

USO DE FIBRAS ARAMIDAS PARA MELHORIA DE PROPRIEDADES DE COMPOSTOS DE NBR

Fabiane Trombetta^{1,2*}, Alessandra K. Fontes¹, Lino F. Silva¹, Maria Madalena de C. Forte²

¹Weatherford Ind. E Com. Ltda, São Leopoldo, RS - fabiane.trombetta@weatherford.com

²Universidade Federal do Rio grande do Sul - UFRGS, PPGEM, Campus do Vale, Porto Alegre, RS

Elastômeros com resistência química e mecânica elevada em altas temperaturas têm sido utilizados em Bombas de Cavidade Progressiva (BCP) para levantamento artificial de petróleo e o uso de fibras aramidas é uma alternativa promissora para modificação da performance destes materiais. O objetivo deste estudo é avaliar o efeito de fibras aramidas nas propriedades da borracha Nitrílica (NBR). A fibra de aramida, Rhenogran® P91-40/NBR, na forma de *masterbatch*, foi dispersa no elastômero em misturador aberto e fechado em condições usuais de preparação de compostos de borracha. Os compostos de NBR/Aramida foram avaliados com relação às propriedades físico-mecânicas e por DMA. O material apresentou aumento significativo dos valores de módulo elástico e resistência ao rasgo, em relação ao composto NBR convencional. A avaliação dinâmico-mecânica do composto de NBR reforçado mostrou que o processo influencia na orientação da fibra na matriz elastomérica e nas propriedades do composto final.

Palavras-chave: NBR, composto reforçado, fibra aramida, anisotropia, BCP.

Improvement the NBR compound properties by using aramid short fibers

Elastomers with high chemical resistance and mechanical properties at high temperatures have been used in Progressive Cavity Pumps (PCP) for oil artificial lifting applications and aramid fibres may be an alternative route to rich reinforced material with better performance. The aim of this study is to improve the nitrile rubber (NBR) properties by using aramid fibers. A masterbatch of aramid fiber Rhenogran® P91-40/NBR was dispersed in the elastomer in open and closed mixer under usual process conditions and the rubber compounds were evaluated regarding their physical-mechanical properties and through DMA. The NBR/Aramid compounds showed significant increase in the elastic modulus and tear resistance compared to the conventional NBR. The dynamic-mechanical behavior of the NBR/Aramid compounds showed the process influence on the fibers orientation in the elastomeric matrix and on the final properties.

Keywords: NBR, reinforced compound, aramid fibers, anisotropy, BCP.

1- Introdução

O bombeio por cavidades progressivas tem sido o método de maior expansão na indústria do petróleo em todo o mundo. Este tipo de bomba, instalada no fundo do poço, é o método de elevação artificial mais indicado na produção de óleos muito viscosos ou portadores de grandes teores de areia ou, ainda, em ambientes muito corrosivos. O elemento de transporte da bomba é constituído por estator, que é um tubo de aço revestido internamente com elastômero e um rotor helicoidal [1]. Contudo, em poços operados com sistemas BCP, grande parte das falhas se refere à incompatibilidade do elastômero a fluidos agressivos e altas temperaturas ou pressões de operação. A borracha nitrílica (NBR) é o elastômero mais utilizado nesta aplicação em função da sua elevada

resistência a óleos e a combustíveis, no entanto este elastômero apresenta limitações em aplicações dinâmicas e em temperaturas elevadas [2].

O uso de fibras curtas como reforço em elastômeros tem como finalidade acrescentar ao comportamento elástico a resistência e rigidez da fibra, melhorando assim as propriedades do composto final [3-6]. Nos últimos anos, as fibras aramidas têm sido muito utilizadas em aplicações especiais como, por exemplo, em construção de barcos, onde se requer maior rigidez e leveza. Quando comparada com outros materiais, elas mostram uma resistência específica (resistência/densidade) alta e superior a de qualquer outro tipo de fibra disponível no mercado, sendo cinco vezes mais resistente que o aço e duas vezes mais resistente que o vidro. As fibras aramidas se diferenciam de outras sintéticas, e se assemelham mais às metálicas, sendo elástica em baixas deformações e quase perfeitamente plástica em altas deformações. Também apresentam elevada resistência mecânica e química em altas temperaturas, além de excelente estabilidade dimensional [7]. Dependendo da orientação das fibras, estas são capazes de conferir alto nível de reforço, especialmente em baixos níveis de deformação. A alta elasticidade destes materiais confere aumentos significativos no módulo elástico do composto, mesmo quando utilizadas em baixa concentração [8].

As propriedades dos compósitos reforçados com fibras curtas dependem da boa aderência ou interação destas com a matriz elastomérica. O aproveitamento em potencial das características da fibra aramida só acontece se a “polpa” for uniformemente dispersa no composto de borracha, ou seja, todas as fibrilas devem estar envoltas pelo polímero. O uso de fibra aramida pré-dispersa em *masterbatch* torna mais fácil e eficiente a sua dispersão e processamento do composto. A ancoragem mecânica da polpa da fibra na rede polimérica confere alta resistência mecânica sem a necessidade de uso de promotores de adesão [8].

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da fibra aramida em forma de *masterbatch*, utilizada em duas concentrações diferentes, nas propriedades físico-mecânicas de compostos de NBR e o efeito do tipo de processamento na orientação destas e no módulo elástico do material.

2- Experimental

2.1 Materiais e Métodos

Borracha nitrílica contendo 45% de ACN, fornecida pela Nitriflex S.A e *Masterbatch* de NBR (Figura 1) com 40% da fibra aromática curta (Rhenogran® P91-40/NBR), fornecido pela Rhein Chemie–Lanxess. As propriedades estruturais da fibra aramida estão mostradas na Tabela 1. Os demais ingredientes utilizados no composto de NBR (Tabela 2) foram adquiridos no mercado e fornecidos pela empresa Weatherford.



Figura 1. Morfologia do *masterbatch* de NBR com fibra aramida.

Tabela 1. Propriedades estruturais da fibra aramida

Parâmetro	Valores médios
Comprimento da Fibra	1 a 2 mm
Diâmetro (centro/fibrila)	10 μm /100 μm
Área Superficial Específica	Aprox. 14 m^2/g

Foram preparados dois compostos de NBR, um contendo 10 e outro 20 phr de fibra aramida (FA) Rhenogran® P91-40/NBR, equivalente, respectivamente, a aproximadamente 5 e 10% em peso do produto de borracha, em misturador aberto de dois rolos segundo a formulação padrão, especificada na Tabela 2, e em condições usualmente empregadas na preparação de compostos de NBR. Foi também produzido composto com 5% de FA em misturador fechado tipo Banbury para se avaliar o efeito do tipo de processamento na qualidade da dispersão da fibra. Os corpos-de-prova utilizados para ensaios de resistência mecânica foram obtidos a partir de placas dos compostos de NBR/fibra aramida vulcanizados a 170°C durante 30 min em prensa hidráulica sob 200 kgf/cm^2 de pressão.

2.2 Caracterização dos compostos de NBR/FA

Os compostos de NBR/FA foram analisados em reômetro MDR modelo Rheotech MD+ da marca Techpro a 170°C durante 30 min, segundo norma ASTM D 2084, para obtenção das curvas reométricas. O ensaio de dureza foi realizado em durômetro de marca Parabor. Os ensaios de resistência à tração e resistência ao rasgo foram realizados em dinamômetro de marca Comten, com velocidade de afastamento das garras de 500 mm/min. A análise dinâmico-mecânica das amostras foram realizadas em equipamento da marca TA Instruments, modelo DMA 2980, utilizando rampa de força de zero a 18 N à 2N/min.

Tabela 2. Formulações utilizadas na preparação dos compostos

Ingredientes	Quantidades (phr)			
	Composto Referência (NBRA)	10P91C MA	20P91C MA	10P91C MF
NBR (45% de ACN)	100	100	100	100
Negro de Fumo	50	50	40	50
Caulim	10	-	-	-
Ativadores	6	6	6	6
Auxiliar de processo, antioxidante e antiozonante	5,2	5,2	5,2	5,2
Plastificante	10	10	10	10
Aceleradores	1,5	1,5	1,5	1,5
Enxofre	1	1	1	1
Rhenogran® P91-40/NBR	-	10	20	10
Total	183,7	183,7	183,7	183,7

MA: Misturador Aberto; MF: Misturador Fechado

3- Resultados e Discussões

3.1 Avaliação do comportamento físico-mecânico e reométrico dos compostos de NBR/FA

A fibra aromática utilizada nos compostos de NBR provocou algumas alterações nas propriedades reológicas dos materiais, conforme pode ser visto nos dados apresentados na Tabela 3, obtidos a partir das curvas reométricas realizadas a 170°C. Pode-se perceber que o tempo ótimo de vulcanização, parâmetro T90, dos compostos de NBR/FA foi levemente superior ao do composto de referência, o que mostra que a fibra aromática tende a retardar o processo de cura, efeito este também confirmado pelo aumento do tempo de segurança ou parâmetro Ts2.

Tabela 3. Parâmetro reométricos dos compostos de NBR/FA

Parâmetros reométricos	Referência (NBRA)	10P91C/MA	20P91C/MA	10P91C/MF
MH (torque máx.), lb.in	5,16	4,02	3,19	3,59
ML (torque mín.), lb.in	0,96	0,79	0,59	0,80
T90, min	1,10	1,79	1,40	1,34
TD (Tan Delta)@MH	0,24	0,27	0,20	0,29
Ts2, min	0,87	1,02	1,30	1,16

MA: Misturador Aberto; MF: Misturador Fechado

Observa-se também que o composto de NBR contendo 5% de FA (10P91C) preparado em misturador aberto e em misturador fechado apresentou uma leve diferença nos valores de torque máximo, T90 e Ts2.

A Tabela 4 contém os valores das propriedades físico-mecânicas dos compostos de NBR, a partir dos quais se nota que a adição da fibra aramida teve um efeito significativo especialmente no valor do módulo elástico 100%, em relação ao composto referência. A Figura 2 mostra comparativamente os valores de módulo elástico em função da concentração de fibra aramida no composto e tipo de processamento utilizado na preparação deste.

Tabela 4. Propriedades físico-mecânicas dos compostos de NBR/FA

Propriedades Físico-Mecânicas	Composto Referência (NBRA)	10P91C MA	20P91C MA	10P91C MF
Dureza Shore A (ASTM D 2240)	74	80	79	77
Módulo 100% (MPa) (ASTM D 412)	3,8	10,7	13,9	9,4
Módulo 300% (MPa) (ASTM D 412)	11,4	13,8	-	13,3
Tensão de Ruptura (MPa) (ASTM D 412)	21,5	15,3	13,9	15,5
Alongamento na Ruptura (%) (ASTM D 412)	650	450	140	530
Rasgamento Trouser (kgf/cm) (ASTM D 624)	19,4	31,1	40,8	31,6
Rasgamento a quente (150°C) (kgf/cm)	5,0	6,2	10,0	5,8
DPC (100°C; 70 h) (%) (ASTM D 395)	36	39	53	47

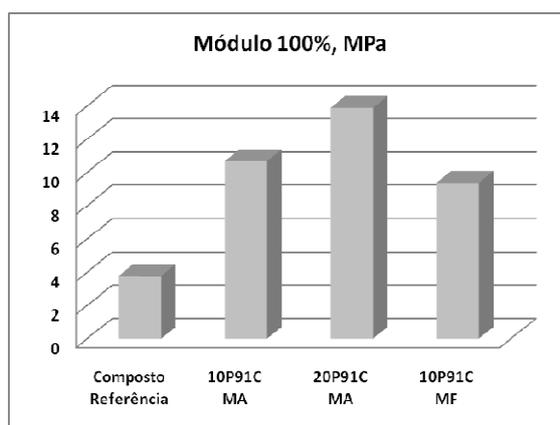


Figura 2: Módulo elástico dos compostos de NBR/FA em função do percentual de FA e tipo de processamento.

A fibra aramida ocasionou um aumento na dureza e conseqüente uma diminuição do alongamento na ruptura dos compostos de NBR/FA. Quanto maior a concentração da fibra aramida no composto, pior foram os valores das propriedades, principalmente a DPC e alongamento, bastante evidenciado no composto 20P91C MA, que contém 10% de FA ou 20 phr do *masterbach* Rhenogran P91. Houve um declínio do valor de tensão de ruptura, o que caracteriza um comportamento típico de compostos reforçados com fibras curtas.

A resistência ao rasgo dos compostos NBR/FA a temperatura ambiente e a quente teve uma melhora significativa, indicando que há um efeito reforçante da fibra aramida mesmo quando em baixas concentrações (5%), conforme pode ser visualizado na Figura 3.

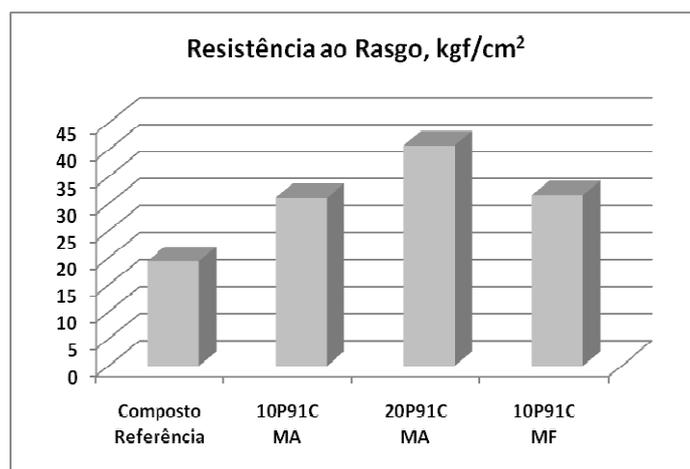


Figura 3: Resistência ao rasgo em função da concentração de aramida e tipo de processamento

3.2 Avaliação da orientação das fibras aramidadas por DMA

A habilidade que fibras curtas apresentam em proporcionar reforço direcional (anisotropia) em um composto é um dos seus principais benefícios. Em muitas aplicações, a propriedade das fibras em compensar o alongamento ao longo do seu eixo tem sido muito explorada [9]. A Figura 4 apresenta as curvas de tensão-deformação de corpos de prova cortados no sentido transversal ou longitudinal do processamento dos compostos de NBR/FA em misturador aberto e fechado. Verifica-se que somente o composto processado em misturador aberto apresentou uma orientação preferencial das fibras, e somente aquela no sentido longitudinal teve um efeito reforçante. Pelo perfil das curvas e valores das propriedades é possível se observar que a orientação preferencial da fibra aramida na matriz elastomérica em função do tipo de misturador utilizado, se aberto ou fechado, induz um processamento diferenciado dos compostos. Quando preparado em misturador aberto, se observa que há um maior reforço do composto no sentido da laminação já que a curva de tração-deformação do composto no sentido longitudinal se deslocou para maiores valores de tensão comparativamente ao composto de NBR não reforçado. Por outro lado, pela curva de tensão-deformação do material no sentido transversal ao processamento verifica-se que não houve nenhum reforço do material neste sentido, levando a uma piora da resistência da fibra em altas deformações. Pode-se observar que a fibra aramida causa um aumento do módulo especialmente em baixas deformações e que este efeito é anisotrópico.

Analisando a influência do tipo de processamento na orientação das fibras (Figura 5), com relação ao sentido longitudinal, verifica-se pelas curvas tensão-deformação dos compostos de NBR/FA que em misturador aberto há uma dispersão e orientação das fibras mais eficiente.

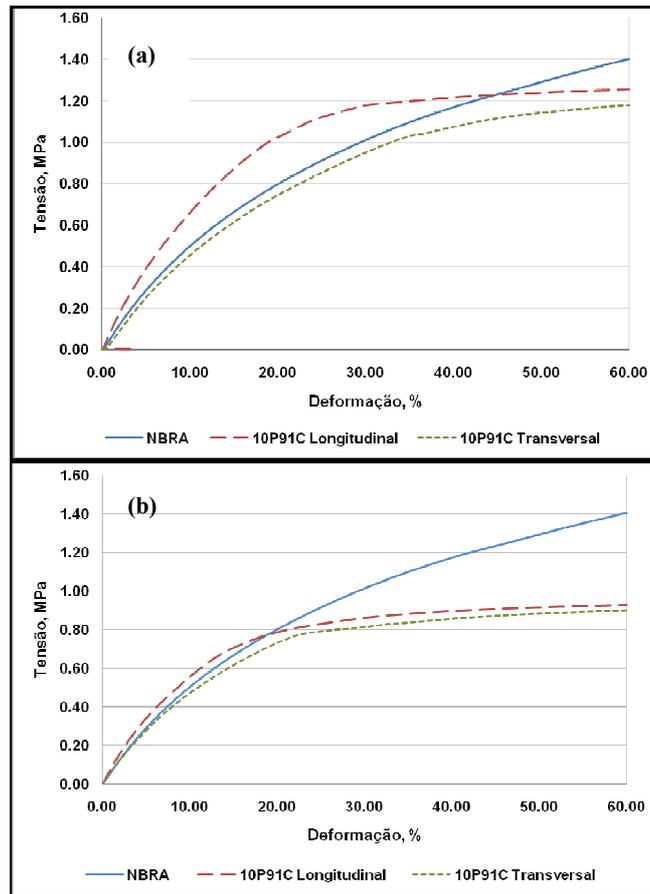


Figura 4. Tensão versus deformação dos compostos de NBR/FA no sentido transversal e longitudinal do processamento em Misturador Aberto (a) e Fechado (b).

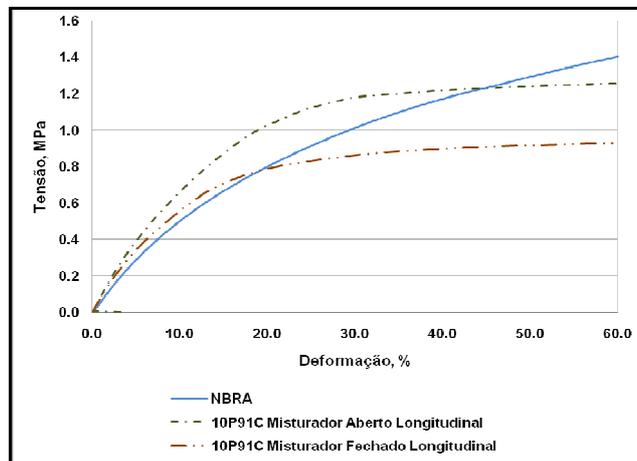


Figura 5: Efeito do tipo de processamento na curva tensão versus deformação no sentido longitudinal do processamento dos compostos de NBR/FA

4- Conclusões

Os compostos de NBR reforçados com 5% de fibra aramida curta apresentaram um grande incremento nos valores de módulo elástico e resistência ao rasgo. A preparação de compostos de NBR com fibra aramida na forma de *masterbatch* mostrou ser mais eficiente em misturador aberto,

uma vez que neste houve orientação das fibras. O efeito da anisotropia destes materiais pode ser confirmado pela análise de tensão-deformação por DMA de corpos de prova recortados no sentido transversal e longitudinal da laminação dos compostos de NBR. A orientação das fibras aramidas foi mais significativa no sentido longitudinal ou de processamento, comparativamente ao composto não reforçado. Ficou evidente que o processamento em misturador aberto proporciona melhores resultados de dispersão e orientação das fibras aramidas nos compostos de NBR.

5- Agradecimentos

Os autores agradecem a RheinChemie – Lanxess pela doação da amostra, a empresa Weatherford pelo fornecimento das matérias-primas e infra-estrutura para realização do trabalho e ao CNPq pelo apoio a pesquisa.

6- Referências Bibliográficas

1. B. W. Assmann, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008
2. J. D. Clegg, in *Production Operations Engineering*, L.W. lake, Ed.; Society of Petroleum Engineers, Richardson, 2007; Vol. IV, 757-839.
3. R. Datta; S. Parker; M. van der Made; B. Pierik; N. Huntink, *Rubber World Magazine*.2008, **29**.
4. T. S. Solomen, *Rubber Chem. Technol.* 1985, **58**, 561.
5. B. C. Begnoche, R. L. Keefe and A. G. Causa, *Rubber Chem. Technol*, 1987. **60**, 689.
6. R. L. Keefe, Jr., *Rubber Chem. Technol.*, 1985, **58**, 458.
7. T. Amornsakchaia; B. Sinpatanapan; S. Bualek-Limcharoen; W. Meesiri, *Polymer*, 1999, **40**, 2993.
8. H. Kleinknecht, *Technical Report 74* (Rhein Chemie).
9. Teijin Twaron. Matéria Técnica. *Borracha Atual*, 2005, **57**, 42.