

Ditiocarbimatos de zinco como aceleradores de vulcanização

Leandro de C. Alves^{1,2*} (PG), Mayura M. M. Rubinger² (PQ), Marcelo R. L. Oliveira² (PQ), Leila L. Y. Visconte³ (PQ)

¹Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP, (lcalves22@yahoo.com.br); ²Departamento de Química, UFV, Viçosa, MG; ³Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano-IMA, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

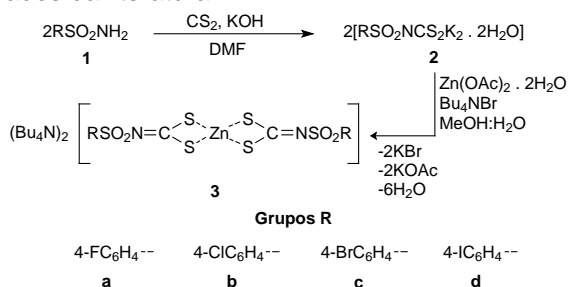
Palavras Chave: ditiocarbimatos, complexos de Zn(II), vulcanização, borracha natural.

Introdução

A vulcanização é o processo pelo qual a borracha reage com enxofre para formar uma rede tridimensional de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas.¹ Complexos metálicos com ditiocarbimatos (RR'N-CS₂)¹⁻ são amplamente estudados e possuem aplicações na indústria da borracha e de agroquímicos.² Já complexos contendo os ditiocarbimatos correlatos (RN=CS₂)²⁻ são pouco descritos na literatura. A atividade aceleradora em relação à vulcanização da borracha natural apresentada por ditiocarbimatos de Ni(II) foi recentemente reportada.³ Em trabalho anterior a síntese, caracterização e atividade antifúngica de complexos de Zn(II) com ditiocarbimatos derivados de sulfonamidas foi também reportada.⁴ Neste trabalho é feito um estudo sobre sua atividade aceleradora na vulcanização da borracha natural.

Resultados e Discussão

O **Esquema 1** apresenta as estruturas e a rota sintética utilizada para a preparação dos complexos de zinco com sulfonilditiocarbimatos. Sua caracterização foi feita por temperaturas de fusão, análises elementares e espectroscopia no infravermelho e de RMN, em comparação com dados da literatura.⁴



Esquema 1: Rota sintética utilizada.

Os compostos **3a-d** e os aceleradores comerciais bis(dimetilditiocarbimato) de zinco (ZDMC) e dissulfeto de tetrametiluram (TMTD) foram testados como aceleradores da vulcanização da borracha natural (NR). Foram feitos dois tipos de composições: sem (0 phr) ou com (20 phr) carga reforçadora de negro de fumo (**Tabela 1**). O reforço, indicado pelo aumento nos valores de M_L e M_H , é resultado do desenvolvimento de certo grau de interação entre a carga e a matriz elastomérica levando a uma restrição da mobilidade do componente polimérico, aumentando a viscosidade do vulcanizado.⁵

Tabela 1. Dados reométricos de vulcanização (0,57 mmol dos aceleradores/100 g de vulcanizado)

Acelerador	Carga (phr)	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	ΔM (dN.m)	ts_1 (min)	t_{90} (min)
3a	0	2,4	22,6	20,2	3,0	41,4
	20	3,2	31,9	28,7	1,8	28,8
3b	0	2,8	22,7	19,9	3,0	37,2
	20	4,2	33,2	29,0	1,8	28,8
3c	0	3,2	23,6	20,5	2,4	39,6
	20	4,5	33,3	28,8	1,8	28,8
3d	0	2,6	18,4	15,8	4,8	46,8
	20	3,3	27,2	24,0	2,4	34,8
ZDMC	0	2,7	18,3	15,6	1,2	7,2
	20	4,2	25,3	21,1	1,8	7,8
TMTD	0	2,5	17,2	14,7	3,6	10,8
	20	3,3	20,1	16,8	2,4	10,2

Carga = negro de fumo, M_L = torque mínimo, M_H = torque máximo, $\Delta M = M_H - M_L$ = variação no torque, ts_1 = tempo de pré-vulcanização (*scorch*), t_{90} = tempo ótimo de cura, phr = partes por cem partes de NR (*per hundred resin*)

Os valores de M_L para as composições com os complexos **3a-d** foram semelhantes àqueles obtidos para as composições com ZDMC (um ditiocarbimato) ou TMTD. Isso significa que a borracha natural vulcanizada com os aceleradores ditiocarbimatos possui processabilidade semelhante àquela promovida pelos aceleradores comerciais, superando-a em alguns casos. Os compostos **3a-d** proporcionaram maiores valores de M_H e ΔM , o que conferiu maior rigidez e eficiência na formação das ligações cruzadas dos vulcanizados. No entanto, o tempo de vulcanização t_{90} foi maior se comparado com os aceleradores comerciais. O parâmetro ts_1 , tempo de segurança do processo, é o tempo disponível para a moldagem do vulcanizado. Maior segurança foi obtida para a vulcanização na presença dos complexos **3a-d** se comparados ao acelerador ZDMC. Os valores de ts_1 para os vulcanizados na presença dos complexos e do TMTD foram semelhantes.

Conclusões

Os complexos (**3a-d**) mostraram-se ativos como aceleradores do processo de vulcanização da borracha natural. Estudos das propriedades da borracha vulcanizada com esses compostos serão realizados.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG (financiamento e bolsas).

¹Nieuwenhuizen, P. J.; Ehlers, A.; Haasnoot, J. G.; Janse, S. R.; Reedijk, J.; Baerends, E.-J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 163.

²Hogart, D. *Prog. Inorg. Chem.*, **2005**, *53*, 71.

³Cunha, L. M. G.; Rubinger, M. M. M.; Sabino, J. R.; Visconte, L. L. Y.; Oliveira, M. R. L. *Polyhedron*, **2010**, *29*, 2278.

⁴Alves, L. C.; Rubinger, M. M. M.; Lindemann, R. H.; Perpétuo, G. J.; Janczak, J.; Miranda, L. D. L.; Zambolim, L.; Oliveira, M. R. L. *J. Inorg. Biochem.*, **2009**, *103*, 1045.

⁵Frolich, J.; Niedermeier, W.; Luginland, H.-D. *Compos. Part A*, **2005**, *36*, 449.