

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

SAIS IMIDAZÓLICOS COMO COMPATIBILIZANTES NO PREPARO DE COMPÓSITOS HNBR-POLPA DE KEVLAR

Vinícius Demétrio da Silva^{1,2*}, Ítalo R. de Barros¹, Débora K. S. da Conceição¹, Kauana N. de Almeida¹, Henri S. Schrekker¹, Sandro C. Amico², Marly M. Jacobi¹

1 – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS

2 – PPGE3M, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS

*demetrio@ufrgs.br

Resumo: Borrachas de HNBR são comumente reforçadas com negro de fumo, mas a sua substituição por outras cargas poderia ser benéfica devido ao seu potencial poluente. As fibras de Kevlar vêm sendo usadas em uma variedade de aplicações na indústria. No entanto, sua superfície relativamente inerte é um obstáculo para explorar todo seu potencial. Neste trabalho, dois sais imidazólicos foram investigados no preparo de compósitos de HNBR-polpa de Kevlar. Os materiais foram caracterizados por ensaios de dureza e tração. O compósito com 5 phr de polpa contendo 1,0% em peso de $\text{HO}_2\text{CC}_1\text{MImCl}$ adsorvido superou todos os outros materiais preparados, com um módulo de Young de 20,32 MPa, significativamente maior que o HNBR puro ou com aramida não tratada, entre 1,49-12,91 MPa. Desta maneira, os sais imidazólicos mostram grande potencial como compatibilizantes para aplicação em compósitos HNBR-polpa de Kevlar.

Palavras-chave: *Compósitos, fibras, líquidos iônicos, borracha.*

Imidazolium Salts as Compatibilizers in the Preparation of HNBR-Kevlar Pulp Composites

Abstract: HNBR rubbers are commonly reinforced with carbon black, but their replacement by other fillers could be beneficial due to their pollutant potential. Kevlar fibers have been used in a variety of applications in the rubber industry, but its relatively inert surface is an obstacle to exploit its full potential. In this work, two imidazolium salts were investigated in the preparation of HNBR-Kevlar pulp composites. The materials were characterized by hardness and tensile tests. The 5 phr pulp composite containing 1.0 wt% adsorbed $\text{HO}_2\text{CC}_1\text{MImCl}$ outperformed all other materials prepared with a Young's modulus of 20.32 MPa, significantly higher than the pure HNBR or with untreated aramid between 1.49-12.91 MPa. In this way, the imidazolium salts show great potential as compatibilizers for application in HNBR-Kevlar pulp composites.

Keywords: *Composites, fibers, ionic liquids, rubber.*

Introdução

A maioria dos produtos de borracha é destinada à indústria de pneus, mas existem vários outros campos importantes de aplicação onde peças técnicas de alto desempenho são imprescindíveis[1]. Neste contexto, encontram-se borrachas reforçadas com fibra de carbono, fibra de vidro e aramida com aplicações em produtos de vedação[2,3]. *Packers*, por exemplo, são amplamente utilizados em ambientes muito agressivos, a altas pressões e altas temperaturas, para a exploração de petróleo e gás[3,4]. No entanto, para a maioria das aplicações, os materiais de borracha de acrilonitrilo butadieno hidrogenado (HNBR) são tipicamente reforçados com alto teor de negro de fumo (NF) para obter os níveis desejáveis de rigidez e resistência mecânica. Como as interações entre os agregados da carga negro de fumo podem ser mais dependentes da temperatura

do que das interação carga-matriz, NF/HNBR, tanto a resistência à tração quanto à compressão podem ser comprometidas[3]. Como consequência, os compósitos de HNBR preenchidos com NF não podem atender totalmente aos requisitos para aplicação como *packer*. Considerando que a produção de NF é de alta demanda energética e seu potencial poluidor é alto, a substituição completa ou parcial por outro material de reforço mais eficiente seria considerada um avanço para a indústria de borracha. Em deformações dinâmicas a altas frequências, compostos com alto teor NF geram muito calor, o que contribui para a degradação da borracha e a propagação de trincas, como encontrado em pneus[5]. A substituição parcial do negro de fumo por uma carga alternativa mais eficiente, com maior área superficial e em menor volume, diminuirá a densidade do composto o que para algumas aplicações se torna muito atraente. Fibras curtas podem ser usadas para dar estabilidade e dimensionalidade aos compostos antes da cura e conferem propriedades mecânicas singulares, ou seja, altas tensões a pequenas deformações[6].

Fibras de poli-*p*-fenileno-tereftalamida (PPTA), também conhecidas como fibras de aramida, ou comercialmente chamadas de Kevlar, possuem uma alta razão de aspecto e, em menor volume, podem atingir área superficial equivalente ao NF[7]. Uma variedade de outros tipos de fibras têm sido aplicada para este fim, incluindo fibras de carbono, de vidro e de polietileno de ultra-alto peso molecular[8,9]. A PPTA está entre as cargas mais utilizados devido às suas excelentes propriedades mecânicas e excepcional estabilidade térmica. Isto é consequência de suas ligações de hidrogênio intermoleculares formadas entre os grupos carbonila e NH, em combinação com interações aromáticas de empilhamento π - π entre as cadeias de aramida adjacentes[10]. No entanto, para alcançar efetivamente a transferência ideal de tensões da matriz de borracha para o material de reforço, a adesão entre a fibra e a matriz deve ser otimizada[11]. Este pode ser um fator complicador quando se utiliza Kevlar sem pré-tratamento no preparo de compósitos elastoméricos devido à sua alta cristalinidade e baixa compatibilidade com com praticamente todas as borrachas. Mas isso pode ser modificado através de um tratamento superficial[12].

O sistema de imersão à base de resorcinol-formaldeído e látex (RFL) é o tratamento de superfície mais comumente usado para aumentar a adesão na superfície da fibra, aumentando, conseqüentemente, as interações fibra-borracha. A fibrilação é outra abordagem possível para melhorar a adesão entre uma matriz polimérica e o Kevlar, mas não com a mesma eficiência[13,14].

Recentemente relatamos a aplicação de polpa de Kevlar tratada com os sais imidazólicos (SI) **C₄MImCl**, **C₄MImMeS** e **C₇O₃MImMeS** (Figura 1) no preparo de compósitos de borracha de estireno-butadieno (SBR). Os SI testados apresentaram grande potencial como compatibilizantes, provavelmente devido à contribuição de sua nuvem- π nas interações π - π e seus átomos de hidrogênio (C2-H, C4-H e C5-H) em ligações de hidrogênio com cadeias adjacentes. Além disso, o rompimento da rede de ligação de hidrogênio das cadeias de aramida como consequência do ânion do SI pode favorecer ainda mais o papel dos SI como compatibilizantes[8,9].

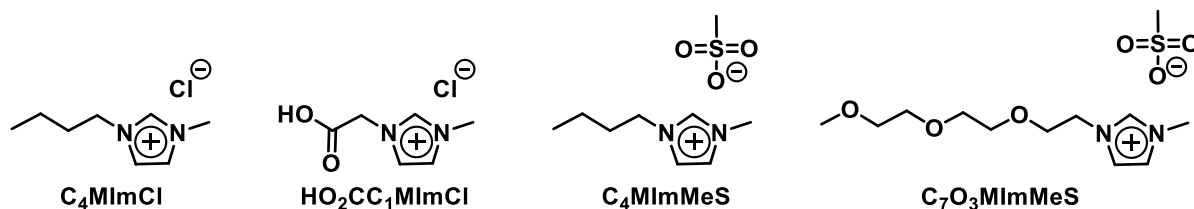


Figura 1 Estruturas químicas de SI.

Neste contexto, o potencial de **C₄MImCl** e **HO₂CC₁MImCl** (Figura 1) para compatibilizar compósitos de HNBR-polpa de Kevlar foi investigado neste trabalho e a interação borracha-fibra avaliada através de propriedades mecânicas. O **C₄MImCl** foi escolhido devido aos resultados promissores obtidos na preparação dos compósitos SBR-Kevlar, previamente publicados pelo grupo[8,9], enquanto o **HO₂CC₁MImCl** foi avaliado devido à presença do grupo funcional ácido

em sua estrutura, permitindo a possibilidade da formação de ligações de hidrogênio entre o nitrilo na estrutura do HNBR e o SI.

Experimental

HNBR contendo 36% de acrilonitrilo e 96% de hidrogenação (Zetpol 2010L®, Zeon Chemicals, Louisville, Kentucky, EUA), 1,4-bis[1-(*terc*-butilperoxi)-1-metiletil]benzeno (Luperox 802G, Arkema, Colombes, França) e polpa de Kevlar PPTA (AP) (DuPont) foram utilizados neste estudo. Acetona e tetrahidrofurano (VETEC) e etanol a 95% (FMAIA) foram adquiridos e utilizados sem posterior purificação. O SI cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (**C₄MImCl**), 95%, foi usado como comprado da Sigma-Aldrich. Um procedimento relatado na literatura foi usado para a síntese de cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio (**HO₂CC₁MImCl**), e os dados espectrais estão de acordo com aqueles relatados[15].

A AP comercial foi tratada com soluções etanólicas de SI, contendo quantidades de SI correspondentes a 1,0% em peso da massa da AP. A AP, imersa na solução de SI, foi colocado em banho ultrassônico a 50 °C por 1 h. Em seguida foi seco em estufa a 110 °C por 12 h. Os *masterbatches* de HNBR com AP tratado ou não tratado com SI foram preparados como se segue: HNBR (20,0 g) foi adicionado a 290 mL de THF, a mistura foi deixada sob agitação magnética, à temperatura ambiente, até dissolução completa da borracha. Em seguida, 2,00 g de AP-SI ou AP foram adicionados à solução de HNBR e a mistura foi submetida a agitação mecânica por 1 h. Finalmente, o material foi transferido para uma placa de petry e deixado à temperatura ambiente até a completa evaporação do solvente.

Os materiais foram preparados em câmara de mistura fechada (69 cm³) acoplada a um reômetro Haake (Haake Rheomix 600), operando a 85 °C, velocidade do rotor de 120 rpm e fator de enchimento de 0,65. Para o processamento por melt-blending, no tempo zero, a borracha foi adicionada e processada por 2 min, seguida da adição da respectiva carga (exceto no caso da amostra de referência, quando o HNBR foi preparado sem reforço), na forma de um *masterbatch*. O torque foi estabilizado antes de se prosseguir com a adição de peróxido Luperox 802G, a mistura prosseguiu durante mais 2 min e então foi removida da câmara. Amostras com a AP receberam um pós-tratamento em um misturador cilíndrico de rolo aberto para melhor dispersão e orientação das fibras. Este pós-tratamento foi feito de acordo com a ASTM D3182-07, operando com cilindros a 50 °C, um espaçamento de abertura de 1,5 mm entre os rolos e uma velocidade de rotação de aproximadamente 30 rpm. A vulcanização da borracha foi realizada em uma prensa a quente, a 185 °C e 6 toneladas por 6 min, conforme definido a partir da curva reométrica do HNBR puro. As amostras foram codificadas, utilizando a abreviatura **HNBR/APconteúdo.SIconteúdo** (por exemplo, **HNBR/AP1.C41** para HNBR com 1 phr de AP, tratada com 1,0% em peso de **C₄MImCl**).

As propriedades mecânicas dos compósitos foram obtidas em um equipamento do modelo EMIC DL 5000/10000, usando uma célula de carga de 500 N. Os corpos de prova foram cortados seguindo a ASTM D412. Os testes foram realizados em temperatura ambiente e 50 mm/min. Para cada amostra, cinco corpos de prova foram testados.

A dureza Shore A dos compósitos (espessura mínima de 6,0 mm) foi medida de acordo com ASTM D 2240, usando um equipamento Bareiss modelo GS-709. Cinco medidas de dureza foram tomadas para cada amostra após 3 segundos de penetração da ponta do durômetro na amostra em diferentes posições.

Resultados e Discussão

A Fig. 2 apresenta as curvas de tensão-deformação de todos os compósitos preparados. Observa-se uma grande influência do teor e do tratamento das fibras de Kevlar pelos sais

imidazólicos. Qualitativamente, são curvas típicas de compósitos elastoméricos reforçados com fibras, ou seja, altas tensões iniciais a pequenas deformações seguido de um platô.

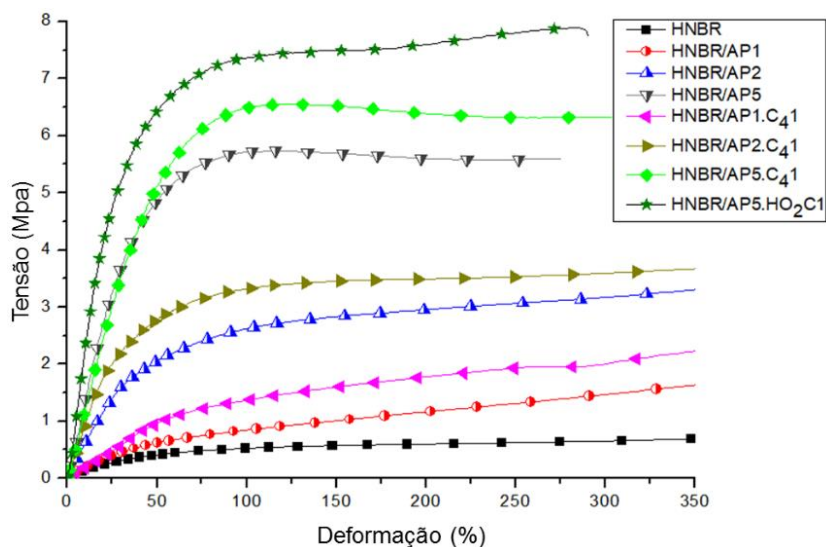


Figura 2 Curvas medianas de **HNBR**, **HNBR/AP1**, **HNBR/AP2**, **HNBR/AP5**, **HNBR/AP1.C41**, **HNBR/AP2.C41**, **HNBR/AP5.C41** e **HNBR/AP5.HO₂C1**

Os parâmetros determinados a partir das curvas de tração dos compósitos HNBR/AP estão resumidas na Tabela 1. Tanto na tensão a 100% de deformação (módulo a 100%) quanto no módulo de Young, observa-se nitidamente, a influência da presença e do teor de fibra, com grande destaque para os compósitos onde as fibras foram tratadas com os sais imidazólicos. Além disso, observa-se a o efeito da natureza química do SI, com grande destaque para a compósito **HNBR/AP5.HO₂C1** contendo 5 phr de fibra as quais foram tratadas com SI **HO₂CC₁MImCl** que apresentou um módulo de Young de 20 MPa, praticamente, 100% superior ao compósito similar **HNBR/AP5.C41** preparado com 5 phr de fibra tratado com o SI **C₄MImCl**. Os resultados indicam, também, que a presença de 1phr de fibra parece não ser insuficiente, para exercer um reforço, mas já com 2 phr, tem-se um nítido incremento nos valores de tensão. As fibras não reduzem, significativamente, a deformação, alcançando-se mais de 300% de deformação mesmo com o teor de 5 phr de fibra enquanto as amostras com 1 e 2% de PA alcançaram deformações superiores a 700%.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas dos materiais estudados

Amostra	Dureza (Shore A)	Módulo Young (MPa)*	Módulo a 100% (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
HNBR	40 ± 2	1,49	0,49 ± 0,03	1,91 ± 0,19	1068 ± 97
HNBR/AP1	41 ± 1	2,12	0,80 ± 0,03	4,00 ± 0,61	948 ± 111
HNBR/AP2	53 ± 2	6,64	1,64 ± 0,70	5,91 ± 1,39	753 ± 48
HNBR/AP5	55 ± 3	12,91	5,74 ± 0,37	6,01 ± 0,54	268 ± 126
HNBR/AP1.C₄1	40 ± 2	2,03	1,32 ± 0,17	5,64 ± 0,69	740 ± 27
HNBR/AP2.C₄1	47 ± 4	9,63	3,13 ± 0,32	6,29 ± 0,67	663 ± 45
HNBR/AP5.C₄1	46 ± 3	11,49	6,57 ± 0,62	6,69 ± 0,52	350 ± 71
HNBR/AP5.HO₂C1	45 ± 2	20,32	6,54 ± 0,89	7,76 ± 0,34	387 ± 151

*Módulo de Young das curvas medianas na Figura 2.

O alto desempenho do compósito **HNBR/AP5.HO₂C1** que mostrou um valor de deformação na ruptura relativamente alto, pode ser atribuído uma interação pronunciada entre a matriz HNBR e o Kevlar devido ao grupo carboxila (-COOH) presente no SI. Tanto o cátion quanto o anion do SI podem interagir com o Kevlar como doador e receptor de ligação de hidrogênio,

respectivamente, interrompendo parcialmente a rede de ligação de hidrogênio das fibras do Kevlar. O cátion imidazólio também pode interagir com o Kevlar por meio de interações de empilhamento π - π , enquanto apenas o cátion deve interagir com a matriz HNBR como um doador de ligação de hidrogênio. Os resultados são um indicativo que os SI podem atuar como agentes compatibilizantes entre a carga Kevlar e a matriz polimérica.

Todos os compósitos apresentaram valores de dureza ligeiramente superiores a borracha de HNBR (Tabela 1). Aqui, constata-se, novamente, que a incorporação de apenas 1 phr de Kevlar teve pouco efeito sobre esta propriedade. A presença dos sais SI diminuem em alguns pontos o valor da dureza e mostram-se valores próximos, enquanto as amostras sem SI apresentaram valores ligeiramente superiores. No entanto, o tipo e concentração de SI causaram apenas pequenas variações na dureza em comparação com os compósitos sem SI, o que pode ser um indicativo que os SI, atuam como compatibilizantes e levemente como plastificantes, também.

Conclusões

Os resultados indicam que sais Imidazólicos atuam como agentes compatibilizantes entre fibras de Kevlar e a borracha HNBR. Entre os SI testados, o **HO₂CC₁MImCl** foi identificado como o compatibilizante mais efetivo para o preparo de compósitos HNBR/AP com propriedades aprimoradas. O compósito com 5 phr de polpa de aramida contendo 1,0% em peso de **HO₂CC₁MImCl** adsorvido superou todos os outros materiais preparados, apresentando um módulo Young de 20 MPa. Esta abordagem baseada nos SI é promissora no desenvolvimento de compósitos com matriz de HNBR reforçados com polpa de Kevlar resultando no uso de substâncias menos agressivas e menos tóxicas, em uma formulação livre de RFL.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). A DuPont é gentilmente reconhecida pela doação da polpa de Kevlar.

Referências

1. Zhang, Y.; Zhang, Q.; Liu, Q.; Cheng, H.; Frost, R. L. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014, *115*, 1013.
2. Zhang, B.; Yu, X.; Gu, B. *Polym. Eng. Sci.* 2018, *58*, 920.
3. He, X.; Shi, X.; Hoch, M.; Gögelein, C. *Polym. Compos.* 2018, *39*, 3212.
4. He, X.; Shi, X.; Hoch, M.; Gögelein, C. *Polym. Test.* 2016, *53*, 257.
5. Gopi, J. A.; Patel, S. K.; Tripathy, D. K.; Chandra, A. K. *Int. J. Plast. Technol.* 2016, *20*, 345.
6. Pittayavinai, P.; Thanawan, S.; Amornsakchai, T. *Polym. Test.* 2017, *64*, 109.
7. Sanprasert, P.; Sombatsompop, N.; Sae-Oui, P.; Sirisinha, C. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, *131*, 1.
8. Demétrio da Silva, V.; Jacobi, M. M.; Schrekker, H. S.; Amico, S. C. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, *135*, 46693.
9. Demétrio da Silva, V.; Jacobi, M. M.; Schrekker, H. S.; Amico, S. C. *Polym. Bull.* 2018, *76*, 3451.
10. Dewilde, S.; Dehaen, W.; Binnemans, K. *Green Chem.* 2016, *18*, 1639.
11. Zhang, B.; Gu, B.; Yu, X. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, *132*, 1.
12. Wang, L.; Shi, Y.; Sa, R.; Ning, N.; Wang, W.; Tian, M.; Zhang, L. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, *55*, 12547.
13. Nillawong, M.; Sae-oui, P.; Suchiva, K.; Sirisinha, C. *Rubber Chem. Technol.* 2016, *89*, 640.
14. Wennekes, W. B.; Datta, R. N.; Noordermeer, J. W. M. *Rubber Chem. Technol.* 2008, *81*, 523.
15. Gisbert, P.; Trillo, P.; Pastor, I. M. *ChemistrySelect* 2018, *3*, 887.