos diversos métodos convencionais de produção de artefatos de borracha das empresas transformadoras.

#### **Mistura em Banbury:**

O processamento de mistura de compostos em NBR em Banbury reserva os mesmos cuidados observados para outros tipos de borrachas, seja, a perfeita limpeza da máquina é imprescindível, para prevenir riscos de contaminação.



Também a refrigeração deverá estar totalmente aberta, pois, os controles da temperatura interna da câmara de mistura durante o processamento é de fundamental importância, não devendo ultrapassar a 140°C e nem situa-se inferior a 95°C

Procedimentos normais de mistura de compostos de NBR em Banbury seguem os seguintes passos:

a -) Alimentar o Banbury com o Polímero de NBR juntamente com o Enxofre, baixar o pilão e mastigar / misturar por 2 a 3 minutos;

b -) Recuar o pilão, adicionar as Cargas, Óxido de Zinco e outros ingredientes secos, baixar o pilão e incorporar, misturando por mais 4 a 5 minutos. Observar aqui as seguintes condições:

- Primeiro:- Se o volume de Cargas e ingredientes secos for muito elevados, a adição para o interior da câmara deverá ser dividida em duas etapas, e a cada etapa, juntamente com as cargas deverá ser colocado também os ingredientes Plastificantes e Auxiliares de Processo.

- Segundo:- Se o composto em processamento for em XNBR, ( Borracha Nitrílica Carboxilada ), a adição do Óxido de Zinco deverá ser adicionado no final, juntamente com os Aceleradores e, em Misturador Aberto.

c -) Descarregar o composto do Banbury, homogeneizar em Misturador Aberto, laminar em mantas de aproximadamente 15 mm de espessura, resfria-la e acondiciona-las para um período de normalização de tensões internas, ( Descansar a Massada ) durante mínimo de 24 horas.

d -) Retornar o composto ao Misturador Aberto, aquece-lo e adicionar os ingredientes de cura e aceleradores, misturando e homogeneizando perfeitamente, em seguida, laminar em mantas e enviar para os processamentos de conformação subseqüentes.

### **Mistura em Misturador Aberto:**

Da mesma forma como descrito acima, a perfeita limpeza da máquina é de fundamental importância.

Também, o sistema de refrigeração dos rolos do Misturador deverá permanecer sempre ativado, pois, um sobre aquecimento poderá provocar a adesão do composto nos rolos.

A mistura de compostos de NBR em Misturador Aberto segue normalmente os seguintes passos:-

a -) Fechar a distância entre rolos para aproximadamente 6 mm, em seguida alimentar com o Polímero e proceder a mastigação até formar uma banda em torno de um dos rolos do misturador;

b -) Em seguida adicionar o Enxofre, Óxido de Zinco, Estearina e Antidegradantes, misturar e incorporar perfeitamente;



c -) Adicionar as Cargas e Plastificantes aos poucos de maneira a obter perfeita incorporação e homogeneização, até ao composto, laminar em mantas, resfria-las e acondiciona-las para descansar por mínimo 24 horas.

d -) Retornar a massada ao Misturador Aberto, aquece-la e adicionar os agentes de cura e aceleradores, incorporar e homogeneizar perfeitamente, laminar em mantas e endereçar aos processos de conformação subseqüentes.

Normalmente uma boa qualidade de produção de composto em Misturador Aberto demanda aproximadamente 50 minutos.

### **Conformação por Calandragem e Extrusão:**

Geralmente, compostos que tem boas características de extrusão, também calandram bem, pois, as mesmas propriedades de alisamento e baixo nervo requerido para os processamentos de extrusão, são requeridas para os artefatos calandrados.

Compostos com NBR oferecem excelentes resultados de processamento em extrusoras e calandras.

Artefatos que exigem compostos ricos em borracha, melhor escolher polímeros de baixa viscosidade, enquanto que para compostos mais carregados é conveniente escolher polímeros de viscosidade Mooney mais elevada, sendo comum blendas de dois polímeros de viscosidade diferentes. Compostos contendo Carbonato de Magnésio oferecem artefatos reduzida quantidade de micro-porosidade.

Ótima qualidade de extrusão é conseguida utilizando extrusora com L / D maior que 8 :1 e calibrada com a seqüência de temperatura:- Alimentação 40 a 60°C; Rosca e Canhão 80 a 110°C e na Matriz 115 a 125 °C.

Para calandragem a calibração de temperatura será: Rolo Superior e Rolo Inferior 75 a 90°C e, Rolo Intermediário 60 a 70°C.

### **Conformação por Moldagem:**

Conformação por moldagem basicamente entende-se três métodos que são; Moldagem por Compressão, por Transferência e por Injeção.

Cada método requer compostos com características específicas.

Moldagem por Compressão exige compostos com viscosidade mais elevada e boa fluidez, de forma a preencher toda cavidade do molde eliminando todo ar interno; e média velocidade de vulcanização, que normalmente acontece à temperatura entre 150 a 170°C.

Moldagem por Transferência requer compostos de baixa viscosidade, alta fluidez e ótima segurança à pré-vulcanização. Este método comumente é empregado para fabricação de artefatos de levam insertos metálicos ou outros tipos de substratos, a vulcanização ocorre em temperatura entre 170 a 190°C e o artefato ao ser extraído do molde esta praticamente pronto.



Moldagem por Injeção requer compostos de baixa viscosidade, altíssima fluidez, excelente segurança de pré-vulcanização e tempo de cura muito rápido. Moldagem por Injeção normalmente é empregado para fabricação de peças de pequeno porte e alta volume de produção, a temperatura de vulcanização situa-se entre 190 a 210°C.

### **ALGUMAS APLICAÇÕES DE BORRACHA NITRÍLICA :**

Borracha Nitrílica e suas variações, como estudamos no texto acima, mostra-se muito versátil, podendo ser aplicada para produção dos mais diversos tipos de artefatos que exijam principalmente resistência derivados de petróleo e temperatura condizentes com o tipo de NBR escolhida.

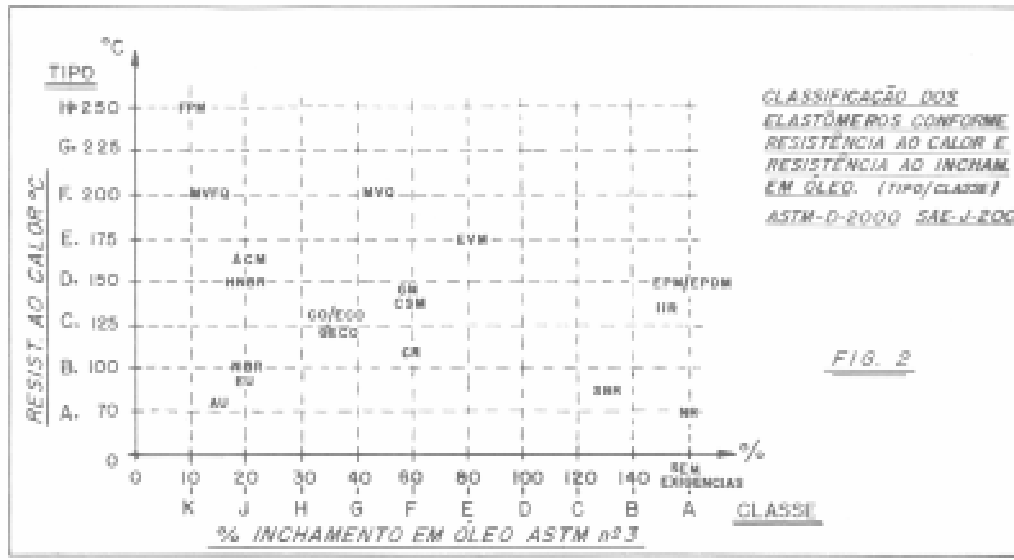
A TABELA 13 abaixo indica alguns tipos de aplicação da NBR e a seguir, temos o Gráfico ASTM D – 2000 referênte a CLASSIFICAÇÃO DOS ELASTÔMEROS VULCANIZADOS, quanto a resistência a Temperatura e resistência química em Óleo ASTM nº 3 ( Tipo /Classe )

#### **TABELA 13 Algumas Aplicações de Compostos com NBR**

- Tubo intermo de mangueiras de combustível e óleo hidráulicas,
- Cobertura de Mangueiras diversas,
- Mangueira de ar condicionado,
- Correias transportadoras e de transmissão,
- Correias sincronizadoras automotivas,
- O” Rings, Gaxetas, Retentores, e Vedações diversas,
- Revestimento de cilindros para impressão gráfica,
- Diafragmas e peças automotivas diversas,
- Mantas calandradas e mangotes diversos,
- Jaquetas de cabos elétricos,
- Adesivos para juntas de motor,
- Cola cimento,
- Outras

#### **Gráfico ASTM D – 2000 Classificação de Elastômeros Vulcanizados:**





**Conclusão:**

Como observamos no texto acima, os Elastômeros de NBR, pelas suas características típicas e classificação conforme ASTM D – 2000 podem ser qualificados como material de média a alta performance, pois, as condições de indicação para aplicação dos artefatos, com eles produzidos, já começam a exigir conhecimentos de engenharia dos materiais e de aplicações, mais acurados, bem como, elaboração de formulações com certo grau de singularidade, se comparado com outros tipos da borracha convencionais.

O universo de informações sobre NBR é muito grande, assim exigindo dos engenheiros de aplicação e tecnologistas em borracha, profunda e minuciosa pesquisa para um entendimento claro, objetivo e seguro, na indicação, projeto de compostos e processamento, assim, esperamos que com as informações aqui contidas, oriunda de grande quantidade de pesquisas bibliográficas e longos anos de experiência prática possamos oferecer de alguma forma uma pequena contribuição aqueles que destas informações se fizerem necessário.



**Bibliografia:**

- Nitrile Rubber , W. Hofmann, Rubber Review 1963,
- John P. Morrill, Nitrile Elastomers, ( Vanderbilt Rubber Handbook 1990 ),
- M. Gozdif, Goodyear Tire & Rubber Co. 1988
- Chemigum Technical Brochure 80 Series 683700, Goodyear Tire Rubber Co. Chemical Div. 1988,
- C. Luffer, Vulcanization of Nitrile Rubber, Reinhold Publishing Corp. 1964,
- D. Miller, M. Gozdif, F. Shaheen, P. Dean II, Paper nº- 63, Meeting of Rubber Division, ACS 1988.
- J. Dunn, G. Blackshaw, J. Moore, NBR – Chemistry and Utility, Energy Group Symposium 1987.
- K. Hashimoto, N Watanabe, A. Tosioka , Rubber World 190 – 22 1984.
- P. Dean II, R. Dessent, R. Kline, J. Kuczkowski, Persistent Factors Influencing Antioxidant Performance in NBR ; Meeting of Rubber Division , ACS; Denver Colorado 1984.
- The Vanderbilt Rubber Handbook – Thirteenth Edition 1990.
- Rubber Technology - Maurice Morton – Third Edition - Published by Chapman & Hall 1995
- Manual for the Rubber Industry, Published by Bayer 1993.
- Several information of the papers technical / commercial of ( Bayer and Rhein Chimie ), Lanxess
- Several information of the papers technical / commercial of Nitriflex Rubber.
- Several information of the papers technical / commercial of Petroflex Rubber.
- Several information of the papers technical / commercial of Petrobras Energia – Argentina.

Por:  
V. J. Garbim  
High Performances Elastomers  
Specialist

Este material é um trecho do livro “Tecnologia da Borracha”.  
Adquira o livro através do site [www.cenne.com.br](http://www.cenne.com.br) ou pelo telefone: (19) 3395-4206

