

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

AVALIAÇÃO DA LIGNINA COMO ANTIDEGRADANTE EM BANDA DE RODAGEM DE PNEUS

Cristiane J. Mauss^{1,2*}, Karin S. Brito^{1,2}, Ruth M. C. Santana¹, Vinícius F. N. da Silva³

1 - Departamento de Pós Graduação em Engenharia de Materiais (PPGE3M), Universidade do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS crismauss@gmail.com

2 – Departamento de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação. Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros, São Leopoldo, RS

3 – Departamento de Tecnologia e Inovação, Suzano S.A., Limeira, SP

Resumo: Bandas de rodagem de pneus necessitam conter antidegradantes apropriados para prevenir mudanças em propriedades por deterioração do composto elastomérico. A lignina Kraft foi estudada em formulação de banda de rodagem quanto ao seu desempenho antidegradante em comparação ou em conjunto com produtos já comercializados para esta aplicação (antiozonante 6PPD e antioxidante TMQ) em total de 2 phr na formulação. Todos os sistemas antidegradantes avaliados foram efetivos em comparação ao “BRANCO” (composto sem proteção) sendo que a lignina e o TMQ não conferiram proteção antiozonante ao composto elastomérico estudado. Isoladamente, a lignina foi a matéria-prima com proteção à oxidação mais efetiva sendo que, em combinação com os demais materiais estudados, também promoveu bons resultados protetivos.

Palavras-chave: *Lignina, Banda de Rodagem, Antidegradantes.*

Evaluation of Lignin as Antidegradant in Tires' Tread

Abstract: Tires' tread need to contain appropriate antidegradants to prevent changes in properties by deterioration of the elastomeric compound. Kraft lignin was studied in formulation of treads in relation to its antidegradant performance in comparison or in conjunction with products already marketed for this application (antiozonant 6PPD and antioxidant TMQ) in a total of 2 phr in the formulation. All antidegradant systems were considered effective compared to “standard” (unprotected compound) being that lignin and TMQ did not confer antiozonant protection to the elastomeric compound studied. Isolately, lignin was a material with the most effective oxidation protection and, in combination with the other materials studied, also promoted good protective results.

Keywords: *Kraft lignin, Tread, Antidegradants.*

Introdução

Os elastômeros vulcanizados apresentam, com o passar do tempo, um envelhecimento que causa deterioração de propriedades e/ou alterações no aspecto visual do artefato. Tal degradação normalmente ocorre pela cisão ou alteração química das cadeias do polímero [1]. Os agentes de proteção (antidegradantes) são adicionados aos compostos elastoméricos, geralmente em quantidades de uma a duas partes por cem de borracha (1,0 – 2,0 phr), com o objetivo de promover um grau de proteção adequado para a aplicação [2]. Destes materiais, os antioxidantes são particularmente eficientes para retardar a degradação por aquecimento, oxigênio ou luz ultravioleta, enquanto que os antiozonantes são mais eficientes quanto à degradação por ozônio e fadiga dinâmica [2,3]. Combinações destas duas classes de antidegradantes são frequentemente utilizadas para artefatos de longa vida útil, gerando uma proteção conjunta, ou seja, melhores resultados dos que poderiam ser obtidos por cada um dos componentes em isolado [2,4]. Ensaios de envelhecimento acelerado são utilizados para se estudar amostras de maneira comparativa e simultânea a fim de se determinar os melhores sistemas protetivos em cada caso, sem relação exata com o envelhecimento natural e real [5].

A lignina é um polímero abundante obtido de plantas e, por ser natural de fonte vegetal, pode apresentar diferentes estruturas a depender da fonte e dos métodos de extração utilizados. Adicionalmente, as maiores diferenças na estrutura das ligninas derivam dos métodos de isolamento empregados para as mesmas, que podem ser classificados como: Processo sulfito, Processo Kraft e Processos isentos de enxofre, tais como, o Soda e Organossolve, por exemplo. Atualmente, a incorporação de lignina em diferentes materiais poliméricos tem recebida alta atenção por algumas propriedades como efeito estabilizante, efeito de reforço e biodegradabilidade [5,6,7].

A produção de compostos de borracha com a incorporação de lignina tipo Kraft como um agente antidegradante é discutida neste estudo em comparação e/ou combinação com antidegradantes já utilizados atualmente em bandas de rodagem de pneus: antiozonante 6PPD (N-(1,3-Dimetilbutil)-N'-fenil-pfenilenodiamina) e antioxidante TMQ (2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada) [3].

Experimental

Matérias

A amostra de lignina tipo Kraft obtida de eucalipto foi fornecida pela empresa Suzano e os demais materiais utilizados nos compostos foram adquiridos junto a uma distribuidora de produtos para o setor.

Sete formulações de compostos elastoméricos foram preparados tendo-se como base uma formulação clássica de borracha para banda de rodagem para pneus (Tabela 1). Como pode ser observado, cada composto recebeu a identificação dos antidegradantes presentes na fórmula (total de 2 phr) e a referência (sem adição de sistema antidegradante) recebeu a identificação de “BRANCO”.

Tabela 1. Formulações para aplicação em banda de rodagem avaliadas

Insumo	BRANCO	TMQ	6PPD	LIG	TMQ + 6PPD	LIG + 6PPD	LIG + TMQ
AFPOL 1783 ⁽¹⁾	103,2	103,2	103,2	103,2	103,2	103,2	103,2
Budene 1280 ⁽²⁾	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Óxido de Zinco (ZnO)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Negro de Fumo N 234	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0
Resina Unilene A90 ⁽³⁾	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
6PPD ⁽⁴⁾	-	-	2,0	-	1,0	1,0	-
Lignina	-	-	-	2,0	-	1,0	1,0
TMQ ⁽⁵⁾	-	2,0	-	-	1,0	-	1,0
Enxofre	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
CBS ⁽⁶⁾	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
DPG ⁽⁷⁾	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Total	209,85	211,85	211,85	211,85	211,85	211,85	211,85

(1) Borracha Copolímero de Butadieno e Estireno estendida em 37,5 phr de óleo aromático tratado. Fabricante: Karbochem

(2) Polibutadieno alto cis . Fabricante: Goodyear

(3) Copolímero de estireno, indeno e homólogos.

(4) N-(1,3-Dimetilbutil)-N'-fenil-pfenilenodiamina.

(5) 2,2,4 trimetil, 1,2 dihidroquinolina polimerizado.

(6) N-cyclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida – 80% material ativo.

(7) N,N'-Difenilguanidina – 80% material ativo.

Métodos

A execução do trabalho ocorreu nas seguintes etapas: 1) preparação dos compostos elastoméricos em misturador interno tipo Haake Rheomix 3000p com rotores tangenciais (Banbury) na

temperatura e rotação iniciais de 50°C e 70 rpm, respectivamente, com aceleração posterior em misturador aberto tipo cilindro, MAC – COPÉ; 2) ensaios de Viscosidade Mooney com base na norma ASTM D1646-07 em Viscosímetro Mooney Alpha MV 2000 com medição em CML 1+4 (100 °C); 3) propriedades de cura com base na norma ASTM D 5286-12 em reômetro RPA 2000 na temperatura de 160 °C por 15 minutos; 4) vulcanização de corpos de prova na temperatura de 160 °C nos tempos de t90 + 2 minutos em prensa hidráulica FKL; 5) ensaio de dureza Shore A com base na norma ASTM D 2240-15 com tempo de leitura de 1 segundo em durômetro digital Bareiss; 6) ensaio de tração com base na norma ASTM D 412-15a com corpos de prova tipo C em Máquina Universal de Ensaio EMIC com velocidade de afastamento entre as garras de 500 mm/min; 7) Resistência à abrasão segundo a norma ISO DIN 4649:2010 – Método A; 8) Envelhecimento acelerado em tubo de acordo com norma ASTM D 865-11 em banho de silicone por 70 horas a 70 °C; 9) Resistência ao ozônio em ensaio estático de acordo com norma ASTM D 1149-16 Método B, com corpos de prova em tiras alongados em 20% sob exposição de 25 pphm (partes por cem milhões) de ozônio a 40 °C por 70 horas.

Resultados e Discussão

Na Tabela 2 são apresentados os resultados do ensaio de viscosidade Mooney. Os compostos elastoméricos com antidegradantes não apresentaram diferenças expressivas em comparação ao composto de referência (“BRANCO”).

Tabela 2. Viscosidade Mooney dos compostos

Composto	Viscosidade Mooney, CML 1+ 4 (100 °C)
BRANCO	64
TMQ	63
6PPD	62
LIG	64
TMQ + 6PPD	64
LIG + 6PPD	63
LIG + TMQ	66

Na Fig. 1 são mostradas as curvas reométricas dos compostos onde não foram verificadas diferenças significativas entre eles com o uso dos diferentes sistemas de proteção, indicando que os mesmos não afetaram as propriedades de cura na formulação estudada.

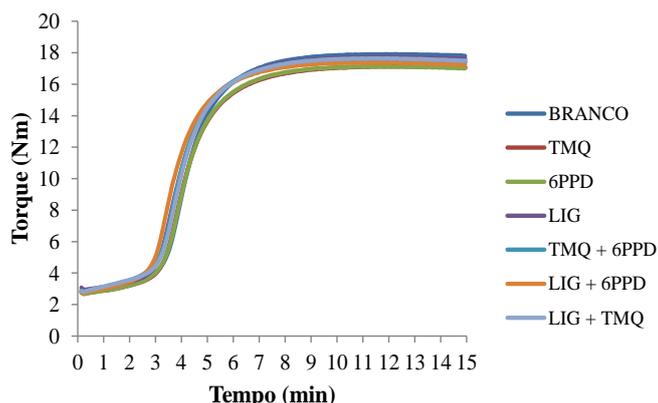


Figura 1. Curvas reométricas dos compostos

Na Fig. 2 são apresentados os gráficos de barras referentes aos ensaios mecânicos das amostras vulcanizadas. Avaliando-se os resultados encontrados, também não é verificada diferenças significativas nestas propriedades (dureza e tração) entre os diversos compostos, nem mesmo em relação ao “BRANCO”. Para o ensaio de desgaste por abrasão, os menores valores foram obtidos com as amostras “TMQ + 6PPD” e “TMQ”, no entanto, as diferenças encontradas não são relevantes para esta propriedade.

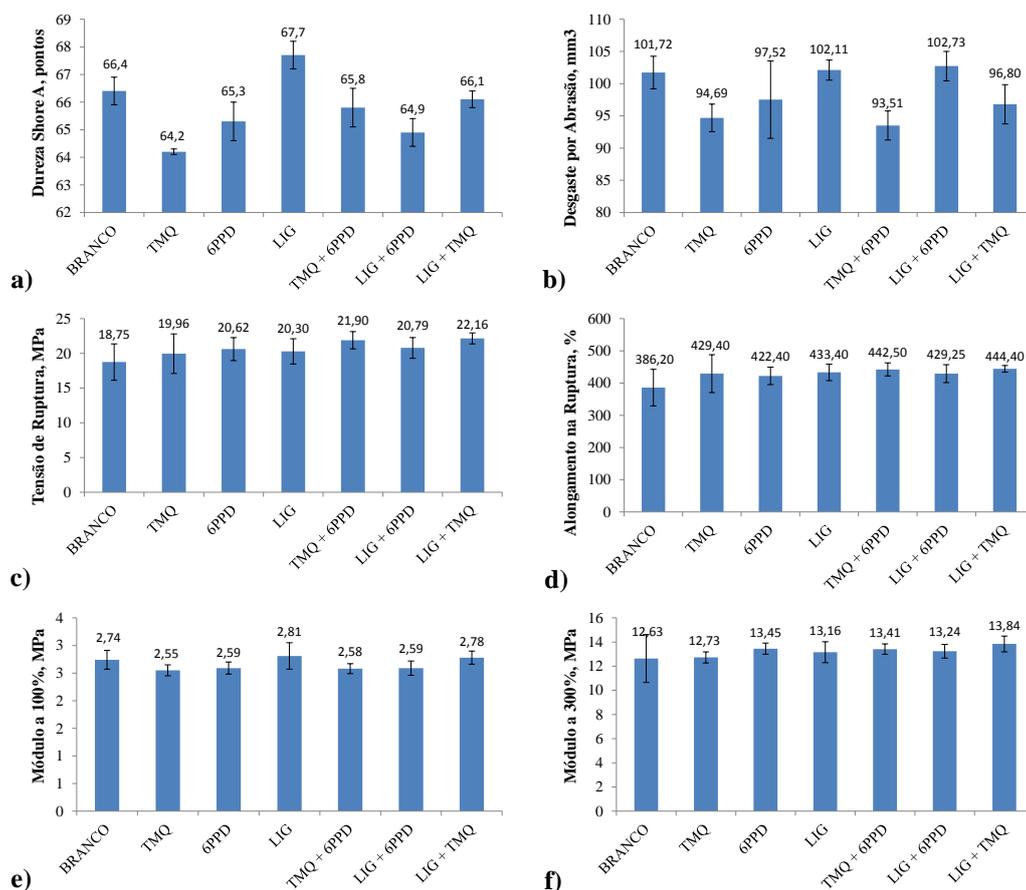


Figura 2. Propriedades mecânicas das amostras: a) Dureza Shore A; b) Desgaste por Abrasão; c) Tensão de ruptura; d) Alongamento na Ruptura; e) Módulo a 100 % e f) Módulo a 300 %

Na Fig. 3, são apresentadas as imagens das amostras após exposição ao ozônio onde é possível observar que a única amostra que não apresentou fendilhamento após o ensaio foi a de formulação contendo 2 phr de 6PPD como antidegradante. Apenas TMQ ou lignina Kraft em 2 phr como agentes protetivos não apresentaram proteção ao ozônio satisfatória, bem como a combinação destes com 6PPD nas concentrações utilizadas uma vez que para estes, fendilhamentos no sentido perpendicular ao estiramento podem ser observados sem uso de lupa de aumento nos corpos de prova vulcanizados (fenômeno primeiramente superficial) [4,6].

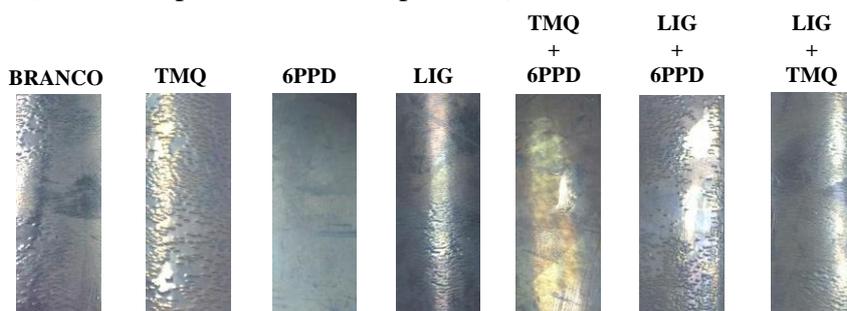


Figura 3. Imagens dos corpos de prova após 70 horas de exposição ao ozônio

As variações em propriedades mecânicas após o ensaio de envelhecimento termo-oxidativo em tubos são apresentadas na Tabela 3. Verifica-se que nos compostos onde foram utilizados os sistemas de proteção ocorreram menores variações nas propriedades avaliadas, indicando uma melhor estabilidade térmica destas amostras. Isso pode ser explicado pela atuação dos agentes de proteção diminuindo as reações de ciclização e reticulação que conduzem ao endurecimento da parte envelhecida dos elastômeros empregados na formulação [4]. Os resultados dos compostos

com lignina (“LIG”, “LIG + 6PPD” e “LIG + TMQ”) demonstram que efetivamente a lignina isolada ou em combinação com TMQ ou 6PPD atuou como agente de proteção, diminuindo a oxidação e degradação térmica dos compostos quando submetidos à temperatura elevada. Os resultados encontrados neste trabalho estão de acordo com os estudos de GREGOROVÁ *et al* que demonstraram que a lignina aumenta a atividade de estabilização do antidegradante comercial IPPD (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina). Isso também foi observado neste trabalho para o composto “LIG + 6PPD” em relação ao composto com apenas 6PPD para a variação no alongamento na ruptura.

Tabela 3. Variações das propriedades mecânicas com o envelhecimento

Composto	Variação da Dureza, pontos	Variação da Tensão de Ruptura, %	Variação do Alongamento na Ruptura, %
BRANCO	3,2	-29,60	-43,3
TMQ	5,1	1,30	-22,9
6PPD	3,3	3,10	-23,1
LIG	4,9	-0,99	-18,1
TMQ + 6PPD	4,0	-2,69	-14,4
LIG + 6PPD	5,0	8,61	-4,7
LIG + TMQ	4,3	-0,72	-13,7

Conclusões

Os antidegradantes avaliados influenciaram significativamente nos resultados dos compostos quando submetidos a ensaios de degradação térmica e oxidativa. Isso indica que efetivamente estes agentes de proteção, isoladamente ou agrupados, atuaram diminuindo o efeito da oxidação e deterioração térmica nos compostos vulcanizados.

A lignina Kraft de eucalipto apresentou isoladamente melhores propriedades antioxidantes que 6PPD e TMQ. Também, em combinação com 6PPD ou TMQ promoveu diminuição do efeito da oxidação e deterioração térmica dos compostos vulcanizados. No entanto, não foi observada sua efetividade como antiozonante tão pouco para o material TMQ.

Os diferentes sistemas de proteção avaliados na formulação típica para banda de rodagem de pneu não influenciaram significativamente nas propriedades originais (amostras não envelhecidas) avaliadas neste trabalho quando comparadas ao composto “BRANCO”, sem sistema de proteção.

Agradecimentos

A equipe deste projeto agradece a colaboração da Empresa Suzano quanto ao fornecimento de amostra e recursos para a execução da pesquisa bem como ISI Polímeros pela estrutura disponibilizada. Aos profissionais da Suzano, da UFRGS e do SENAI, agradecemos a colaboração.

Referências

1. M. A. Paoli. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. Ed.; Chemkeys. 2008, 2ª versão.
2. D. W. Chasar; R. W. Layer. *Basic Rubbers Compounding – The Vanderbilt Rubber Handbook*, R.T. Vanderbilt Company, Inc., 2010.
3. S. S. Choi. Migration of Antidegradants to the Surface in NR Vulcanizates: Influence of the Content of Carbon Black. *Bull. Korean Chem. Soc.* 1998, Vol.19, No.2.
4. N. M. Huntink, *Durability of Rubber Products*, Twente University Press, The Netherlands, 2003.
5. A. Gregorová; B. Kosiková; R. Moravcik. Stabilization effect of lignin in natural rubber. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, 229-233, 91.
6. J. Pérez et al. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *Int Microbiol*. 2002, 53-63, 5.
7. P. Frigerio, Thesis presented for the degree of Doctor Europaeus, University of Milano Bicocca, 2014.