



AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ADESIVO DE POLICLOROPRENO LIVRE DE ZnO

Camila G. Coutinho^{1,2}, Sandra A. C. de Mello², Isabela M. O. Camargo² and Silvana N. Cassu^{1,2*}

1 – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), Praça Mal do Ar Eduardo Gomes, 50, CEP 12.228-900, São José dos Campos, SP

2 – Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), Praça Mal do Ar Eduardo Gomes, CEP 12.228.904, São José dos Campos, SP
silvanasn@fab.mil.br

RESUMO

A borracha de policloropreno (CR) tem sido amplamente utilizada em diferentes áreas devido a suas propriedades físico-químicas, tais como polaridade e cristalinidade. Em geral, elastômeros halogenados utilizam óxido de zinco (ZnO) em sua vulcanização. Atualmente, a utilização do ZnO em polímeros tem ocasionado alerta quanto ao impacto ambiental causado pela liberação do óxido metálico a partir de materiais descartados na natureza em grandes quantidades, como pneus. Acetilacetato férrico (FeAc) tem sido proposto como agente de vulcanização alternativo para o CR. Neste estudo, adesivos em solvente orgânico, baseados em policloropreno contendo FeAc como agente de vulcanização e dois teores diferentes de sílica pirogenada 7 phr (CR-7F) e 30 phr (CR-30F) foram testadas em relação ao seu comportamento adesivo. Esses resultados foram comparados aos apresentados por um adesivo de policloropreno base solvente contendo óxido de zinco (CR-ZnO) como promotor de ligações cruzadas. A vulcanização das formulações de policloropreno foi acompanhada por análise dinâmico-mecânica (DMA). Tanto o CR-ZnO como os compostos de CR contendo FeAc apresentaram aumento nos valores de módulo de armazenamento a partir de aproximadamente 145 °C, devido ao aumento de ligações cruzadas. A pegajosidade (tack) dos adesivos foi avaliada em ensaios de Loop Tack, utilizando-se para isso um substrato à base de borracha nitrílica (NBR). Avaliou-se também a pegajosidade dos adesivos CR-FeAc em tolueno e em uma mistura de solventes alifáticos, com menor toxicidade em relação ao tolueno. Esses resultados apresentaram-se dependentes do teor de sílica e do tipo de solvente utilizado. Independente das interfaces de colagem, os adesivos que apresentaram melhores capacidades de aderirem a uma superfície no primeiro contato foram os adesivos CR-ZnO e CR-7F, ambos em tolueno; e CR-30F em solventes alifáticos. A resistência adesiva obtida pelo ensaio de T-peel em interfaces vulcanizadas de NBR contendo os adesivos à base de CR e FeAc, independentemente do teor de sílica pirogenada, foi semelhante à observada para a interface contendo o adesivo CR-ZnO. Esses resultados indicam que, em adesivos à base de policloropreno, a utilização do acetilacetato férrico, ambientalmente mais seguro, é promissora, garantindo reticulação e resistência adesiva comparáveis às observadas em adesivos de CR-ZnO.

Palavras-chave: Adesivo de policloropreno, sistema de vulcanização alternativo, Loop Tack, DMA, T-Peel

INTRODUÇÃO

Policloropreno (CR) é um polímero sintético muito versátil, empregado em diversas áreas como na indústria calçadista e automobilística, tendo como uma de suas principais aplicações sua utilização como adesivo. Sistemas de vulcanização à base de óxido de zinco são comumente usados em borrachas halogenadas^(1,2). Recentemente, esse óxido inorgânico tem sido apontado como responsável por causar sérios impactos ambientais, principalmente na vida aquática^(3,4). Agentes de cura alternativos e ecologicamente mais amigáveis têm sido estudados, entre eles o acetilacetato férrico III (FeAc) se destaca por sua atuação como promotor de reticulação e sua baixa toxicidade, de acordo com a tabela REACH^(4,5). No presente estudo, adesivos de policloropreno foram preparados com FeAc como agente de vulcanização alternativo. A trietanolamina (TEA) foi empregada para garantir o ambiente alcalino da reação, possibilitando a regeneração do catalisador ao final da reação de reticulação^(4,5). Uma mistura de solventes alifáticos foi sugerida em substituição ao tolueno comumente empregado, para mitigar ainda mais os impactos ambientais e reduzir a toxicidade do adesivo, buscando-se um adesivo mais sustentável. As propriedades adesivas dos compostos de CR foram avaliadas em substrato de borracha nitrílica (NBR).

MATERIAIS E MÉTODOS

Formulações de policloropreno contendo um sistema alternativo de reticulação foram feitas utilizando 100 phr de neoprene tipo W, 0,1 phr de FeAc e 4 phr de trietanolamina (TEA). A sílica foi adicionada como carga de reforço, utilizando-se o tipo pirogênico (*fumed silica*) com 7 phr (CR-7F) e 30 phr (CR-30F). Para a obtenção dos adesivos baseados em CR, dois tipos de solventes foram avaliados: o tolueno; e uma mistura de solventes alifáticos contendo metil-etil-cetona : ciclohexano : acetona, nas proporções 40 : 40 : 20. A mistura de solventes alifáticos possui um parâmetro de solubilidade próxima ao do CR e teve como propósito a redução da toxicidade do adesivo. Um adesivo à base de policloropreno e óxido de zinco (CR-ZnO) em tolueno foi utilizado como material de referência. A vulcanização dos compostos de CR foi acompanhada por DMA, monitorando-se a variação nos valores do módulo de armazenamento (E') durante a reação de reticulação, utilizando-se temperatura inicial de 30 °C com aquecimento a 3° C.min⁻¹ até 250 °C. A solitação dinâmica aplicada foi por meio da garra de tração, com frequência de 1 Hz, amplitude de 10 µm e pré-carga de 0,03 N. Com o intuito de se avaliar a pegajosidade (*tack*) dos compósitos de CR em diferentes solventes, foi empregado o ensaio de *Loop Tack* (baseado na ASTM D6195, método A). Para isso, foi utilizada uma máquina universal de ensaio ZWICK, modelo 1474 e substratos à base de borracha nitrílica (NBR) com diferentes interfaces: duas interfaces de NBR não vulcanizada; e, interfaces de NBR vulcanizada e não vulcanizada. A velocidade empregada na análise foi de 300 mm.min⁻¹, com 25 mm de extensão, célula de carga de 90 N e temperatura de 25 °C. A quantificação da força de resistência adesiva que um adesivo e um substrato, previamente unidos, possuem após ambos passarem pelo processo de vulcanização foi obtida por meio do ensaio de *T-Peel*, baseado na norma ASTM D1876. Para o ensaio, interfaces de NBR foram unidas com os adesivos em estudo e, posteriormente, vulcanizadas em autoclave à 145 °C e 5 kgf.cm⁻² por 6 h. O ensaio mecânico foi realizado em máquina universal de ensaio portátil *In-Spec 2200 Portable* da marca *Instron* em modo de tração com velocidade de 254 mm/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

DMA

A vulcanização dos compostos de CR foi acompanhada por DMA, monitorando-se a variação nos valores do módulo de armazenamento durante a reação de reticulação (Figura 1). O aumento do módulo de armazenamento está diretamente associado ao aumento da rigidez do material⁽⁶⁾ que, neste caso, ocorre pelo aumento na densidade de reticulação.

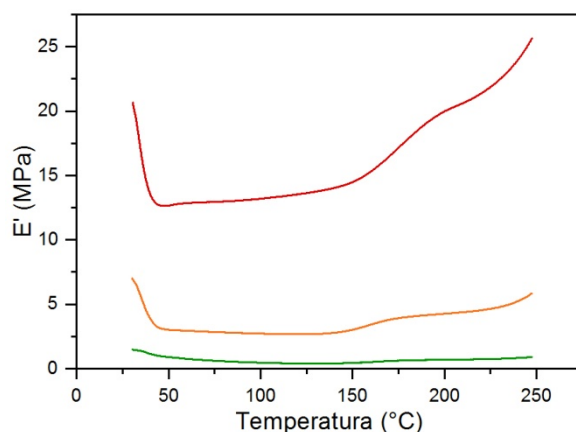


Figura 1—Acompanhamento por DMA da vulcanização dos compostos: CR-ZnO (—), CR-7F (—) e CR-30F (—).

Em todas as curvas observa-se uma redução nos valores do módulo de armazenamento (E') até 50 °C, devido à redução inicial da viscosidade dos compostos de CR com o aumento da temperatura, e também associada à fusão da fase cristalina do CR que ocorre em torno de 40 °C. Segue-se uma estabilização até o início das reações de reticulação, caracterizado por um aumento do módulo de armazenamento nas curvas de todos os compostos, que se inicia por volta de 145 °C. Antes do início da vulcanização, observa-se que, quanto maior o teor de sílica adicionado, maiores os valores iniciais de E' , sendo estes aproximadamente 2-3 e 12-13 vezes, respectivamente, superiores ao valor observado para a formulação contendo ZnO. Esse fato deve estar associado à dimensão nanométrica das partículas da sílica pirogênica, resultando em maior reforço da matriz polimérica em relação ao observado para o CR-ZnO⁽⁷⁾, que possui aproximadamente 54 % em massa de carga inorgânica. Essa carga é constituída, principalmente, pelos óxidos de zinco e magnésio, e sílica precipitada (5 a 15 phr). Ao final da cura das formulações de policloropreno, acima de 200 °C, observa-se o menor valor de módulo de armazenamento para o CR-ZnO. A relação entre os valores de E' , antes e após a reação de reticulação, foi mantida para os compostos contendo o sistema FeAc e sílica pirogenada, observando-se valores finais de módulo de armazenamento cerca de 5 e 25 vezes superiores aos observados para o composto contendo ZnO. Este resultado mostra que o sistema de vulcanização proposto atua como catalisador favorecendo a formação das reações de reticulação no CR.

Ensaio de *Loop Tack*

A pegajosidade (*tack*) dos compostos à base de CR em tolueno e em solventes alifáticos foi avaliada pelo ensaio de *Loop Tack* utilizando-se um substrato de NBR (Figura 2). Como esperado, os valores encontrados de carga máxima para ambos os substratos não vulcanizados foram maiores quando comparados aos ensaios envolvendo substrato vulcanizado e não vulcanizado, independente do solvente empregado. A ausência das ligações cruzadas entre as

cadeias de NBR facilita a penetração do adesivo, resultando em uma maior interação em ambas as faces. Do mesmo modo, a presença de reticulações diminui a capacidade do adesivo de permear a rede tridimensional da NBR vulcanizada, conduzindo à menores energias de aderência⁽⁸⁾.

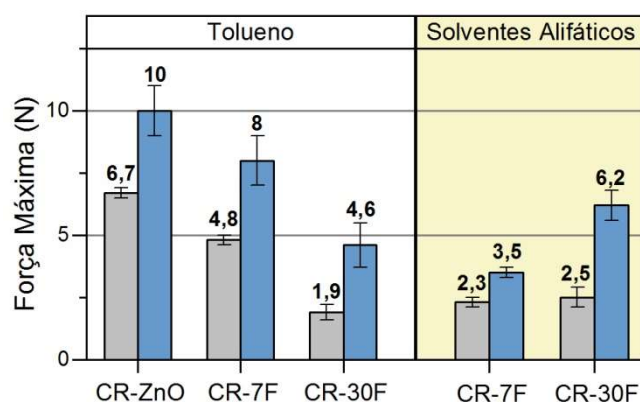


Figura 2 – Força máxima empregada para o descolamento das interfaces de borracha nitrílica em ensaio de *tack* empregando-se compostos de CR em tolueno e solventes alifáticos: ■ interfaces não vulcanizadas e ■ interface vulcanizada vs. interface não vulcanizada

Nos adesivos de CR contendo o FeAc em solventes alifáticos, foi possível observar uma tendência de melhora no *tack*, conforme se aumentou o teor de sílica (Figura 2). Este comportamento deve estar associado à presença dos grupos silanóis e siloxanos na superfície da sílica, que interagem com o cloro da cadeia de CR⁽⁹⁾. O adesivo CR-30F apresentou maior valor de carga máxima em solvente alifático comparativamente ao resultado em tolueno. Partindo-se do preceito que “semelhante dissolve semelhante”⁽¹⁰⁾, deve haver uma melhor distribuição da sílica em um meio com maior polaridade como é o caso da mistura de solventes alifáticos, resultando em redução na quantidade de aglomerados nesse caso. Em contrapartida, o oposto pode ser observado quando o solvente em questão é o tolueno (Figura 2), para o qual, os melhores resultados são observados para os adesivos CR-ZnO e CR-7F. A menor polaridade do tolueno, associado à atividade superficial polar da sílica faz com que o meio se torne pouco propício a uma melhor dispersão dessa carga, podendo haver a formação de aglomerados, interferindo, assim, no desempenho do adesivo. Independente das interfaces de colagem, os adesivos que apresentaram melhores capacidades de aderirem a uma superfície no primeiro contato foram os adesivos CR-ZnO e CR-7F, ambos em tolueno; e CR-30F em solventes alifáticos. Todavia, destaca-se que as forças máximas exigidas para o descolamento das interfaces em todos os adesivos foram satisfatórias.

Ensaio de T-Peel

No ensaio de *T-Peel*, as interfaces adesivas apresentaram falha coesiva visual em todos os corpos de prova e atingiram o curso máximo do equipamento sem ruptura total. A Figura 3 mostra as curvas de força obtidas no ensaio para os corpos de prova de NBR contendo os adesivos com diferentes solventes como junção. Os valores de força adesiva foram semelhantes nos diferentes solventes avaliados. Em tolueno o adesivo CR-30F apresentou força adesiva superior aos demais, o que deve estar relacionado à maior resistência dessa interface devido ao maior teor de sílica. O fato do adesivo CR-30F em solventes alifáticos apresentar resistência adesiva levemente inferior ao mesmo adesivo em tolueno, deve estar associado à melhor penetração das cadeias de CR na NBR, na presença do tolueno, como já sugerido a partir dos resultados de *Loop Tack*.

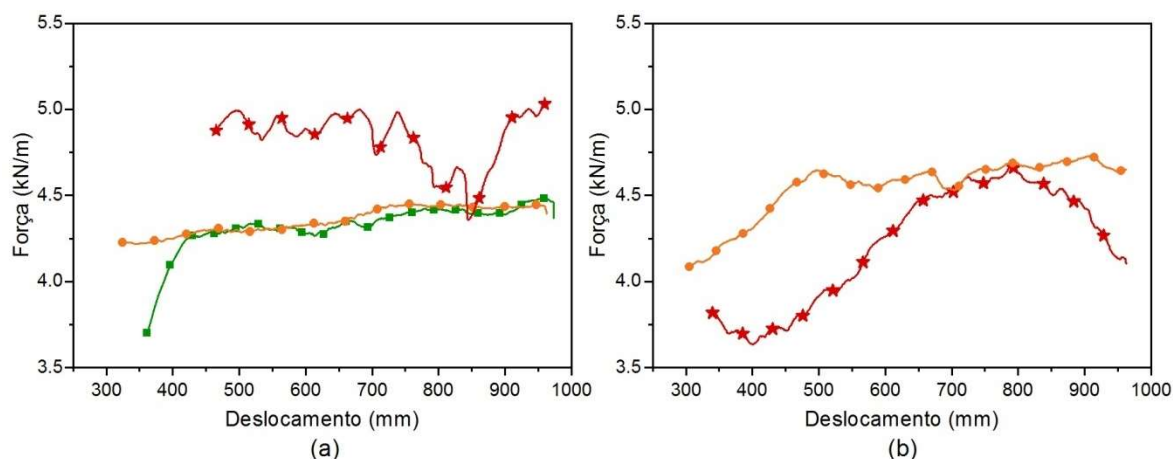


Figura 3 – Curvas de força obtidas por corpos de prova de NBR contendo os adesivos CR-ZnO (■), CR-7F (●) e CR-30F (★) em diferentes solventes: (a) tolueno; (b) solventes alifáticos.

CONCLUSÕES

Os compostos de CR com sistema alternativo de reticulação, empregando-se acetilacetato férrico apresentaram comportamento de vulcanização por DMA semelhante ao observado para CR-ZnO, mostrando que o FeAc, um composto ambientalmente mais amigável, é um substituto promissor ao ZnO, em borrachas à base de CR. Os adesivos em tolueno apresentaram maior pegajosidade (*tack*) no primeiro contato, em ensaios de *Loop Tack*, independentemente do sistema de cura. Este resultado foi associado à maior afinidade do tolueno com o substrato utilizado, NBR, em relação à mistura de solventes alifáticos empregada. Todavia, destaca-se que as forças máximas exigidas para o descolamento das interfaces em todos os adesivos foram satisfatórias. Os resultados de força adesiva obtidos por ensaio de *T-Peel* foram semelhantes para os adesivos avaliados, não sendo notada neste ensaio a influência significativa do tipo de solvente. O sistema baseado em FeAc provou ser um eficiente agente promotor de vulcanização, ambientalmente mais seguro para adesivos à base de policloropreno quando comparado ao óxido de zinco. A mistura de solventes alifáticos proposta se mostrou promissora, ainda que ajustes sejam necessários, para otimizar as propriedades de *tack*.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem também o apoio financeiro da Agência Espacial Brasileira (AEB) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - projeto 422016/2017-9.

REFERÊNCIAS

1. AGÊNCIA ESPACIAL BRASILEIRA. Aplicações espaciais. Brasília, DF: AEB, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/aeb/pt-br/programa-espacial-brasileiro/aplicacoes-espaciais>. Acesso em: 06 abr. 2021.
2. ANDRADE, Thales de. Inovação tecnológica e meio ambiente: a construção de novos enfoques. *Ambiente & Sociedade*, v. 7, n. 1, p. 89-106, 2004.
3. MORTON, Maurice. *Rubber technology*. 3rd ed. Akron: Springer-Science + Business Media, 1999.

4. EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. Information on chemicals. Helsinki: ECHA, [2019]. Disponível em: <https://echa.europa.eu>. Acesso em: 09 set. 2019
5. DZIEMIDKIEWICZ, Anna; PINGOT, Martyna; MACIEJEWSKA, Magdalena. Metal complexes as new pro-ecological crosslinking agents for chloroprene rubber based on heck coupling reaction. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 92, n. 3, p. 589-597, 2019.
6. FIM, Fabiana de Carvalho; RADAELLI, Gislaine; AZAMBUJA, Denise Schermann; GALLAND, Griselda Barrera. Comparação entre nanocompósitos de polietileno/nanotubos de carbono e polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos por polimerização In Situ. *Polímeros*, v. 24, n. 3, p. 373-380, 2014.
7. WAGNER, M. P. Fillers: Part II: nonblack fillers. In: MORTON, Maurice. *Rubber technology*. 3rd ed. Akron: Springer-Science + Business Media, 1999. cap. 2, p. 86-104.
8. CRETON, Costantino; FABRE, Pascale. Tack. In: DILLARD, D. A.; CHAUDHURY, M.; POCIUS, A. V. *Adhesion science and technology: the mechanics of adhesion*. Amsterdam: Elsevier Science, 2002. v. 1, cap. 14, p. 535-575.
9. NOORDERMEER, Jacques W. M.; DIERKES, Wilma K. Silica-filled rubber compounds. In: WHITE, Jim R. *Rubber technologist's handbook*. Shropshire: Smithers Rapra, 2009. v. 2, cap. 3, p. 59-96.
10. HANSEN, Charles M. 50 Years with solubility parameters: past and future. *Progress in Organic Coatings*. v. 51, p. 77-84, 2004.

EVALUATION OF THE ADHESIVE BEHAVIOR OF ZnO-FREE POLYCHLOROPRENE

ABSTRACT

Polychloroprene (CR) has been applied in different areas, due to its physical and chemical properties, such as its crystallinity and polarity. Vulcanization systems based on zinc oxide (ZnO) are commonly used in halogenated rubbers. Recently, the ZnO has been pointed out as responsible for causing severe environmental impacts, mainly on aquatic life caused by the release of the metallic oxide from materials discarded in nature in large quantities, such as tires. Ferric acetylacetonate (FeAc) has been proposed as an eco-friendly alternative vulcanizing agent for CR. In this study, polychloroprene compounds containing FeAc as a cross-linking promoter with different contents of fumed silica, 7phr(CR-7F) and 30phr(CR-30F) were developed for use as a solvent-borne adhesive. A compound of polychloroprene and zinc oxide (CR-ZnO) was used as reference material. The cross-linking of the CR-based compounds was followed by dynamic-mechanical analysis (DMA). The value of the storage modulus increased significantly from approximately 145 °C, due to increased crosslinking in both Cr-ZnO and CR-FeAc compounds. The tackiness of the adhesives was evaluated in Loop Tack tests, using a nitrile rubber (NBR) substrate with different interfaces: unvulcanized NBR interfaces and vulcanized and unvulcanized NBR interfaces. The results obtained showed the influence of the silica content in the different solvents used. Regardless of the bonding interfaces, the adhesives that showed the best ability to adhere to a surface in the first contact were the adhesives CR-ZnO and CR-FeAc containing 7 phr of silica, both in toluene; and CR-FeAc containing 30 phr of silica in aliphatic solvents. The adhesive strength obtained by T-peel test on NBR/CR-7F and NBR/CR-30F interfaces was similar to that observed for NBR containing the CR-ZnO adhesive. These results indicate that, in CR-based adhesives, the use of the environmentally safer ferric acetylacetonate is promising, ensuring crosslinking and adhesive strength comparable to those observed in C-ZnO adhesives.

Keywords: *Polychloroprene adhesive, alternative crosslink system, T-Peel, DMA, Loop Tack*