

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEEVALE

JOSEANE ORTIZ BREITENBACH

EFEITO DA MONTMORILONITA NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS E
QUÍMICAS EM COMPOSTOS DE BORRACHA NITRÍLICA (NBR)

Novo Hamburgo, 2009.

JOSEANE ORTIZ BREITENBACH

EFEITO DA MONTMORILONITA NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS E
QUÍMICAS EM COMPOSTOS DE BORRACHA NITRÍLICA (NBR)

Centro Universitário Feevale
Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas
Curso de Engenharia Industrial Química
Trabalho de Conclusão de Curso

Professor orientador: Dr. Nei Sebastião Domingues Junior

Novo Hamburgo, junho de 2009.

FOLHA DE AVALIAÇÃO

Joseane Ortiz Breitenbach

Efeito da montmorilonita nas propriedades físico-mecânicas e químicas em compostos de borracha nitrílica (NBR)

Novo Hamburgo, junho de 2009.

Data da aprovação: 04 de junho de 2009.

Componentes da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nei Sebastião Domingues Junior
Orientador - Centro Universitário Feevale

Profa. Dra. Izabel Cristina Riegel
Centro Universitário Feevale

Profa. Dra. Cláudia Trindade
Centro Universitário Feevale

Ms. Jordão Qheller Junior
Centro Tecnológico de Polímeros - SENAI

AGRADECIMENTO

Aos meus professores Nei Sebastião Domingues Junior, Cláudia Trindade, Izabel Cristina Riegel e Cristina Dias Cordella pela ajuda neste trabalho e em muitos outros.

As empresas Weatherford, Softer Brasil, Senai-Cetepo e Sigma-Aldrich Brasil, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

A minha amiga Vanda Ribeiro que me apoiou e auxiliou em diversos momentos de minha graduação.

Aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado.

A minha mãe Maria Odete, que sempre foi meu exemplo e incentivo. O muito é pouco para dizer o quanto te amo.

A Deus.

RESUMO

Neste trabalho foram preparados compostos de borracha NBR com montmorilonita PGV da Nanocor em concentrações de 2,5 e 5,0%, dispersadas diretamente na borracha (antes das cargas) e dispersadas na etapa final da mistura (após cargas brancas e agentes de proteção), em ambas concentrações. Todas foram processadas em um cilindro duplo de laboratório. As amostras foram caracterizadas através de ensaios físico-mecânicos de determinação de dureza, densidade, deformação por compressão, resistência à continuação do rasgo, abrasão, tensão de ruptura, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura e reometria, ensaios químicos de resistência ao calor, e aos óleos ASTM n° 1 e IRM 903, microscopia ótica e análise termogravimétrica (TGA). Observou-se que com a adição da MMT houve um aumento na densidade, dureza e resistência à deformação por compressão, porém foi observada uma leve redução na resistência à abrasão. Nos ensaios de tração houve perdas nas propriedades originais de tensão e alongamento de ruptura, sendo de até 20 e 25%, respectivamente. Houve uma melhora na propriedade de continuação a rasgo. A adição da MMT não apresentou diferenças significativas nos testes reométricos, assim como nos ensaios químicos. Através das microscopias das amostras, fica evidenciado a má dispersão da MMT na matriz polimérica, o que justifica a diminuição das propriedades originais de tensão e alongamento de ruptura. A adição da MMT não alterou as propriedades térmicas da mistura.

Palavras-chave: Borracha Nitrílica, Montmorilonita, nanocompósitos.

ABSTRACT

In this work NBR compounds were prepared with montmorillonite PGV (from Nanocor) in concentrations of 2,5 and 5,0%, both mixed directly in the rubber (before the addition of others fillers) and added in the final stage of the mixture (after the white filler and antioxidant). The mixtures were processed in a laboratory two-roll mill. The samples were then submitted to physical properties characterization of hardness, density, compression set, tear strength, abrasion, tensile strength, elastic modulus, elongation at break and rheological properties. Heat ageing and chemical resistance to oils ASTM n° 1 and IRM 903, optical microscopy and TGA were also performed. It was observed an increase in the density, hardness and compression set with the addition of MMT, however it was observed a slight reduction in abrasion resistance. Tension and elongation at break were reduced by 20 and 25%, respectively, while tear properties showed an improvement. The addition of the MMT did not show significant differences in the rheological properties, as well as in the aging performance and chemical resistance. The optical micrographs showed poor dispersion of MMT in the polymer matrix, probably responsible for the reduction observed in some mechanical properties. The addition of the MMT did not change the thermal properties for the tested formulations.

Key-Words: Nitrile rubber, Montmorillonite, nanocomposites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura da borracha NBR.....	20
Figura 2: Comparação das características de vulcanização (curvas reométricas) com diferentes aceleradores.....	29
Figura 3: Subdivisão, incorporação, dispersão e homogeneização.....	31
Figura 4: Ordem da adição típica dos ingredientes da mistura.....	32
Figura 5: Esquema de um cilindro com guias laterais.....	33
Figura 6: Representação de uma banda.....	33
Figura 7: Esquema de um Banbury.....	34
Figura 8: Representação de uma extrusora.....	36
Figura 9: Esquema de representação de barreira a gás obtida através de nanocompósitos.....	38
Figura 10: Diferentes estruturas das nanocargas.....	39
Figura 11: Representação da estrutura de filossilicatos.....	40
Figura 12: Estruturas obtidas pela argila em uma matriz polimérica.....	40
Figura 13: Tração x alongamento.....	44
Figura 14: Ilustração de um corpo-de-prova tipo gravata.....	44
Figura 15: Fotos de um corpo-de-prova DIN S3A sendo tracionado na máquina Universal...	45
Figura 16: Esquematização de um corpo-de-prova ASTM tipo T.....	47
Figura 17: Formatos de vazadores segundo a norma ASTM D 624: (a) ASTM tipo B, (b) ASTM tipo C e (c) ASTM tipo T.....	48
Figura 18: Corpo de prova DIN 53507 do tipo A e B ou ASTM D 624 tipo T.....	48
Figura 19: Dimensões do penetrador do durômetro Shore A.....	49
Figura 20: Representação de um abrasímetro.....	51
Figura 21: Gráfico de Torque x Tempo.....	53
Figura 22: Propriedades físicas originais das amostras.....	60
Figura 23: Curvas reométricas das amostras.....	60
Figura 24: Propriedades reométricas das amostras.....	61
Figura 25: Variações das propriedades físicas após teste de resistência ao calor.....	62
Figura 26: Variações das propriedades físicas após teste de imersão no óleo ASTM n° 1.....	63
Figura 27: Variações das propriedades físicas após teste de imersão no óleo IRM 903.....	64
Figura 28: Microscopias das amostras.....	66
Figura 29: Curvas termogravimétricas das amostras.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Polaridade e grau de saturação de algumas borrachas.....	17
Tabela 2: Principais propriedades de alguns elastômeros.....	18
Tabela 3: Resistência ao calor e ao óleo.....	19
Tabela 4: Variação de algumas propriedades da NBR em função do aumento do teor de ACN na NBR.....	20
Tabela 5: Formulação padrão para avaliação de SBR – ASTM D 3185-99.....	22
Tabela 6: Famílias, Abreviaturas e Nomes Técnicos de alguns plastificantes.....	25
Tabela 7: Alguns sistemas de vulcanização para a borracha de NBR.....	27
Tabela 8: Composição das amostras.....	42
Tabela 9: Dimensões dos vazadores dos corpos-de-prova.....	45
Tabela 10: Especificações e propriedades típicas dos óleos padrões ASTM e IRM.....	56
Tabela 11: Propriedades físicas das amostras.....	60
Tabela 12: Propriedades reométricas das amostras.....	61
Tabela 13: Propriedades de resistência ao calor das amostras.....	62
Tabela 14: Propriedades de resistência ao óleo ASTM n° 1 das amostras.....	63
Tabela 15: Propriedades de resistência ao óleo IRM 903 das amostras.....	64
Tabela 16: Dados obtidos nos termogramas.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS

ACM: Copolímero de acrilato de etila ou outro acrilato e pequena quantidade de um monômero que facilita a vulcanização;

ACN: Acrilonitrila;

ANM: Borracha acrílica;

ASTM: American Society for Testing and Materials;

AU: Borrachas de poliéster uretano;

BR: Borrachas de butadieno;

CBS: N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida;

CM: Polietileno clorado;

CO: Epicloridrina;

CR: Borrachas de cloropreno;

CSM: Polietileno clorossulfonado;

DIN: Deutsches Institut für Normung (German Institute for Standardization);

DPC: Deformação por compressão;

DPG: Difenilguanidina;

DTDM: Ditiomorfolina;

EAM: Copolímero de etileno e vinil acetato;

ECO: Epicloridrina;

EPDM: Copoli (etileno-propileno-dieno);

EPM: Copolímeros de etileno e propileno;

EU: Borrachas de polieter uretano;

FPM: Borrachas com flúor, grupos de fluoralquilo ou fluoralcoxi na cadeia principal do polímero (também FKM);

FVMQ: Borracha fluorossilicone;

HNBR: Borrachas de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado;

IIR: Borrachas de isobutileno-isopreno;

IR: Borracha de isopreno (sintética);

IRM: Industry Reference Materials;

MBT: Mercaptobenzotiazol;

MBTS: Dissulfeto de benzotiazila;

MMT: Montmorilonita;

MQ: Borracha de silicone;
NBR: Borracha de acrilonitrilo-butadieno;
NR: Borracha de isopreno (borracha natural);
OTOS: N-oxidietilenoditiocarbamil-N-oxidietileno sulfenamida;
phr: Partes por cem de borracha;
PMQ: Borracha de silicone;
PVC: Cloreto de polivinila;
SBR: Borrachas de butadieno-estireno;
SPM: Scanning probe microscopes;
STM: Scanning tunneling microscope;
TETD: Dissulfeto de tetraetil do tiuran;
Tg: Transição vítrea;
TGA: Análise termogravimétrica;
TMTD: Dissulfeto de tetrametiltiurã;
TMTM: Monossulfeto de tetrametil tiuran;
VMQ: Borracha de silicone;

SUMÁRIO

AGRADECIMENTO.....	4
RESUMO.....	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE ABREVIATURAS.....	9
INTRODUÇÃO.....	13
1 INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	15
1.1 Conceitos básicos sobre polímeros.....	15
1.1.1 Elastômeros	16
1.1.1.1 Classificação das borrachas.....	17
1.1.2 NBR.....	19
1.1.2.1 Propriedades da NBR.....	20
1.2 Formulações de compostos de borracha.....	21
1.2.1 Estrutura de uma fórmula.....	22
1.2.2 Ingredientes de formulação.....	23
1.2.2.1 Cargas.....	23
1.2.2.2 Plastificantes.....	23
1.2.2.3 Agentes de proteção.....	25
1.2.2.4 Auxiliares de processo.....	26
1.2.2.5 Agentes de cura.....	26
1.2.2.6 Aceleradores.....	28
1.2.2.7 Ativadores.....	29
1.2.2.8 Retardadores.....	29
1.2.3 Processo de produção da borracha	30
1.2.3.1 Pesagem.....	30
1.2.3.2 Mistura.....	30
1.2.3.2.1 Cilindro.....	32
1.2.3.2.2 Banbury.....	34
1.2.3.3 Acabamento (extrusora).....	35
1.2.3.4 Vulcanização.....	36

1.3 Nanotecnologia.....	37
1.3.1 Nanocargas.....	38
1.3.1.1 Nanocargas de argila Montmorilonita.....	39
2 METODOLOGIA	42
2.1 Preparação dos materiais.....	42
2.2 Propriedades físico-mecânicas.....	44
2.2.1 Resistência a tração.....	44
2.2.1.1 Módulo de elasticidade	46
2.2.1.2 Tensão de ruptura.....	46
2.2.1.3 Alongamento na ruptura.....	47
2.2.2 Resistência ao rasgo.....	47
2.2.3 Dureza shore A.....	49
2.2.4 Densidade absoluta.....	50
2.2.5 Abrasão.....	50
2.2.6 Deformação permanente à compressão.....	52
2.2.7 Reometria.....	53
2.3 Resistência química.....	54
2.3.1 Resistência ao calor (envelhecimento).....	54
2.3.2 Resistência aos óleos ASTM n° 1 e IRM 903.....	55
2.4 Análise por microscopia.....	58
2.5 Análise termogravimétrica (TGA).....	58
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
3.1 Propriedades originais das amostras.....	59
3.2 Propriedades reométricas.....	60
3.3 Propriedades de resistência ao calor.....	61
3.4 Propriedades de resistência ao óleo ASTM n° 1.....	62
3.5 Propriedades de resistência ao óleo IRM 903.....	63
3.6 Microscopia das amostras.....	64
3.7 Curvas termogravimétricas.....	66
4 CONCLUSÃO.....	69
5 SUGESTÃO PARA CONTINUAÇÃO DO ESTUDO.....	71
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

INTRODUÇÃO

Os polímeros possuem ampla utilização hoje em dia, podendo ser utilizados nas mais diferentes áreas. Porém existem algumas limitações, que impedem que muitos materiais poliméricos sejam utilizados em aplicações com condições extremas como, temperaturas elevadas ou baixas, elevadas tensões ou abrasão, etc.

Com a evolução da nanotecnologia nos últimos anos, surgiu a possibilidade da elaboração de polímeros com novas características e propriedades, podendo vir a atender parte das necessidades existentes hoje no mercado.

A borracha nitrílica (NBR) é um copolímero constituído de unidades de acrilonitrila e butadieno e possui elevada resistência a óleos, graxas e solventes apolares. O teor de acrilonitrila pode variar de 18 a 50% em peso, sendo esta concentração de relevante influência no processamento e nas propriedades químicas e físico-mecânicas finais do composto. Compostos a base deste elastômero são utilizados em aplicações do tipo membranas, selos, tubos, interior de estatores de fluidos, mangueiras, etc.

Montmorilonita é uma argila que pertence ao grupo dos filossilicatos. Após tratamento organofílico, que aumenta sua compatibilidade com materiais poliméricos, pode ser utilizada como nanocarga do tipo lamelar. Caso atinja-se um alto grau de dispersão ou esfoliação na matriz polimérica, esta argila forma nanocompósitos, aumentando as propriedades físico-mecânicas e químicas do composto.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da adição de nanopartículas de montmorilonita nas propriedades físico-mecânicas e químicas de um composto de borracha nitrílica.

Foram preparadas amostras de borracha nitrílica com concentrações de 2,5 e 5,0% de montmorilonita, com alteração na ordem de adição dos ingredientes. A caracterização das amostras produzidas foi realizada através de ensaios físico-mecânicos, químicos, térmico (TGA) e microscópico.

1 INTRODUÇÃO TEÓRICA

Os polímeros são classes de materiais que, como os metais, as madeiras ou o vidro são imprescindíveis à tecnologia moderna, mas estes só passaram a ter uma utilização ampla depois da descoberta da vulcanização da borracha, por Charles Goodyear em 1839. A vulcanização, feita principalmente com enxofre, confere à borracha as características de elasticidade, não pegajosidade e durabilidade. O primeiro polímero sintético foi produzido por Leo Baekeland em 1912, obtido pela reação entre fenol e formaldeído. Essa reação produzia um produto sólido (resina fenólica), hoje conhecido por baquelite, termo derivado do nome de seu inventor.

Somente em 1920, Staundinger, cientista alemão, propôs a teoria da macromolécula. Essa era uma nova classe de materiais, representada por compostos formados por moléculas de grande tamanho.¹

1.1 Conceitos básicos sobre polímeros

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade que se repete). Sendo assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição denominadas meros, ligados por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, molécula com uma unidade de repetição. Dependendo do tipo de monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, pode-se dividir os polímeros em três grandes classes: **Plásticos, Borrachas e Fibras.**

- **Plásticos:** material polimérico de alta massa molecular. Segundo a norma ASTM D 883-00, o plástico é definido como um material que contém como ingrediente essencial uma

ou mais substâncias poliméricas orgânicas de grande massa molecular. É sólido em estado acabado e, em algum estágio de sua manufatura ou processamento, pode ser conformado por escoamento.²

- **Borrachas:** Um elastômero natural ou sintético. O termo elastômero tem a mesma aceção do nome borracha e aplica-se tanto às matérias-primas como aos artefatos com ela produzidos.

Segundo a norma ASTM D1566-00, a borracha é definida como um material capaz de recuperar-se de grandes deformações rápida e energeticamente; pode ser ou já está modificado em um estado em que é essencialmente insolúvel (mas pode inchar) em solventes, como o benzeno e o metil etil cetona.²

- **Fibras:** Corpo que tem elevada razão entre o comprimento e as dimensões laterais, composto de macromoléculas lineares orientadas longitudinalmente.^{1,2,3}

1.1.1 Elastômeros

A propriedade predominante dos elastômeros é o comportamento elástico após deformação em compressão ou tração. Um elastômero pode esticar no mínimo até dez vezes o seu comprimento inicial, e após remoção da tensão aplicada, voltar à sua forma e comprimento originais.

As propriedades de um elastômero dependem do tipo de elastômero escolhido, da formulação e do processo de produção deste.

As borrachas, matéria-prima, podem ser transformadas em elastômeros pela formação de um composto (formulação) e sua posterior vulcanização.

A norma DIN 53501 define os termos borracha (matéria-prima), elastômero e vulcanização de acordo com o produto final da seguinte forma:²

- **Borracha (matéria-prima)** - as borrachas são polímeros não reticulados, mas reticuláveis (vulcanizáveis). A temperaturas elevadas e/ou sob a influência de forças de deformação mostram um fluxo viscoso que as torna capazes, sob condições adequadas, de sofrer processos de modelação. Esta é o material de partida para a manufatura de elastômeros.

- **Elastômeros** - são materiais poliméricos reticulados. São compostos quebradiços, tipo vidro a baixas temperaturas (abaixo da sua Tg) e não são sujeitos a fluxo viscoso a altas temperaturas. Em temperatura ambiente, eles comportam-se de maneira elástica.

- **Vulcanização** - a vulcanização é um processo de reticulação que confere à borracha uma mudança de estado, que a torna um material elástico com melhores propriedades.⁴

1.1.1.1 Classificação das borrachas

As borrachas podem ser classificadas em grupos conforme a norma DIN/ISO 1629. A Tabela 1 apresenta a polaridade e grau de saturação de algumas destas.⁴

Tabela 1: Polaridade e grau de saturação de algumas borrachas⁴

ABREVIACÃO	DEFINIÇÃO	POLARIDADE	GRAU DE SATURAÇÃO
ABR	Borrachas de acrilato butadieno		
BR	Borrachas de butadieno	Não polar	Insaturada
CR	Borrachas de cloropreno	Polar	Insaturada
IIR	Borrachas de isobutileno-isopreno	Não polar	Fracamente saturada
IR	Borrachas de isopreno (sintéticas)	Não polar	Insaturada
NBR	Borrachas de acrilonitrilo-butadieno	Polar	Insaturada
HNBR	Borrachas de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado		
NCR	Borrachas de acrilonitrilo-cloropreno		
NIR	Borrachas de acrilonitrilo-isopreno		
NR	Borracha de isopreno (borracha natural)	Não polar	Insaturada
SBR	Borrachas de butadieno-estireno	Não polar	Insaturada
ACM	Copolímero de acrilato de etil ou outros acrilatos com uma pequena quantidade de um monómero que facilita a vulcanização	Polar	Saturado

EPDM	Terpolímeros de etileno, propileno e um dieno com a porção insaturada residual do dieno na cadeia lateral	Não polar	Saturado
EPM	Copolímeros de etileno e propileno	Não polar	Saturado
EVM	Copolímeros de etileno e acetato de vinil		
FPM	Borrachas com flúor, grupos de fluoralquilo ou fluoralcoxi na cadeia principal do polímero (também FKM)	Polar	Saturado
AU	Borrachas de poliéster uretano	Polar	Saturado
EU	Borrachas de polieter uretano	Polar	Saturado

A Tabela 2 apresenta algumas das principais propriedades dos elastômeros.

Tabela 2: Principais propriedades de alguns elastômeros²

ELASTÔMEROS											
Designação	NR	SBR	BR	IIR	EPDM	CR	NBR	CSM	AU	MQ	FKM
densidade específica, g/cm ³	0,93	0,94	0,91	0,92	0,86	1,23	1,00	1,12 - 1,28	1,05	1,10 - 1,60	1,86
resistência à abrasão	B/E	E	S	B	B	B	E	B - E	S	F	B
resistência ao rasgamento	E	B	B	B	B	E	B	B	E	F	F
envelhecimento térmico a 100°C	F	F	F	B	E	B	B	E	F	S	S
faixa temp. de trabalho máx, °C	90	110	90	150	150	125	125	150	80	225	250
impermeabilidade a gases	B	B	B	S	B	B	B	E	*	R	E
temperatura transição vítrea, °C	-70	-50	-110	-70	-60	-45	-40	-25	-80 -90	-70 -120	-35
resistência a intempérie	F	F	F	E	E	E	F	E	B	S	S
resistência ao ozônio	F	F	F	B	E	B	F	E	E	S	S
resistência a ácidos diluídos	B	B	B	E	S	E	B	E	R	F	E
resistência a álcalis diluídos	B	B	B	E	S	E	B	E	F	R	R/B
resistência a hidrocarbonetos alifáticos	R	R	R	R	R	B	E	F	E	B	E
resistência a hidrocarbonetos aromáticos	R	R	R	R	R	R	B	F	R	B	E
S = Superior E = Excelente B = Boa R = Ruim F = Fraco *Casos especiais											

A escolha da borracha (matéria-prima) e de sua formulação é determinada pelo tipo de aplicação. Uma importante característica (propriedade) da borracha para uma escolha adequada, é a temperatura e a resistência a óleo (Tabela 3).

Tabela 3: Resistência ao calor e ao óleo⁴

	BORRACHAS APLICÁVEIS (SÍMBOLOS)	TEMPERATURA MÁXIMA DE UTILIZAÇÃO (°C)
Não resistente a óleo	NR	80
	IR	80
	SBR	90
	BR	80
	IIR	130
	EPM	110
	EPDM	120
Elevada resistência a óleo	NBR	115
	HNBR	150
	AU	80
	EU	90
	CO	125
	ECO	125
Moderada resistência a óleo	CR	100
	CSM	125
	CM	125
Muito elevada resistência ao calor e a baixa temperatura	MQ	200
	PMQ	200
	VMQ	200
	FVMQ	200
Elevada resistência ao calor e a óleo a alta temperatura	ACN	160
	ANM	160
	EAM	160
	FPM	230

1.1.2 NBR

A borracha nitrílica (NBR) é um copolímero constituído de unidades de acrilonitrila e butadieno, onde o teor de acrilonitrila pode variar de 18 a 50 % em peso. O teor de acrilonitrila tem relevante influência no processamento e nas propriedades químicas e físico-mecânicas dos compostos nitrílicos.^{2,5}

Na Figura 1 está representada a estrutura molecular da borracha NBR.

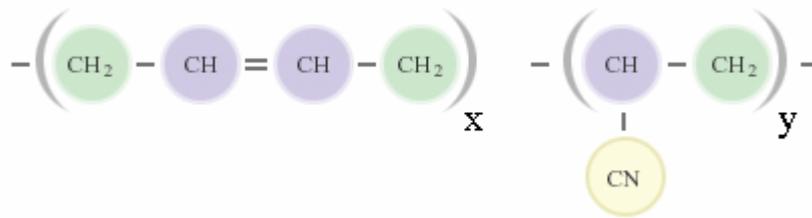


Figura 1: Representação esquemática da estrutura da borracha NBR.⁶

A principal característica da NBR é a resistência aos óleos, graxas, combustíveis e solventes apolares. Possui boa resistência a ácidos e álcalis diluídos, excelente resistência a hidrocarbonetos alifáticos e boa resistência a hidrocarbonetos aromáticos.^{2,5}

1.1.2.1 Propriedades da NBR

A resistência ao óleo é a propriedade mais importante da borracha nitrílica. As propriedades da NBR dependem do teor de ACN (acrilonitrila) e do tipo de plastificante utilizado. Uma maior resistência ao óleo e ao combustível significa um menor inchamento do composto de NBR nestes produtos, quando comparado a outros tipos de elastômeros existentes.

Enfocando o inchamento desta, pode se dizer que quanto maior o conteúdo aromático do óleo ou do combustível, em contato com a NBR vulcanizada, maior será o inchamento (variação de volume) por ela sofrido, mas ainda será inferior a sofrida por outros compostos elastoméricos com pouca resistência a estes produtos.⁴

A Tabela 4 mostra a variação de algumas propriedades da NBR em função do aumento do teor em ACN na borracha nitrílica.

Tabela 4: Variação de algumas propriedades da NBR em função do aumento (↑) do teor de ACN na NBR⁴

Propriedade	Variação da propriedade
Resistência ao óleo *	↑
Resistência ao fuel **	↑
Impermeabilidade ao gás	↑
Resistência ao calor	↑
Resistência à benzina	↑
Flexibilidade a baixa temperatura	↓
Temperatura de transição vítrea, Tg	↑ de -35°C para 0°C para uma variação de ACN de 18 para 45%

Dureza	↑
Tensão de ruptura	↑
Resistência à abrasão	↑
Elasticidade	↓
Resiliência	↓
Resistência à deformação por compressão	↓
Compatibilidade com plastificantes	↓
Solubilidade em solventes não polares	↓
Compatibilidade com plásticos polares (como o PVC)	↑
Facilidade de extrusão	↑

* inclui os óleos ASTM nº1 e ASTM nº3

** inclui o fuel B e o fuel C.

1.2 Formulações de compostos de borracha

Aditivos são materiais adicionados como componentes auxiliares das borrachas na produção de um elastômero. A inclusão de aditivos nas formulações ou composições de borrachas visa uma ou mais aplicações específicas como, por exemplo, baixar o custo, modificar e/ou melhorar diversas propriedades, facilitar o processamento, etc.

Os aditivos podem ser líquidos, sólidos ou borrachosos, orgânicos ou inorgânicos e são geralmente adicionados ao polímero em pequenas quantidades, com as mais diversas finalidades.

Os principais aditivos das borrachas são:

- ✓ cargas,
- ✓ plastificantes,
- ✓ lubrificantes,
- ✓ pigmentos,
- ✓ agentes de proteção,
- ✓ agentes de cura,
- ✓ retardantes de chama,
- ✓ espumantes, etc.

Os tipos e quantidades dos aditivos adicionados dependem do polímero em si, do processo de transformação a ser utilizado e da aplicação a que se destina o produto. Algumas vezes é necessário aperfeiçoar as propriedades do composto, pois a adição de um certo aditivo, para se atingir um determinado objetivo, pode alterar de forma negativa outra ou outras propriedades do polímero. Porém, alguns aditivos têm efeitos positivos sobre vários aspectos, um exemplo é o negro de fumo (*carbon black*), muito utilizado em borrachas, que aumenta a resistência à tração, módulo elástico, confere coloração preta e atua também como estabilizante da radiação ultra-violeta.

Basicamente há duas razões para a introdução de aditivos no composto:

- alterar as propriedades finais do material, tornando-o mais rígido, por exemplo, ou mais flexível, ou até mesmo mais barato;
- ou, conferir estabilidade durante o serviço e/ou durante o processamento.^{7,8}

1.2.1 Estrutura de uma fórmula

Em uma fórmula de composto de borracha, a quantidade de cada ingrediente é expressa em phr (partes por cem de borracha – *parts for hundred of rubber*), e a ordenação recomendada dos ingredientes na formulação é a mesma daquela utilizada no processo de elaboração da mistura. Assim como o exemplo mostrado na Tabela 5, a borracha é o primeiro ingrediente na quantidade de 100 phr, os demais são quantificados, também, em phr em relação a estes 100 phr de borracha.²

Tabela 5: Formulação padrão para avaliação de SBR – ASTM D 3185-99²

Ingrediente	phr
Borracha SBR	100,00
Óxido de zinco	3,00
Enxofre	1,75
Ácido esteárico	1,00
Negro-de-fumo	50,00
Acelerador	1,00
Total	156,75

1.2.2 Ingredientes de formulação

1.2.2.1 Cargas

Cargas são ingredientes usados para reforçar as propriedades físicas, fornecer certas características de processamento ou reduzir o custo. Uma carga reforçante aumenta a dureza, a tensão de ruptura, o módulo e a resistência ao rasgo e ao desgaste de um composto.

Incluem-se como cargas reforçantes a maior parte dos negros-de-fumo e as sílicas.

As cargas de reforço podem ser classificadas em dois grupos, conforme a cor:

- Cargas pretas: representadas pelos negros-de-fumo, são classificadas conforme o processo de obtenção (de canal, decomposição térmica ou de fornalha), pelo tamanho da partícula (o grau de reforço aumenta com o decréscimo do tamanho da partícula) e estrutura.

- Cargas claras: todas aquelas que não sejam negro-de-fumo. As que se destacam sob o ponto de vista técnico são as sílicas com tamanho de partícula da mesma ordem de grandeza dos negros-de-fumo reforçantes, ou seja, em torno de 25 nm.

As principais cargas inertes ou de enchimento, que têm como função baratear o produto e conferir boas características de processamento, são: caulim, carbonato de cálcio, barita e talco.^{2,7}

1.2.2.2 Plastificantes

Adicionam-se plastificantes nos compostos de borracha para se obter basicamente três efeitos desejados, que são:

- Auxiliar de processamento;
- Extendedores (para reduzir custo);
- Propriedades especiais do composto cru ou vulcanizado.

Como auxiliar de processamento há redução da viscosidade do composto melhorando a dispersibilidade e incorporação das cargas durante a mistura e melhora no processamento de extrusão, calandragem e injeção.

Como extenedores há redução de custo (permite a adição de uma maior quantidade de cargas).

Nas propriedades ele pode conferir resistência à flexão em baixas temperaturas, diminuir a deformação à compressão, melhorar a dureza e reduzir a flamabilidade.

Alguns critérios de escolha do plastificante:

- Compatibilidade entre o polímero e o plastificante (é aconselhável a escolha de plastificantes com polaridade similar a do polímero);

- Não interferência no sistema de cura;

- Resistência a extração por solventes, óleos, graxas (alguns tipos de plastificantes sintéticos, como os poliméricos, ou ainda, polímeros de muito baixo peso molecular e da mesma família química do elastômero usado no composto, oferecem vantagens de escolha);

- Baixa volatilidade a altas temperaturas;

- Resistência à descoloração e manchamento (alguns, principalmente os aromáticos, poderão manchar o artefato);

- Segurança de manuseio e toxicidade no artefato final (alguns podem ter contato com produtos alimentícios ou com o corpo humano, cuidados principalmente com os peptizantes).^{9,10}

São normalmente usados três tipos de plastificantes: ésteres orgânicos para obter a melhor flexibilidade à baixa temperatura, derivados de “*coal tar*” tais como resina de cumarona para manter a tensão de ruptura e melhorar a adesividade, e ésteres poliméricos quando é necessária resistência à alta temperatura. Este último tipo referido tem baixa volatilidade e é difícil de extrair.⁴

Na Tabela 6 pode se conferir os nomes técnicos de alguns plastificantes.

Tabela 6: Famílias, Abreviaturas e Nomes Técnicos de alguns plastificantes¹⁰

Família Origem	Abreviaturas Técnicas	Nome Técnico
Adipatos	DBEA	Dibutoxietil Adipato
	DBEEA	Dibutoxiétoxiétil Adipato
	DOA	Diocetil Adipato
	DIDA	Diisodécil Adipato
	DINA	Diisononil Adipato
Epoxis	ESO	Óleo de soja epoxidado
	G60	Óleo de soja epoxidado
	G62	Óleo de soja epoxidado
	IOES	Isooctil Epoxi Estearato
Fosfatos	IDdPF	Isodécil Difenil Fosfato
	TrAF	Triálil Fosfato
Ftalatos	BBP	Butilbenzil Ftalato
	DBP	Dibutil Ftalato
	DIDP	Diisodécil Ftalato
	DOP	Diocetil Ftalato
	DUP	Diundécil Ftalato
	DTDP	Ditridecíl Ftalato
Poliméricos	25P	Polimérico Sebaçato Viscos. 200.000 CPS
	300P	Polimérico Viscosidade 3.300 CPS
	330P	Polimérico Viscosidade 5.800 CPS
	7046P	Polimérico Gluterato Viscos. 12.000 CPS
	7092P	Polimérico Gluterato Viscos. 24.000 CPS
Trimelitados	TIDTM	Triisodécil Trimelitato
	TOTM	Triocetil Trimelitato
	TIOTM	Triisooctil Trimelitato
Sebaçatos	DOS	Diocetil Sebaçato
Glutaratos	DBEEG	Di Dibutoxietil Gluterato
	DBEG	Butoxiétoxiétil Gluterato

1.2.2.3 Agentes de proteção

Os agentes de proteção têm por finalidade eliminar ou diminuir os efeitos dos agentes catalisadores do envelhecimento (ou degradação), prolongando a durabilidade do artefato.

Os principais agentes agressores são o O₂, O₃, luz e calor, provocando rupturas e alterações químicas nas cadeias poliméricas, principalmente nas insaturações.

Tais agentes classificam-se em:

- Físicos: Aqueles que têm a propriedade de migrar para a superfície, formando uma barreira física que protege o polímero da ação do oxigênio e do ozônio.

- Químicos: são os agentes de proteção que reagem com o agente agressor, impedindo a ação deste sobre o polímero.²

1.2.2.4 Auxiliares de processo

São ingredientes adicionados para facilitar as operações de processamento, tais como a mistura, calandragem, extrusão e moldagem. Estes se diferenciam dos plastificantes em termos de quantidades utilizadas na formulação, normalmente em quantidades mais baixas para não modificar significativamente as propriedades físicas do composto.²

1.2.2.5 Agentes de cura

Agentes de cura (ou vulcanização) são aqueles que promovem ligações cruzadas entre varias macromoléculas do elastômero. O material elastomérico tem suas propriedades modificadas e melhoradas, destacando-se a resistência a solventes, a temperatura e suas propriedades mecânicas.

Quando vulcanizado o elastômero passa de plástico para elástico e de solúvel para insolúvel.

De uma forma geral os agentes de cura podem ser de 3 grupos:

- Enxofre: é o agente de cura mais comum, utilizado em elastômeros que possuem cadeias insaturadas. Normalmente se utiliza este na sua forma rômica (solúvel), por ser mais barato.

- Doadores de enxofre: algumas substâncias químicas decompõem-se a determinadas temperaturas liberando quantidades apreciáveis de enxofre. Essas substâncias são aceleradores de vulcanização. Estas podem reduzir ao mínimo, ou até eliminar, o enxofre elementar, pois o enxofre liberado promove a reticulação do elastômero. A vantagem na utilização destas substâncias é a melhora a resistência ao envelhecimento, pois há formação preferencial de ligações mono e dissulfídicas, que são mais estáveis termicamente que as polissulfídicas, formadas no sistema convencional de vulcanização.

- Agentes não-sulfurosos: este grupo é constituído por óxidos metálicos como o óxido de zinco e de chumbo (litargírio) que são empregados na vulcanização do policloropreno, borrachas nitrílicas carboxiladas, polietileno clorossulfonado, etc, e por peróxidos orgânicos que são utilizados para os elastômeros que não possuem insaturações nem grupos funcionais reativos, como as borrachas de silicone e o poli(etileno-propileno).²

A Tabela 7 apresenta alguns exemplos de sistemas de vulcanização para a borracha de NBR.

Tabela 7: Alguns sistemas de vulcanização para a borracha de NBR⁴

Sistemas de vulcanização (phr)	Características
Enxofre = 1,5 MBTS = 1,5	Para uso geral. Baixo custo e vulcanização lenta
Enxofre = 0,3 TMTD = 3,0	Vulcanização rápida. Boa resistência à deformação por compressão.
Enxofre = 0,5 TETD = 1,0 TMTD = 1,0 CBS = 1,0	Vulcanização rápida. Boa resistência à deformação por compressão.
DTDM = 1,0 OTOS = 2,0 TMTM = 1,5	Sistema eficiente (EV). Excelente envelhecimento ao calor
Peróxido de dicumilo (40%) = 4,0	Sistema baseado em peróxido de uso geral. Boa resistência à deformação por compressão
Enxofre = 1,5 a 2,0 CBS = 1,5 a 2,5	Boa resistência à deformação por compressão e elevada resiliência
Enxofre = 1,0 TMTM = 0,6	Sistema semi-eficiente (SEV)
Enxofre = 0,15 a 0,30 MBTS ou CBS = de 0,0 a 2,0 TMTD = 2,0 a 3,0	Sistema eficiente (EV). Boa resistência ao calor
Peróxido de 1,4-di(ter-butilisopropil)benzeno a 40% = 1,5 a 2,5	Muito boa resistência à deformação por compressão

1.2.2.6 Aceleradores

Aceleradores são substâncias que em combinação com o agente de vulcanização reduzem o tempo de vulcanização, aumentando a taxa de cura e melhorando as propriedades físicas.

A temperatura e o tempo de vulcanização dependem da quantidade e do tipo de acelerador. Algumas regras gerais facilitam a escolha do sistema adequado:

- Sistema simples, um acelerador primário com atividades para produzir vulcanizações em tempos satisfatórios, exemplo o mercaptobenzotiazol (MBT).

- Sistema de dois ou mais aceleradores, um primário e outro secundário, o efeito dos dois aceleradores é geralmente superior aos efeitos de cada um separadamente. Exemplos: dissulfeto de benzotiazila (MBTS) como acelerador primário e difenilguanidina (DPG) como secundário.

- Sistema com aceleradores de ação retardada, do tipo sulfenamida, que apresentam grande segurança nas temperaturas normais de processamento e vulcanizam rapidamente quando atingidas as temperaturas normais de vulcanização.²

É importante levar em consideração as dimensões da peça, o processo de moldagem e vulcanização para uma escolha adequada de acelerador.

A Figura 2 mostra a influência do tipo de acelerador nas características de vulcanização.

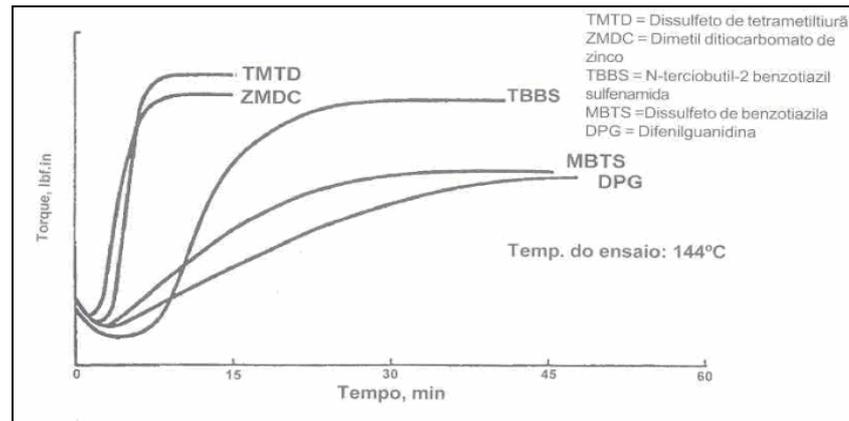


Figura 2: Comparação das características de vulcanização (curvas reométricas) com diferentes aceleradores.²

1.2.2.7 Ativadores

Ativadores são substâncias que ativam o sistema de aceleração e aumentam sua eficácia. Geralmente constituem-se de um óxido metálico e um ácido graxo, como por exemplo, o óxido de zinco e o ácido esteárico (estearina).

Quando usadas cargas brancas é aconselhável a utilização de produtos ativadores para elas, a fim de reduzir o tempo de vulcanização, sendo assim, em formulações com altas quantidades de sílica ou caulim, aconselha-se o uso de dietilenoglicol, polietilenoglicol, etc².

1.2.2.8 Retardadores

Os retardadores de vulcanização são ingredientes utilizados para reduzir o risco da pré-vulcanização do composto, oferecendo uma maior segurança no processamento, sem afetar a velocidade de vulcanização ou as propriedades do vulcanizado. Estes são utilizados na formulação quando há alta geração de calor desenvolvido durante o processamento, podendo assim desencadear o processo de cura antes do tempo desejável (pré-vulcanização). O retardador mais amplamente utilizado é o N-ciclohexiltioftalimida (por exemplo: Santogard PVI[®] da Flexsys).²

1.2.3 Processo de produção da borracha

1.2.3.1 Pesagem

Para a pesagem dos compostos é importante a exatidão, pois esta interfere diretamente nas propriedades do artefato final, por este motivo, é necessário que se faça periodicamente a calibração na balança.

1.2.3.2 Mistura

Nesta etapa ocorre a mistura dos ingredientes da formulação para a obtenção do composto (elastômero).

Durante o ciclo de mistura ocorrem quatro mudanças físicas dos ingredientes:

1° Subdivisão das partículas: nesta etapa há a redução do tamanho das partículas dos ingredientes da formulação para uma melhor incorporação deste na borracha, pode ser realizado antes da mistura, em um equipamento de moagem ou fracionamento.

2° Incorporação: neste estágio ocorre a incorporação dos ingredientes na borracha, ou seja, estes começam a penetrar na borracha formando apenas um único composto.

3° Dispersão: subdivisão dos aglomerados, ocorre através da quebra gradual da carga, resultando em mistura com melhores interações entre carga-borracha, melhorando assim as propriedades finais do composto.

4° Distribuição: etapa onde ocorre a homogeneização da mistura.

A Figura 3 demonstra o esquema das etapas envolvidas durante a mistura.

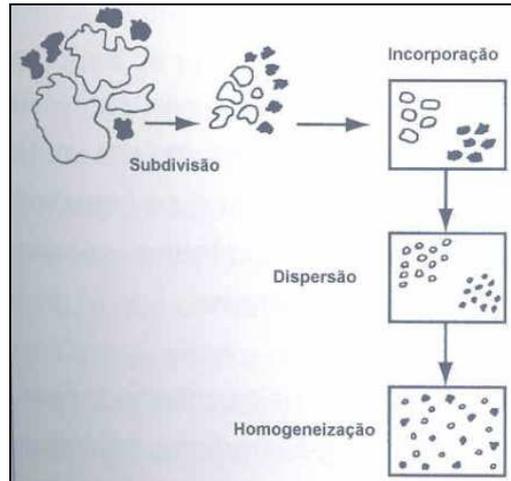


Figura 3: Subdivisão, incorporação, dispersão e homogeneização.²

A ordem típica de adição dos componentes na mistura está demonstrada na Figura 4. Geralmente adiciona-se os componentes nesta ordem pela compatibilidade de cada ingrediente para com a borracha. Por exemplo o enxofre, possui baixa compatibilidade com a borracha NBR, por isso adiciona-se logo no início da mistura para se obter uma melhor dispersão deste, pois nesta etapa há uma alta força de cisalhamento e alta viscosidade, por este motivo também os óleos e plastificantes, que reduzem a viscosidade, são adicionados posteriormente a adição da maior parte das cargas.

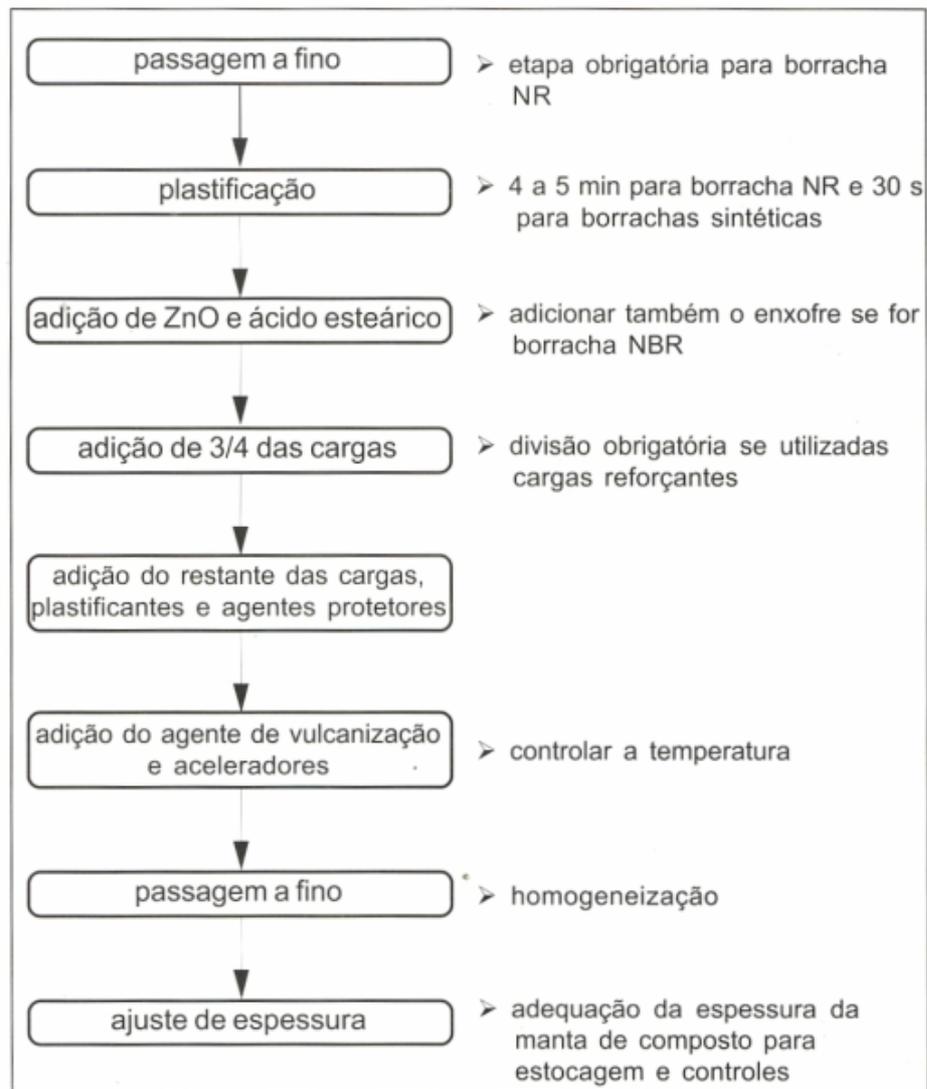


Figura 4: Ordem da adição típica dos ingredientes da mistura.²

Esta mistura pode ser realizada em diferentes tipos de equipamentos, mas os dois principais são os misturadores abertos (cilindro) e fechados (banbury).

1.2.3.2.1 Cilindro

Este equipamento é constituído principalmente de dois cilindros metálicos de alta dureza, dispostos paralelamente que giram em sentidos opostos com velocidades diferentes. O cilindro traseiro é fixo, enquanto o dianteiro pode ser deslocado horizontalmente para o afastamento entre eles.

Estes cilindros geralmente são ociosos para permitir a passagem de um fluido (geralmente vapor ou água) para aquecimento ou resfriamento do mesmo.

Para limitar as fugas laterais do material, podem se encaixar ao cilindro um guia lateral, conforme demonstrado na Figura 5.

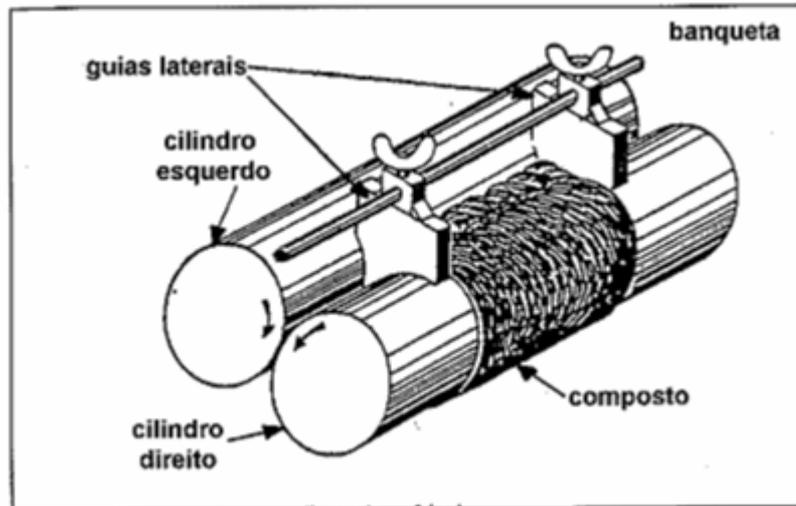


Figura 5: Esquema de um cilindro com guias laterais.²

É necessária a formação de uma banqueta entre os dois cilindros para que se possa fazer a mistura, os ingredientes são adicionados nesta para se obter uma boa dispersão. A mistura é causada pelo cisalhamento que ocorre na banqueta, sendo a velocidade e a abertura entre os cilindros que determinam este cisalhamento. A razão de velocidade para os cilindros é de 1,12:1,0, sendo que o cilindro mais rápido geralmente é o da frente, pois a maioria das borrachas tendem a formar a banda (Figura 6) neste.²

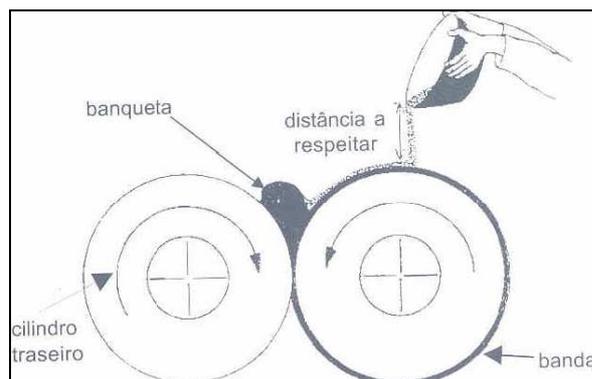


Figura 6: Representação de uma banda.²

É importante o cuidado com a temperatura nos cilindros, pois a elevação exagerada desta, pode ocasionar a queima do elastômero.

1.2.3.2.2 Banbury

Banbury ou misturador interno é composto por uma câmara que possui dois rotores internos que promovem a mistura, conforme Figura 7.

O volume desta câmara é limitado pelo pilão (peso flutuante), o qual tem a função de comprimir os ingredientes durante a mistura.

Neste, também deve-se ter uma atenção especial com a temperatura, sendo geralmente utilizado água para o resfriamento ou vapor para o aquecimento. Muitas vezes a temperatura atingida no Banbury, gerada pelo atrito, é suficiente para começar o processo de vulcanização. Para evitar a pré-vulcanização geralmente é feita a mistura sem os ingredientes de vulcanização. Descarrega-se o Banbury, deixa-se o *batch* (massa) resfriar e retorna-se este para o Banbury ou mesmo cilindro para a adição dos agentes de vulcanização.

A vantagem principal deste comparado com o cilindro é que o Banbury possui boa reprodutibilidade da qualidade e tempos menores de mistura. A desvantagem é que este equipamento é de custo mais elevado e manutenção mais complexa.

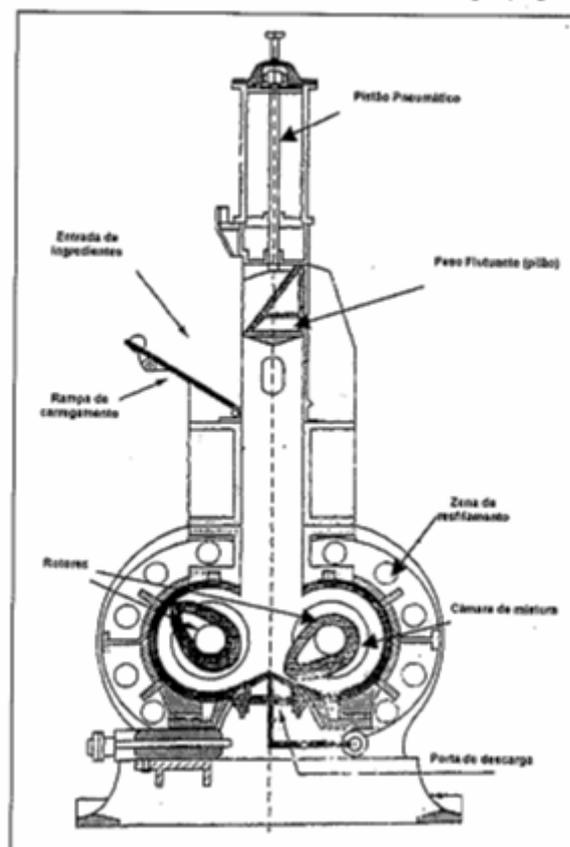


Figura 7: Esquema de um Banbury.²

1.2.3.3 Acabamento (extrusora)

Geralmente para o processo de conformação da borracha (obtenção de pré-formatos), utiliza-se uma extrusora, e posteriormente o processo de vulcanização.

As extrusoras forçam o composto através de uma matriz para dar forma ao material.

A extrusão é uma técnica importante, pois é o único método que permite obter artefatos de grande comprimento em relação a sua seção.²

As extrusoras são divididas em dois tipos:

- Extrusoras do tipo pistão: onde é utilizado um pistão para forçar o composto; e
- Extrusoras tipo parafuso: nestas é utilizado um parafuso (rosca) para a conformação.

Este modelo é mais utilizado.

As extrusoras são compostas por um cilindro oco, um parafuso (ou rosca sem fim), um cabeçote, uma boca de alimentação e um sistema de aquecimento.

O parafuso localiza-se dentro do cilindro oco e serve para forçar o composto a passar pela matriz (que é adaptada no cabeçote). A boca de alimentação serve para adicionar o composto, caso já esteja pronto, ou os ingredientes caso queira fazer uma mistura nesta, sendo mais comum o primeiro, pois nesta não se obtém uma boa dispersão, quando comparada aos métodos anteriormente citados. Caso seja uma mistura simples (com menores quantidades de ingredientes), pode-se usar uma extrusora dupla rosca (composta por duas roscas sem fim), que desenvolve uma melhor mistura.

O sistema de aquecimento é importante para uma melhor eficiência do cisalhamento e do deslocamento do composto. Na extrusão também é importante o cuidado com o controle de temperatura, pois temperaturas elevadas podem ocasionar uma pré-vulcanização do composto.

Na Figura 8 segue um exemplo de extrusora.

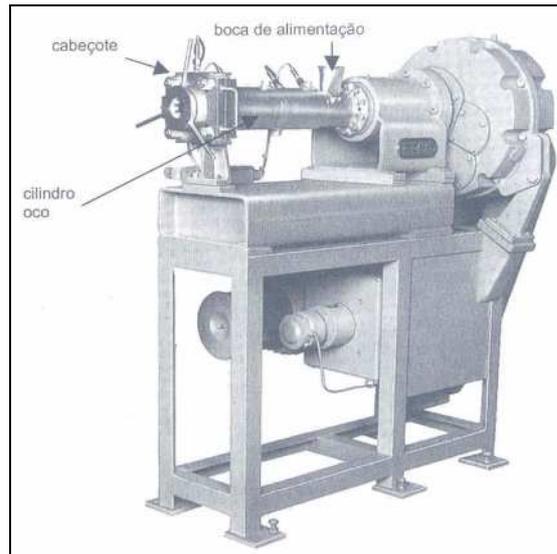


Figura 8: Representação de uma extrusora.²

1.2.3.4 Vulcanização

Como já comentado anteriormente, a vulcanização foi descoberta por Goodyear em 1839, desde então se abriu um vasto campo de aplicações para as borrachas, anteriormente tão restrito por causa de suas pobres propriedades físicas.

A vulcanização promove ligações tridimensionais entre as macromoléculas da borracha, passando esta de um estado predominantemente plástico, para elástico, melhorando as propriedades químicas e físicas. A vulcanização normalmente é realizada com enxofre, doadores de enxofre e peróxidos.

Geralmente é utilizado um sistema a base de enxofre por ser altamente econômico. Para que o enxofre possa interagir com as macromoléculas da borracha, esta precisa conter ligações insaturadas (o enxofre reage, na presença de calor, nas ligações insaturadas da cadeia, promovendo ligações cruzadas entre elas, normalmente entre dois átomos de carbono). Já o peróxido reage tanto com cadeias saturadas como com insaturadas, promovendo ligações entre carbono-carbono. Estas ligações são mais estáveis que as ligações carbono-enxofre, proporcionando assim ao composto uma melhor resistência ao envelhecimento pelo calor. Sistemas com peróxido não atuam muito bem na presença de oxigênio, pois tendem a formar hidroperóxidos que se decompõem termicamente e degradam o polímero.²

O processo de vulcanização pode ser contínuo ou descontínuo, sendo o processo descontínuo o mais utilizado para extrudados de peças pequenas ou com molde, o qual é foco neste trabalho.

Este processo pode ser realizado de três maneiras:

- **Com calor e pressão:** neste processo são vulcanizados cilindros, tubos, fios e cabos elétricos e pequenos artefatos. A vulcanização pode ocorrer sob a ação direta do vapor saturado geralmente com pressões de 3 a 6 kgf/cm², em autoclaves, ou sob calor elétrico e pressão, em prensas.

- **Com ar quente:** este não é muito eficiente, pois o ar possui pequena condutividade térmica, necessitando assim de tempos bem maiores para a vulcanização. Geralmente é efetuado em estufas com circulação de ar.

- **Com água quente:** muito utilizado para revestimentos de artigos de grande porte, como *containers*, tanques, reservatórios industriais, que não possam ser movimentados. Este processo consiste em preencher o tanque, revestido com a camada de borracha, com água salgada ou cloreto de cálcio, os quais permitem atingir-se uma temperatura em torno de 105°C. Obviamente, os tempos de cura são muitos longos.²

1.3 Nanotecnologia

A nanotecnologia visa a compreensão e o controle da matéria na escala nanométrica, ou seja, é o estudo da natureza na organização da matéria molécula por molécula. A palavra “nano” significa um bilionésimo, por exemplo, um nanômetro (nm) é um bilionésimo de metro. Para ter uma noção de tamanho, um átomo mede em cerca de 2 décimos de um nanômetro, a molécula de vírus tem em torno de 100 nm e um fio de cabelo humano em torno de 30000 nm.^{11,12}

Em 1981 foi inventado um microscópio de varredura por tunelamento eletrônico (*scanning tunneling microscope* - STM) no laboratório da IBM em Zurique, desde então começou-se um maior interesse na nanotecnologia. Este equipamento (STM) possui uma agulha extremamente fina cuja ponta é constituída de alguns poucos átomos, que "tateia" uma superfície afastada dele menos de um nanômetro. Durante a varredura da agulha, elétrons tunelam (tunelamento é uma forma de movimento de origem quântica que ocorre na escala

atômica) da agulha para a superfície e com base nessa corrente um computador constrói uma imagem. Do STM originou-se uma família de equipamentos chamados de microssondas eletrônicas de varredura (*scanning probe microscopes* - SPM) que permitiram a visualização e a manipulação na escala atômica. Isto foi demonstrado em 1990 no laboratório da IBM mesmo, quando cientistas escreveram o logotipo “IBM” na superfície de uma placa de níquel com 35 átomos de xenônio.¹¹

A nanotecnologia é um campo muito amplo podendo ser utilizado nas mais diversas áreas como na química, física, bioquímica, engenharia dos materiais, ciência da computação e medicina. Na área dos materiais, como cerâmicas e polímeros, estas podem desenvolver propriedades superiores aos compostos já existentes, sendo estes capazes de atender a novas aplicações e exigências mais rígidas de operação.

1.3.1 Nanocargas

Cargas são adicionadas ao composto para dar a este melhores propriedades, como o negro de fumo que melhora a resistência e o módulo. As nanocargas vem sendo estudadas pois podem oferecer aos compostos propriedades ainda melhores, pelo tamanho que apresentam suas partículas. O principal efeito reforçante das cargas depende fortemente do tamanho médio das partículas e da estrutura dos agregados criados, além dos grupos funcionais na sua superfície, pois melhores são as propriedades obtidas, quanto maior for a interação carga-polímero. Sendo esta “nano”, quando bem dispersada na matriz, consegue ótimas propriedades como a de barreira a gás, demonstrada na Figura 9, sendo já utilizadas em bolas de tênis por permitir a retenção do ar por mais tempo, aumentando a durabilidade destas.^{12,13,14}

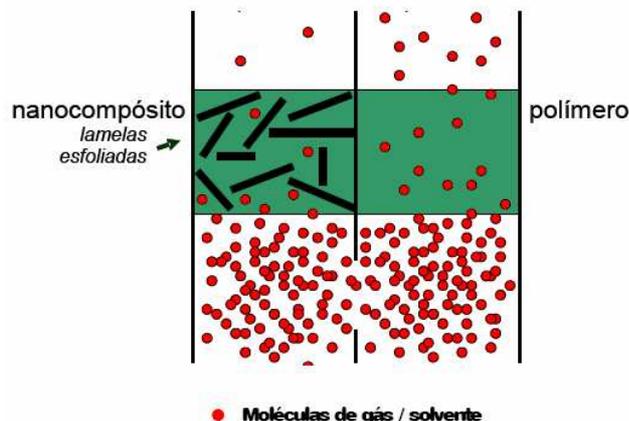


Figura 9: Esquema de representação de barreira a gás obtida através de nanocompósitos.¹⁴

Existem três tipos (estruturas) de nanocargas, a lamelar observada nas argilas, as fibras ou nanotubos (como os nanotubos de carbono) e as esféricas, como a sílica, dióxido de titânio, etc. Estas estão representadas na Figura 10.

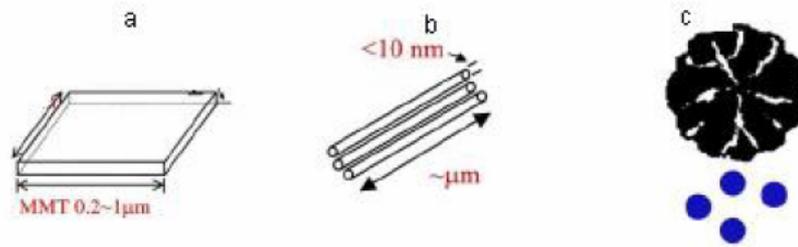


Figura 10: Diferentes estruturas das nanocargas: (a) lamelar, (b) nanotubos e (c) esféricas.¹³

As propriedades geradas por estas na matriz polimérica vão depender de suas características e estrutura (dispersão) obtida, sendo que esta última depende da forma (processo) de dispersão e interação nanocarga-polímero.

1.3.1.1 Nanocargas de argilas Montmorilonita

As argilas possuem forças eletrostáticas entre as suas camadas lamelares, por isto são de difícil dispersão em uma matriz polimérica. Além disso, as argilas são também hidrofílicas enquanto a maioria dos polímeros é hidrofóbico, causando uma incompatibilidade entre estes, dificultando ainda mais a dispersão desta em escala nanométrica.¹³

Para uma melhor dispersão da argila na matriz polimérica, as camadas do silicato na argila devem ser modificadas com moléculas orgânicas (como os surfactantes), para diminuição das interações entre as camadas lamelares. Estas intercalações de moléculas orgânicas entre as camadas modificam a superfície hidrofílica da argila para hidrofóbica, aumentando assim sua compatibilidade com o polímero. Pode se utilizar também um compatibilizante para promover a compatibilidade da argila com o polímero.

A montmorilonita (MMT), que possui fórmula molecular $\text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$, proporciona boas propriedades mecânicas, maior resistência térmica e à chama, além de propriedades de barreira a gases.¹³

Essa argila pertence ao grupo estrutural dos filossilicatos e é composta por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica

de alumina, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas folhas que apresentam espessura que pode chegar a 1 nanômetro, conforme demonstra a Figura 11.¹⁵

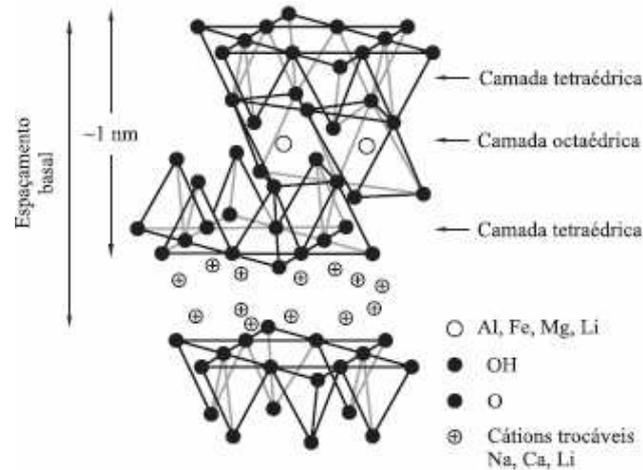


Figura 11: Representação da estrutura de filossilicatos.¹⁵

Para a obtenção de um nanocompósito, a argila deve estar uniformemente distribuída, caso contrário, a argila não se encontra bem dispersa formando microcompósitos aglomerados e atuando como uma carga convencional. Por outro lado, quando a argila se encontra bem dispersa, dois tipos diferentes de nanocompósitos podem ser obtidos. A estrutura intercalada é obtida quando as cadeias poliméricas são localizadas entre as camadas da argila produzindo uma estrutura com multicamadas ordenadas com camadas alternadas de polímero e argila. E as estruturas esfoliadas apresentam as camadas de silicato desordenadas dispersas na matriz polimérica, Figura 12.

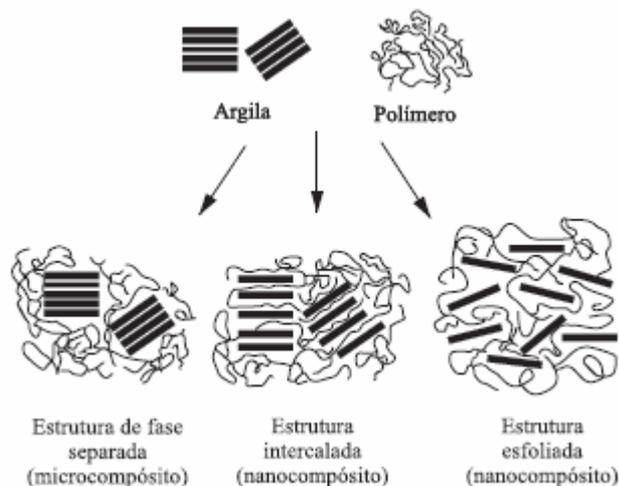


Figura 12: Estruturas obtidas pela argila em uma matriz polimérica.¹⁵

A estrutura dos nanocompósitos depende do tipo da argila, do tratamento orgânico desta, da matriz polimérica e dos métodos de obtenção dos nanocompósitos.¹³

2 METODOLOGIA

2.1 Preparação dos materiais

Foram preparadas 5 amostras, duas com concentrações de 2,5% (2,5A e 2,5D) de nanocarga, duas com concentração de 5,0% (5,0A e 5,0D) de nanocarga e uma amostra em branco (NBRA), conforme Tabela 8.

Tabela 8: Composição das amostras

Amostra	Montmorilonita Nanocor (phr)
NBRA	-
2,5A	2,5
5,0A	5,0
2,5D	2,5
5,0D	5,0

Nas amostras 2,5A e 5,0A foi dispersa a montmorilonita PGV da Nanocor diretamente na borracha NBR (antes da adição das cargas). Nas amostras 2,5D e 5,0D, esta foi dispersada após a adição das cargas brancas e agentes de proteção (antes do negro de fumo, plastificante e aceleradores), com o objetivo de buscar as melhores propriedades dos compostos. Quando a nanocarga é adicionada no início da mistura, esta deve obter uma melhor interação com a borracha, porém quando adicionada na etapa final da mistura, sofre um maior atrito, podendo obter uma melhor dispersão na matriz polimérica (mistura).

Além disso, foi preparada, sob as mesmas condições, a amostra NBRA, formulação padrão, sem adição da nanocarga.

A NBR utilizada possui entre 43,5 e 46,5% de acrilonitrilas em sua composição e a montmorilonita PGV é uma argila modificada com sais quaternário de amônio, para uma

maior interação com a matriz polimérica, possui razão de aspecto (relação entre comprimento e a largura das partículas esfoliadas) entre 150 e 200 e umidade de até 18% em massa.

Para preparação das amostras a montmorilonita PVG da Nanocor foi seca previamente em uma estufa à 100°C por 2 horas.

O processamento das misturas (amostras) foi realizado em um cilindro duplo de laboratório da Cope, com temperatura entre 75 e 85°C, sendo a adição dos agentes de cura realizada posteriormente, com temperatura em torno de 55°C. Foram produzidas misturas com peso em torno de 800 gramas.

Todas as amostras possuem em sua formulação borracha NBR, óxido de zinco, ácido esteárico, agentes de proteção, negro de fumo, plastificante, aceleradores e doador de enxofre. Foram misturados durante 5 minutos cada ingrediente, para dispersão e homogeneização destes na matriz polimérica, com exceção na adição da nanocarga, onde misturou-se durante 10 minutos, com a menor abertura possível entre os cilindros para um melhor cisalhamento e assim dispersão desta na matriz.

O processo de vulcanização das amostras foi realizado em uma prensa industrial da FKL nas seguintes condições: tempo de 15 minutos, temperatura de 170°C e pressão de 200 kgf/cm².

Após pelo menos 16 horas de descanso das placas vulcanizadas, foram cortados os corpos-de-prova com navalhas do tipo DIN S3A para os testes de tração e ASTM tipo T para o teste de rasgamento.

Os corpos-de-prova do tipo DIN S3A foram mantidos durante 168 horas em estufa a 100°C para realização de testes de resistência ao calor e óleos ASTM n°1 e IRM 903 (testes realizados em triplicatas), para comparação com as propriedades originais dos compostos. Os testes de tração foram realizados em uma máquina Universal de marca EMIC conforme as recomendações da Norma DIN 53504, porém com velocidade de afastamento entre as garras de 500 mm/min.

Os testes de resistência a continuação do rasgo com corpos-de-prova ASTM tipo T foram realizados na máquina Universal de marca EMIC conforme as recomendações da Norma ASTM D 624, porém com velocidade de afastamento entre as garras de 500 mm/min.

2.2 Propriedades físico-mecânicas

2.2.1 Resistência a tração

Este ensaio consiste em submeter um corpo-de-prova a uma tração (em um dinamômetro ou máquina Universal) até a sua ruptura, registrando-se a carga (força) em função da deformação sofrida por este, obtendo um gráfico semelhante ao da Figura 13.

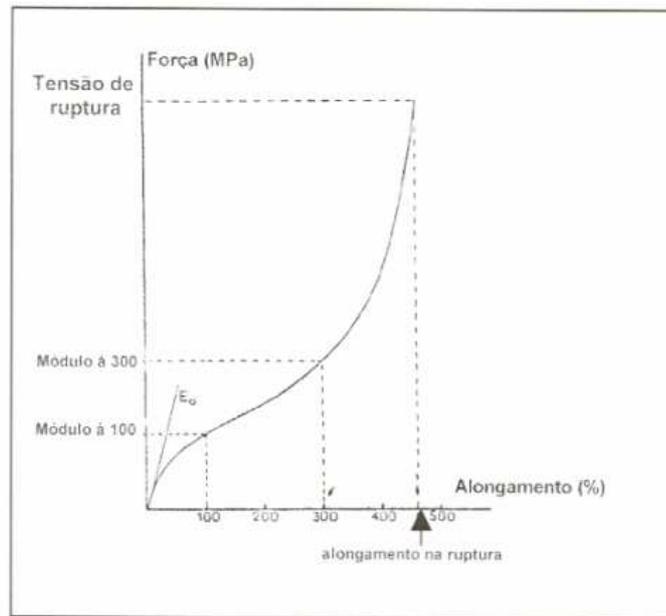


Figura 13: Tração x alongamento.¹⁶

Esta é uma técnica, utilizada principalmente para controle de qualidade, que fornece dados importantes como o quanto de tensão (carga) é necessária para o elastômero romper e quanto este deforma sobre uma determinada carga. Com estes dados se obtém informações sobre a incorporação das cargas e o processo de cura.

Os corpos-de-prova geralmente utilizados neste tipo de ensaio são do tipo gravatas (Figura 14), e devem possuir dimensões estabelecidas pelas normas vigentes.

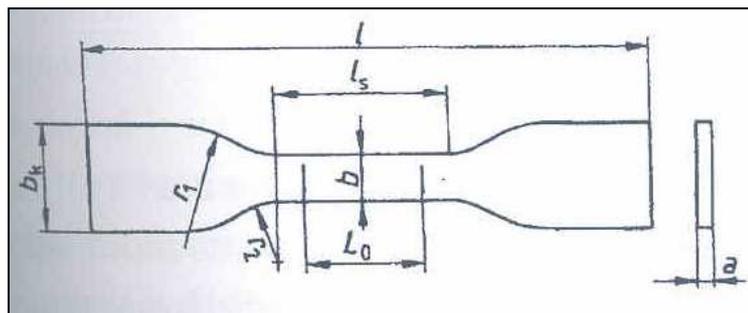


Figura 14: Ilustração de um corpo-de-prova tipo gravata.¹⁶

As normas mais utilizadas são a ASTM D 412 tipo A e C e a DIN 53504 tipo S1, S2, S3 e S3A, os corpos-de-prova devem possuir a espessura de $2,0 \pm 0,2$ mm, com exceção da DIN 53504 tipo S3, no qual a espessura deve ser de $1,0 \pm 0,1$ mm. Na Tabela 9 estão as dimensões dos vazadores dos corpos-de-prova segundo cada norma.^{16,17}

Tabela 9: Dimensões dos vazadores dos corpos-de-prova.¹⁶

	Tipo de cdp ASTM D 412		Tipo de corpo-de-prova DIN 53 504			
	A	C	S1	S2	S3	S3A
Comprimento mínimo total, l, mm	140	115	115	75	35	50
Largura das extremidades, bk, mm, (± 1)	25	25	25	12,5	6	8,5
Largura da seção central, b, mm, (+ 0,05; - 0,00)	12	6	6	4	2	4
Espessura do corpo-de-prova, a, mm	$2 \pm 0,2$	$2 \pm 0,2$	$2 \pm 0,2$	$2 \pm 0,2$	$1 \pm 0,1$	$2 \pm 0,2$
Distância entre as marcas, Lo, mm	25	25	25	20	10	10
Velocidade de afastamento das garras, mm/min	500	500	500	200	200	200

Neste trabalho foram utilizados corpos-de-prova do tipo DIN S3A, sendo realizadas as trações em uma máquina Universal de marca EMIC (Figura 15) conforme as recomendações da Norma DIN 53504, porém com velocidade de afastamento entre as garras de 500 mm/min. Os valores referenciados neste trabalho representam a média de três corpos-de-prova analisados.



Figura 15: Fotos de um corpo-de-prova DIN S3A sendo tracionado em uma máquina Universal.

2.2.1.1 Módulo de elasticidade

Força de tração por unidade de área da seção transversal original do corpo-de-prova, correspondente a um dado alongamento antes da ruptura.

Exemplo: Módulo a 300%: carga a 300% de alongamento por unidade de área transversal do corpo.

Este é calculado pela seguinte equação:

$$M_{(A)} = F / e.L \quad (\text{equação 1})$$

Em que:

$M_{(A)}$ = módulo a A% de alongamento, em MPa;

F = força correspondente a A% de alongamento, em N;

e = espessura original do corpo-de-prova, em mm;

L = largura média do cunho (parte central da gravata), em mm.

2.2.1.2 Tensão de ruptura

Força por unidade de área da seção transversal original do corpo-de-prova no instante da ruptura.

Este é calculado pela seguinte equação:

$$T_R = F_r / e.L \quad (\text{equação 2})$$

Em que:

T_R = tensão de ruptura, em MPa;

F_r = força de ruptura, em N;

e = espessura original do corpo-de-prova, em mm;

L = largura média do cunho, em mm.

2.2.1.3 Alongamento na ruptura

Deformação em percentual do corpo-de-prova no instante da ruptura.

Este é calculado pela seguinte equação:

$$A_R = (L - L_0 / L_0) \times 100 \quad (\text{equação 3})$$

Em que:

A_R = alongamento na ruptura, em %;

L = distância entre os centros das marcas de referência no instante da ruptura, em mm;

L_0 = distância inicial entre os centros das marcas de referência, em mm.

2.2.2 Resistência ao rasgo

O ensaio de resistência ao rasgamento fornece a informação da carga necessária para iniciar e/ou propagar o rasgo no corpo-de-prova (Figura 16). Neste, o corpo-de-prova também é submetido a uma tração.

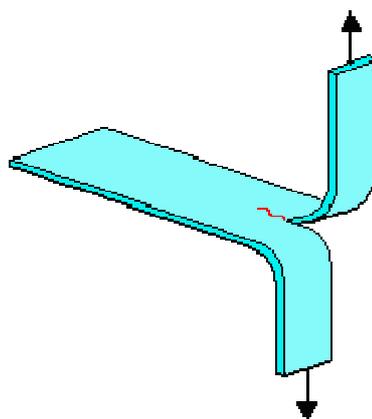


Figura 16: Esquematização de um corpo-de-prova ASTM tipo T.¹⁸

O corpo de prova deve possuir as dimensões estipuladas pelas normas vigentes, sendo a mais utilizada para este ensaio a ASTM D 624. Na Figura 17 estão representados os vazadores dos corpos-de-prova segundo a norma ASTM D 624.

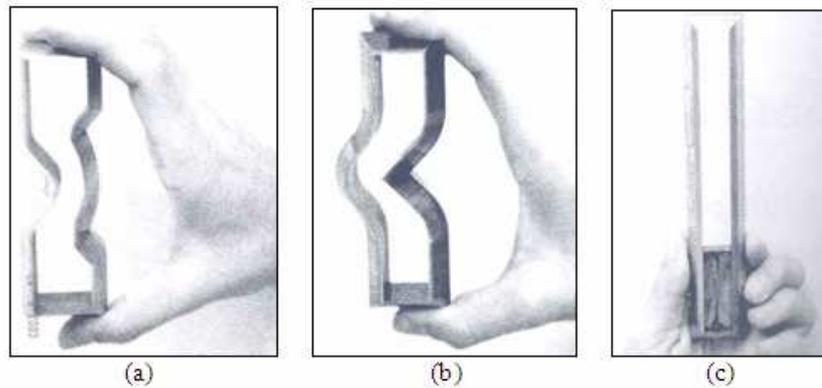


Figura 17: Formatos de vazadores segundo a norma ASTM D 624: (a) ASTM tipo B, (b) ASTM tipo C e (c) ASTM tipo T.¹⁶

A espessura nos corpos-de-prova ASTM D 624 tipo T, deve ser medida em três pontos ao longo do corpo-de-prova. Na Figura 18 estão representadas as dimensões estipuladas para este corpo-de-prova.^{16,19}

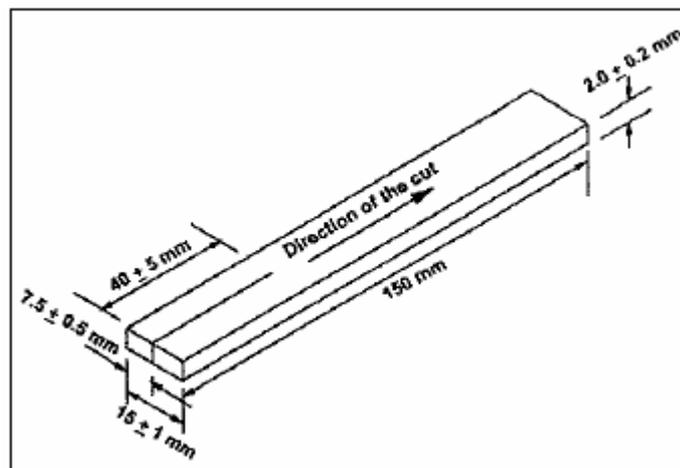


Figura 18: Dimensões do corpo-de-prova ASTM D 624 tipo T.¹⁹

Para cálculos, anota-se o máximo de força registrada pelo equipamento para os corpos-de-prova ASTM D 624 tipo B e C. Já para os corpos-de-prova ASTM D 624 tipo T, registra-se um gráfico força x deslocamento.¹⁶

Este é calculado conforme a seguinte equação:

$$F_R = F / E \quad (\text{equação 4})$$

Em que para a Norma ASTM D 624 tipo T:

F_R = força de rasgamento, em N/mm;

F = força média ou mediana obtida do gráfico, em N;

E = espessura do corpo-de-prova, em mm.

Neste trabalho foram utilizados corpos-de-prova ASTM tipo T. Os testes de resistência à continuação do rasgo foram realizados em uma máquina Universal de marca EMIC conforme as recomendações da Norma ASTM D 624, porém com velocidade de afastamento entre as garras de 500 mm/min. Foram analisados três corpos-de-prova de cada amostra, sendo consideradas as médias destes.

2.2.3 Dureza shore A

Dureza é a resistência que um material oferece à penetração de um corpo-de-prova determinado, sob determinada força de compressão definida por norma. Esta depende do módulo elástico e viscoso do material.

No durômetro Shore A são medidos materiais com dureza na faixa de 20 a 90 Shore A.

Na Figura 19 estão representadas as dimensões do penetrador do durômetro Shore A.

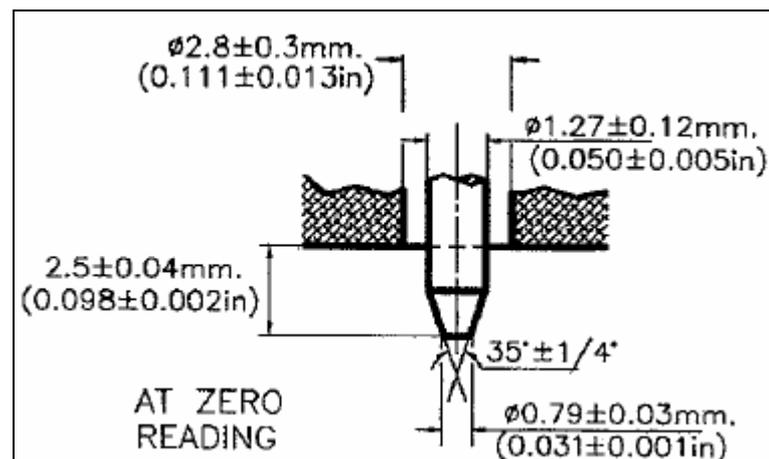


Figura 19: Dimensões do penetrador do durômetro Shore A.^{16,20}

O tempo de ensaio pode ser de 1 segundo, conforme a ASTM D 2240, ou de 3 segundos, de acordo com a DIN 53505, estes devem ser selecionados no durômetro.

Neste trabalho foi utilizado um durômetro da marca Woltest, segundo a norma ASTM D 2240, foi considerada a média das cinco medições em cada corpo-de-prova.

2.2.4 Densidade absoluta

Esta é definida como sendo a razão entre a massa da amostra e o volume que ocupa. O volume é calculado pela massa da amostra quando esta é mergulhada com um fio metálico preso a balança em um béquer com água.

Esta é calculada conforme a fórmula:

$$d = \frac{m_1 \times D}{m_1 - (m_2 - m_3)} \quad (\text{equação 5})$$

Em que:

m_1 = massa do corpo-de-prova no ar (g);

m_2 = massa do corpo-de-prova + massa do fio metálico imersos em água (g);

m_3 = massa do fio metálico imerso em água (g);

D = densidade da água.

Para determinação da densidade neste trabalho foi utilizada uma balança analítica de marca Bosch. Foram analisados três corpos-de-prova de cada amostra e calculado a média.

2.2.5 Abrasão

Este ensaio mostra o comportamento (perda) dos elastômeros frente ao desgaste. Consiste na perda de volume de um corpo-de-prova, em mm^3 , que se desloca com velocidade constante, sob pressão determinada sobre uma lixa de ataque definido. A avaliação deste é geralmente utilizada para comparativos no controle de qualidade de produtos e formulações.

O resultado desta pode ser expresso também pelo índice de resistência à abrasão (ARI %), que é a razão da perda em volume de uma borracha padrão pela perda em volume do corpo-de-prova da amostra.

O abrasímetro, aparelho de ensaio, consiste em um cilindro giratório ao qual esta fixada uma lixa de referência com suporte para um deslocamento lateral da amostra. O cilindro possui um diâmetro de $150 \pm 0,2$ mm, comprimento de 500 mm e velocidade de rotação de 40 ± 1 min^{-1} , como representado na Figura 20.

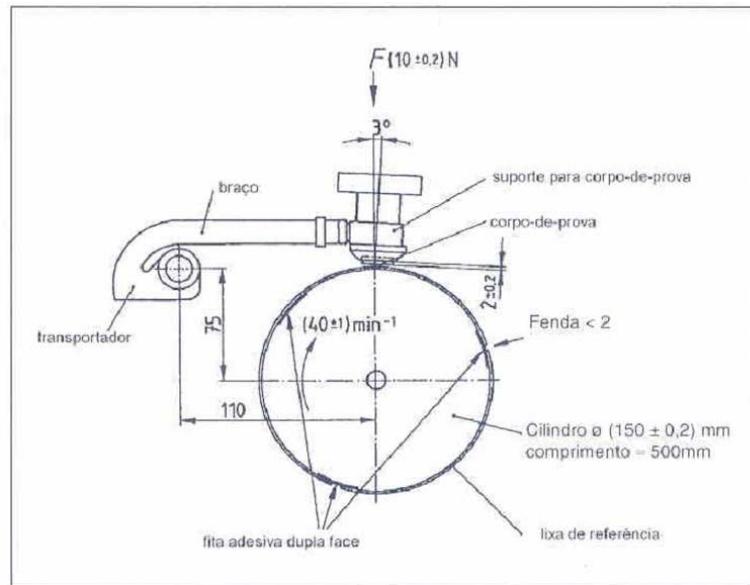


Figura 20: Representação de um abrasímetro.¹⁶

O percurso de fricção tem comprimento de $40 \pm 0,2$ m, correspondente a cerca de 84 rotações. A lixa deve possuir um índice de ataque na faixa de 180 a 220 mg para o composto elastomérico de referência.¹⁶

As normas que podem ser utilizadas como referência para este ensaio são as ASTM D 5963 e a ISO 4649.

O cálculo de perda por abrasão é:

$$A = \frac{\Delta m}{d} \times \frac{S_0}{S} \quad (\text{equação 6})$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (\text{equação 7})$$

Em que:

A = perda por abrasão (mm^3);

Δm = perda de massa do corpo-de-prova da amostra (mg);

m_1 = massa inicial do corpo-de-prova da amostra (mg);

m_2 = massa final do corpo-de-prova da amostra (mg);

d = densidade da amostra (g/cm^2);

S_0 = índice de ataque teórico (mg);

$S = \text{índice de ataque da lixa (mg)}.$ ¹⁶

Neste trabalho foi utilizado um abrasímetro de marca Hampden com peso de 10 N e percurso de 40 metros. Foram analisados três corpos-de-prova de cada amostra, sendo consideradas as médias destes.

2.2.6 Deformação permanente à compressão

O teste de deformação permanente à compressão (DPC) é utilizado para medir a capacidade do composto em reter as propriedades elásticas após prolongada ação de forças compressivas. O ensaio é geralmente realizado a temperaturas elevadas.

O aparelho de compressão consiste em duas ou mais placas de aço com faces paralelas nas quais são comprimidas as amostras, entre as placas são dispostos 2 espaçadores, estes devem possuir a espessura de 75% da espessura dos corpos-de-prova, pois o ensaio consiste em deformação constante à 25%.

Conforme a norma ASTM D 1349 é sugerida temperaturas de teste que variam de -75 até 250°C, a escolha da temperatura adequada depende da finalidade do teste (temperaturas de aplicações), e os períodos sugeridos são de 22 e 70 horas.

Após retirar os corpos-de-prova, deve-se deixar resfriar a temperaturas de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ durante um período de 30 minutos antes de medi-los.

O cálculo de DPC é:

$$C_B = (e_o - e_i) / (e_o - e_n) \times 100 \quad (\text{equação 8})$$

Em que:

$C_B = \text{deformação permanente à compressão sob deformação constante, em \%;$

$e_o = \text{espessura inicial do corpo-de-prova, em mm;}$

$e_i = \text{espessura final do corpo-de-prova, em mm;}$

$e_n = \text{espessura do espaçador, em mm.}$ ^{16,21}

Neste trabalho foram seguidas as recomendações da norma ASTM D 395. Os corpos-de-prova foram submetidos a temperaturas de 100°C durante 70 horas.

2.2.7 Reometria

A curva reométrica fornece as características de cura para um composto de borracha vulcanizável. As dimensões e detalhes dos itens que compõem um reômetro de disco oscilante podem ser verificados na Norma ASTM D 2084.²²

Para realização deste método insere-se uma amostra de borracha não-vulcanizada na cavidade (composta por dois discos) do reômetro, a qual é fechada sob pressão. Os discos são mantidos a temperaturas elevadas (para que a vulcanização ocorra). O disco inferior é oscilado através de pequena amplitude rotacional de 1°, 3° ou 5°, esta ação exerce um cisalhamento na amostra. A força requerida para oscilar o disco em sua amplitude máxima é registrada em função do tempo, sendo esta força proporcional ao módulo de cisalhamento, ou seja, a rigidez da amostra.¹⁶

Conforme a Figura 21 percebe-se que ocorre um decréscimo da rigidez primeiramente na amostra, isto ocorre devido ao aquecimento desta, em seguida começa a vulcanização e conseqüentemente aumento da rigidez. O teste é completado quando o torque atingir um equilíbrio ou um valor máximo.

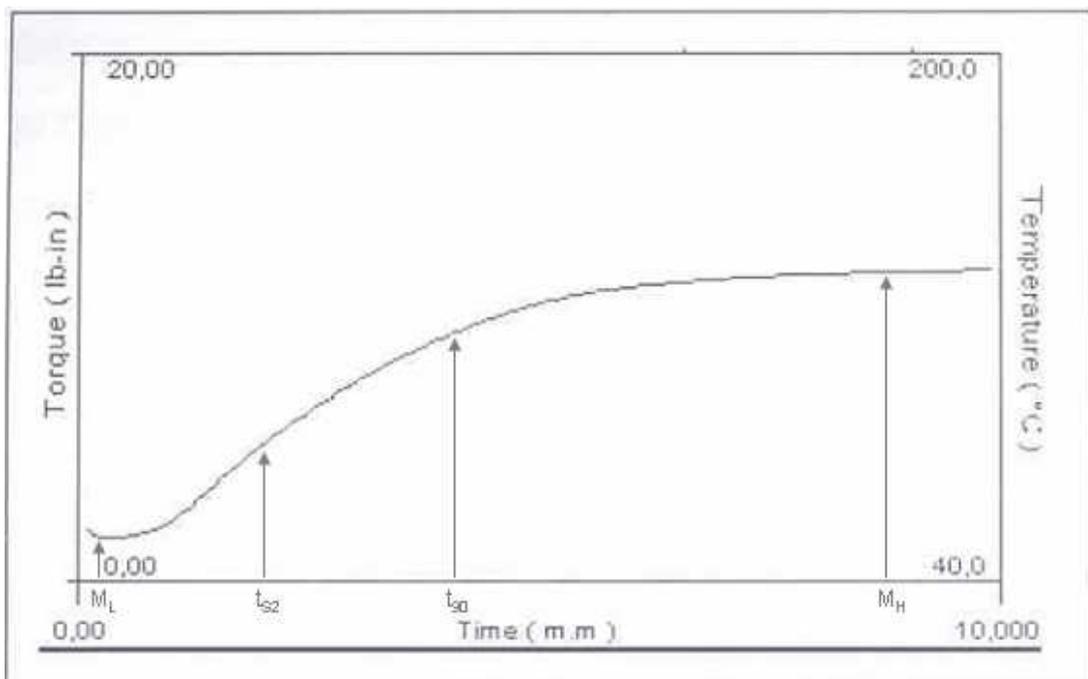


Figura 21: Gráfico de Torque x Tempo.¹⁶

Neste gráfico gerado os dados interpretados (avaliados) geralmente, são os seguintes:

- **Torque mínimo (M_L):** medida do módulo de cisalhamento mínimo da amostra não-vulcanizada.

- **Torque máximo (M_H):** medida do módulo de cisalhamento (rigidez) da amostra obtido no ponto máximo da curva após completa vulcanização desta.

- **Tempo de *scorch* ou pré-vulcanização (t_{S1} ou t_{S2}):** medida do tempo no qual começa a vulcanização, é o tempo que se tem para “moldar” a borracha. O t_{S1} é o tempo em que se atinge 1 dN.m (ou lbf.in) acima do torque mínimo quando se utiliza arco equivalente a 1° de amplitude. O t_{S2} é o tempo em que se atinge 2 dN.m (ou 2 lbf.in) acima do torque mínimo quando se utiliza 3° ou 5° de amplitude.¹⁶

- **Tempo ótimo de vulcanização (t_{90}):** tempo em que se atinge 90% do torque máximo na curva reométrica.

Para realização das curvas reométricas, foi utilizado um reômetro de marca Tech Pro. Os testes foram realizados a 170°C por 10 minutos e com amplitude de oscilação de 3°. Foram analisados dois corpos-de-prova de cada amostra, sendo consideradas as médias destes.

2.3 Resistência química

2.3.1 Resistência ao calor (envelhecimento)

Materiais poliméricos sofrem ação de agentes de envelhecimento durante seu armazenamento ou uso, os quais geram mudanças em suas propriedades. A intensidade de mudança nas propriedades depende do agente agressor e da natureza do polímero e de seus aditivos. Os principais agentes de envelhecimento são o calor, oxigênio, ozônio, fadiga, etc. O conhecimento da resistência do polímero a estes agentes é de suma importância para a previsão do seu desempenho e durabilidade.

Neste método, submetem-se corpos-de-prova em uma estufa por períodos (tempo) e temperaturas determinados. A escolha da temperatura depende da aplicação para qual o polímero será utilizado, sendo escolhida uma próxima a esta.

Normas de referência para este teste são a ASTM D 573, DIN 53508, ABNT NBR 6565 e a ISO 188.

Cálculos para ensaios referentes ao módulo, tensão e alongamento são expressos em porcentagem, referentes ao composto original (sem envelhecimento):

$$V(\%) = \frac{(E - O)}{O} \times 100 \quad (\text{equação 9})$$

Cálculo para ensaio de dureza, neste os resultados são expressos pela diferença de unidades da dureza:

$$V (\text{pontos}) = E - O \quad (\text{equação 10})$$

Em que:

V = variação percentual relativa à amostra original;

O = valor original;

E = valor após envelhecimento.^{16,23}

Corpos-de-prova do tipo DIN S3A foram submetidos durante 168 horas em estufa com circulação a 100°C. O teste de tração foi realizado em uma máquina Universal de marca EMIC conforme as recomendações da Norma DIN 53504, porém com velocidade de afastamento entre as garras de 500 mm/min. Foram analisados três corpos-de-prova de cada amostra, sendo consideradas as médias destes.

2.3.2 Resistência aos óleos ASTM n° 1 e IRM 903

Alguns artigos de borracha como gaxetas, mangueiras e anéis, podem ser expostos a óleos, graxas, combustíveis, petróleo, e outros fluidos de serviço. Neste método avalia-se a deterioração do composto elastomérico através da variação das propriedades físicas como a tração, dureza, volume, antes e após imersão em um fluido sob temperaturas elevadas, por um determinado período.

Produtos comerciais estão sujeitos a algumas variações, por isso não são recomendados para uso como líquidos de teste, aconselha-se utilizar líquidos padrões, para garantir a reprodutibilidade dos testes.

A Tabela 10 apresenta algumas características de óleos padrões para testes de imersão.

Tabela 10: Especificações e propriedades típicas dos óleos padrões ASTM e IRM¹⁶

Property	ASTM Oil N°1	ASTM Oil N°5	IRM 902	IRM 903	ASTM Method
Specified properties					
Aniline point, °C (°F)	124 ± 1 (255±2)	115 ± 1 (239±2)	93 ± 3 (199±5)	70 ± 1 (158±2)	D 611
Kinematic viscosity (mm ² /s [cSt]) 38°C (100°F) 99°C (210°F)	18,7 - 21,0	10,8 - 11,9	19,2 - 21,5	31,9 - 34,1	D 445
					D 455
Gravity, API, 16°C (60°F)			19,0 - 21,0	21,0 - 23,0	D 287
Viscosity-gravity constant			0,860 - 0,870	0,875 - 0,885	D 2140
Flash point COC, °C (°F)	243 (469) min	243 (469) min	240 (464) min	163 (325) min	D 92
Naphthenics, C _N (%)			35 min	40 min	D 2140
Paraffinics, C _P (%)			50 max	45 max	D 2140
Typical properties					
Pour point, °C (°F)		-15 (5)	-12 (10)	-31 (-24)	D 97
ASTM color		L 1.0	L 2.5	L 0.5	D 1500
Refractive index		1,4808	1,5105	1,5026	D 1747
UV absorbance, 260 nm			40	22	D 2008
Aromatics, C _A (%)		4	12	14	D 2140

O Ponto de Anilina é um indicador de quanto Aromático é o óleo. O valor do Ponto de Anilina diminui à medida que aumenta o teor de hidrocarbonetos aromáticos no óleo, geralmente, nestes, mais severo será o inchamento no composto.

Normas comumente utilizadas para este ensaio são a ABNT NBR 11407, ASTM D 471 e ISO 1817.

Os resultados após imersão devem ser calculados com as seguintes fórmulas:

- Para o percentual de variação de massa:

$$\Delta M (\%) = \frac{(M_2 - M_1)}{M_1} \times 100 \quad (\text{equação 11})$$

Em que:

ΔM = Variação em massa, %;

M_1 = massa inicial do corpo-de-prova no ar, g;

M_2 = massa do corpo-de-prova no ar após imersão, g.

- Para percentual da variação em volume:

$$\Delta V (\%) = \frac{[(M_3 - M_4) - (M_1 - M_2)]}{(M_1 - M_2)} \times 100 \quad (\text{equação 12})$$

Em que:

ΔV = variação em volume, %;

M_1 = massa inicial do corpo-de-prova no ar, g;

M_2 = massa inicial do corpo-de-prova na água, g;

M_3 = massa do corpo-de-prova no ar após imersão, g;

M_4 = massa do corpo-de-prova na água após imersão, g.

- Para variação da dureza:

$$\Delta H = H_1 - H_2 \quad (\text{equação 13})$$

ΔH = variação da dureza após imersão, unidades;

H_1 = dureza original antes da imersão, unidades;

H_2 = dureza após imersão, unidades.^{16,24}

Corpos-de-prova do tipo DIN S3A foram imersos em óleos ASTM n°1 e IRM 903 e submetidos durante 168 horas em estufa com circulação a 100°C (testes realizados em triplicatas). O teste de tração foi realizado em uma máquina Universal de marca EMIC conforme as recomendações da Norma DIN 53504, porém com velocidade de afastamento

entre as garras de 500 mm/min. Foram analisados três corpos-de-prova de cada amostra, sendo consideradas as médias destes.

2.4 Análise por microscopia

O objetivo da microscopia é a obtenção de imagens ampliadas de um objeto, que nos permitam distinguir detalhes que não são revelados a olho nu.

Neste trabalho foi utilizado um microscópio digital portátil Avantscope, com uma lente de 200 vezes. Amostras vulcanizadas foram cortadas com navalha para a análise, foram realizadas várias microscopias de cada amostra, sendo expostas na Figura 28 as mais representativas de cada amostra. O tamanho dos pontos foram medidos através de um programa do próprio microscópio.

2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é um processo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo a uma dada temperatura constante (isotérmico).³

As curvas foram obtidas em um TGA-50 Shimadzu, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera de nitrogênio e após resfriamento, o resíduo sob atmosfera de ar sintético para oxidação do negro-de-fumo, com vazão de gás da ordem de 50 mL/min e pressão de 3 kgf/cm². A temperatura máxima foi de 800°C, em suporte de platina.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades originais das amostras

Uma análise da Tabela 11 mostra conforme o esperado, sendo que foi adicionado a formulação uma maior concentração de carga sólida, um aumento nos valores de dureza e densidade com a adição da MMT nos compostos estudados. Com o aumento da concentração ocorre uma leve tendência de redução na resistência ao desgaste por abrasão (Figura 22), diferença que pode ser considerada mínima dentro da faixa de concentrações estudadas. Por outro lado houve uma melhora na resistência à deformação por compressão (DPC) indicando um maior nível de entrecruzamento de cadeias corroborado pelo aumento do torque durante os ensaios reométricos (Figura 24 e Tabela 13).

No teste de tração, a adição desta não apresentou diferenças significativas para os módulos de 100% e 300%. Porém, na tensão e alongamento de ruptura houve perdas nas propriedades, sendo de até 20% na tensão e de até 25% no alongamento.

O teste de rasgamento apresentou uma tendência à melhora da propriedade com o aumento da concentração de MMT na matriz polimérica, sendo que as misturas onde a MMT foi dispersa anteriormente as demais cargas (2,5A e 5,0A) apresentaram um melhor resultado do que aquelas onde esta foi dispersa posteriormente as cargas brancas e agentes de proteção (2,5D e 5,0D), indicando uma melhor interação entre carga-polímero na dispersão direta. A melhora nesta propriedade deva-se provavelmente a elevada razão de aspecto da MMT, que atuou como barreira, dificultando o rasgamento.

Tabela 11: Propriedades físico-mecânicas originais das amostras.

Propriedades Físicas	NBRA	2,5A	2,5D	5,0A	5,0D
Dureza (Shore A)	74	76	76	76	76
Densidade (g/cm ³)	1,21	1,23	1,23	1,24	1,24
DPC (%)	44,5	42,5	41,8	40,2	39,6
Abrasão (mm ³)	119	131	126	139	139
Módulo 100% (MPa)	3,4	3,6	3,3	3,7	3,3
Módulo 300% (MPa)	12,1	12,3	11,6	12,3	11,4
Tensão de Ruptura (MPa)	23,9	20,6	21,1	19,1	19,7
Alongamento na Ruptura (%)	685	588	608	516	544
Rasgo (N/mm)	146	161	138	172	153

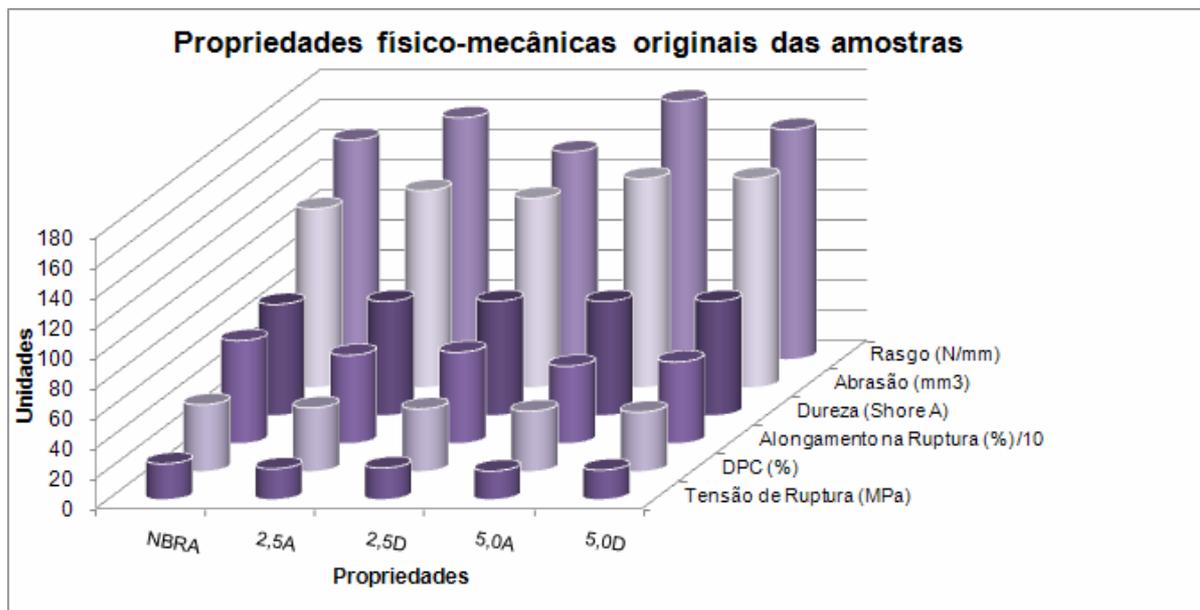


Figura 22: Propriedades físico-mecânicas originais das amostras.

3.2 Propriedades reométricas

Na Figura 23 estão as curvas reométricas das amostras, em amarelo o módulo viscoso, em verde o módulo plástico/elástico e em vermelho o torque.

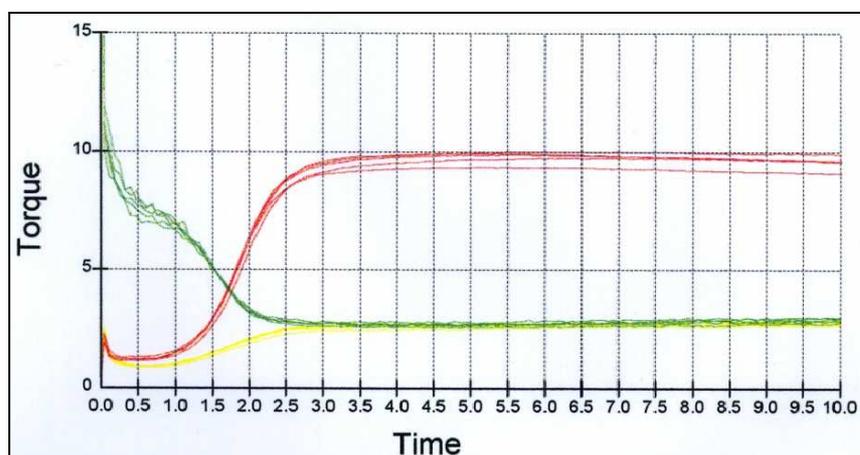


Figura 23: Curvas reométricas das amostras.

Conforme a Tabela 12 e Figura 24, observa-se que não houve variações significativas nas propriedades reométricas com a adição da MMT, sendo que se destaca o leve aumento do torque máximo (MH).

Tabela 12: Propriedades reométricas das amostras.

Reometria – 10min/170°C com 3° de oscilação	NBRA	2,5A	2,5D	5,0A	5,0D
MH (lb.in)	9,34	10,00	9,73	9,88	9,94
ML (lb.in)	1,31	1,18	1,14	1,16	1,23
S''@MH	2,56	2,67	2,57	2,69	2,64
Tc 90 (minutos)	2,56	2,65	2,75	2,64	2,62
TD@MH	0,27	0,27	0,26	0,27	0,27
Ts2 (minutos)	1,59	1,56	1,62	1,56	1,58

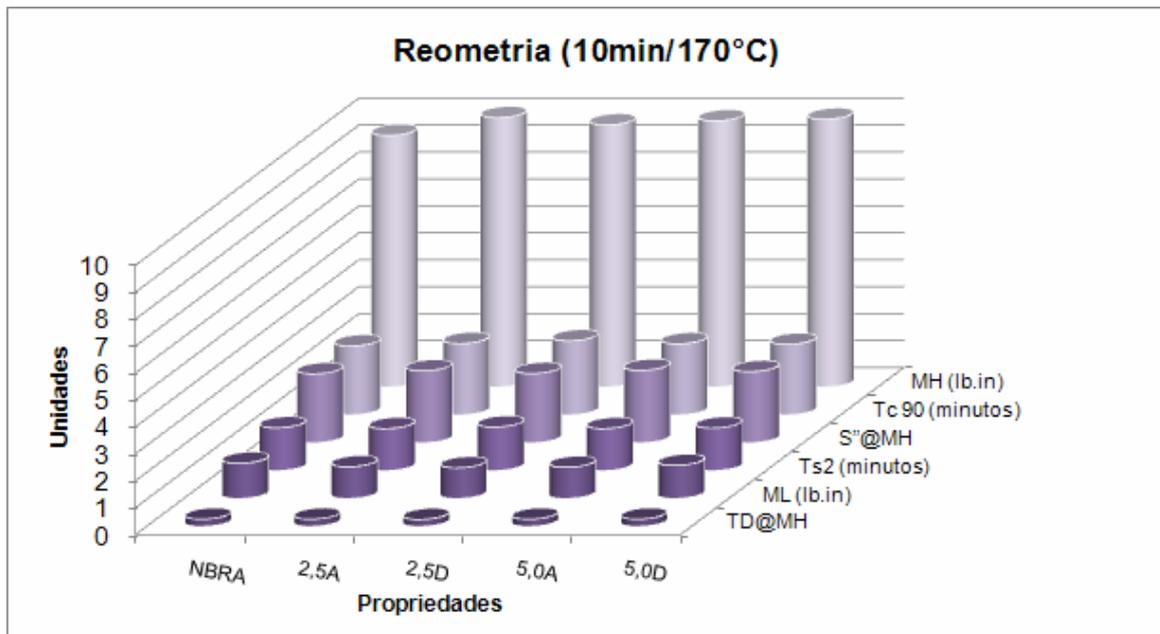


Figura 24: Propriedades reométricas das amostras.

3.3 Propriedades de resistência ao calor

Nos testes de resistência ao calor, e aos óleos ASTM n°1 e IRM 903, os resultados foram expressos em termos de variação percentual de propriedades (tensão na ruptura, módulos, alongamento na ruptura e volume). A variação de dureza foi expressa em unidades Shore A.

Conforme a Tabela 13 e a Figura 25 percebe-se que não houve variações significativas na dureza e nos resultados de tensão. Sendo que as que mais se destacaram no

teste de tração foram as amostras 5,0A para o módulo de 100 e 300% e alongamento na ruptura, onde houve a menor alteração de propriedades comparada com as demais, e a 2,5D que obteve a maior alteração (perda) de alongamento dentre os compostos.

Tabela 13: Propriedades de resistência ao calor das amostras.

Resistência ao Calor – 168h/100°C	NBRA	2,5A	2,5D	5,0A	5,0D
Dureza (Shore A)	+7	+5	+5	+6	+5
Módulo 100% (%)	+36,6	+50,7	+49,3	+30,4	+39,9
Módulo 300% (%)	+25,4	+29,5	+32,9	+15,3	+26,9
Tensão de Ruptura (%)	-1,3	+2,2	-0,3	+3,4	+5,9
Alongamento na Ruptura (%)	-10,3	-10,5	-18,5	-5,0	-5,5

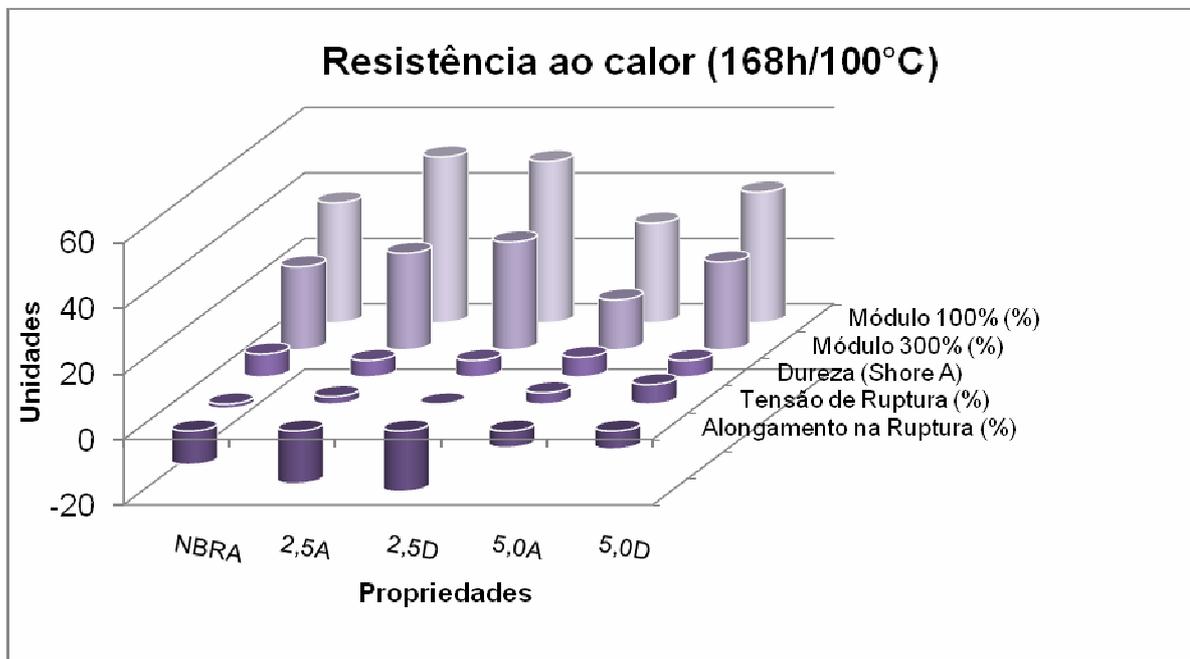


Figura 25: Variações das propriedades físicas após teste de resistência ao calor.

3.4 Propriedades de resistência ao óleo ASTM n° 1

Na Tabela 14 e Figura 26, visualiza-se novamente que não houve grandes variações dentre os compostos, sendo que as amostras que apresentaram uma menor variação de suas propriedades originais foram as amostras 5,0A, que apresentou a menor variação no módulo 300%, e a 5,0D que apresentou a menor alteração de alongamento dentre as demais.

Tabela 14: Propriedades de resistência ao óleo ASTM n° 1 das amostras.

Resistência ao Óleo ASTM n° 1 – 168h/100°C	NBRA	2,5A	2,5D	5,0A	5,0D
Dureza (Shore A)	+8	+7	+6	+7	+7
Volume (%)	-5,9	-5,8	-5,3	-5,0	-5,5
Módulo 100% (%)	+69,9	+70,2	+61,6	+57,7	+52,3
Módulo 300% (%)	+44,0	+45,3	+45,8	+36,1	+37,4
Tensão de Ruptura (%)	-1,6	+4,7	+7,5	+5,0	+10,2
Alongamento na Ruptura (%)	-24,3	-20,9	-18,2	-20,0	-8,1

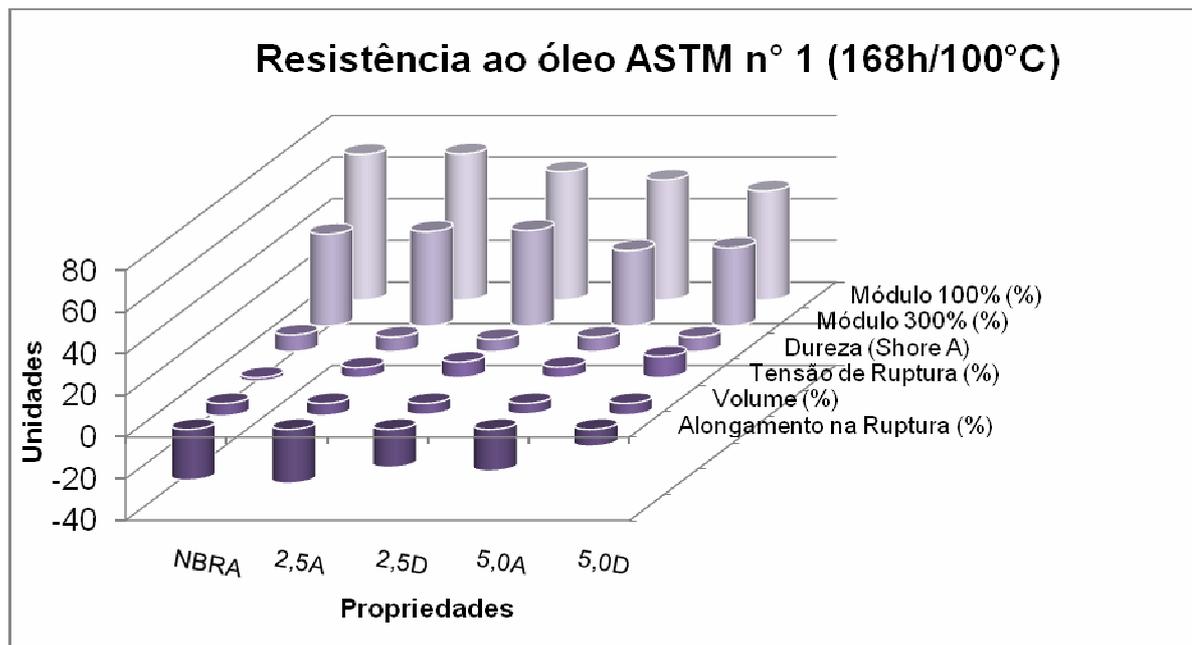


Figura 26: Variações das propriedades físicas após teste de imersão no óleo ASTM n° 1.

3.5 Propriedades de resistência ao óleo IRM 903

Conforme a Tabela 15 e a Figura 27, percebe-se que não houve variações significativas entre os compostos, destacando-se nos resultados novamente a amostra 5,0A, que apresentou os menores alterações nos módulos 100 e 300%. Observa-se também que a amostra NBRA (branco) apresentou uma leve perda em todos os testes de resistência na propriedade de tensão de ruptura, enquanto que as demais (com a adição da MMT) apresentaram um incremento nesta propriedade, observa-se também que a contração sofrida nas amostras com MMT tende a ser levemente menor que a sofrida pela amostra NBRA, indicando uma maior resistência destas aos agressores aqui estudados, devido provavelmente a um maior impedimento destas a esses fluidos, atribuído a elevada razão de aspecto da MMT.

Tabela 15: Propriedades de resistência ao óleo IRM 903 das amostras.

Resistência ao Óleo IRM 903 – 168h/100°C	NBRA	2,5A	2,5D	5,0A	5,0D
Dureza (Shore A)	+5	+4	+5	+5	+4
Volume (%)	-2,4	-2,0	-1,6	-1,7	-1,8
Módulo 100% (%)	+34,7	+34,3	+44,4	+23,1	+29,5
Módulo 300% (%)	+33,1	+29,0	+34,2	+22,0	+26,8
Tensão de Ruptura (%)	-3,2	+4,4	+0,2	+0,9	+5,8
Alongamento na Ruptura (%)	-23,5	-11,8	-23,5	-16,7	-9,3

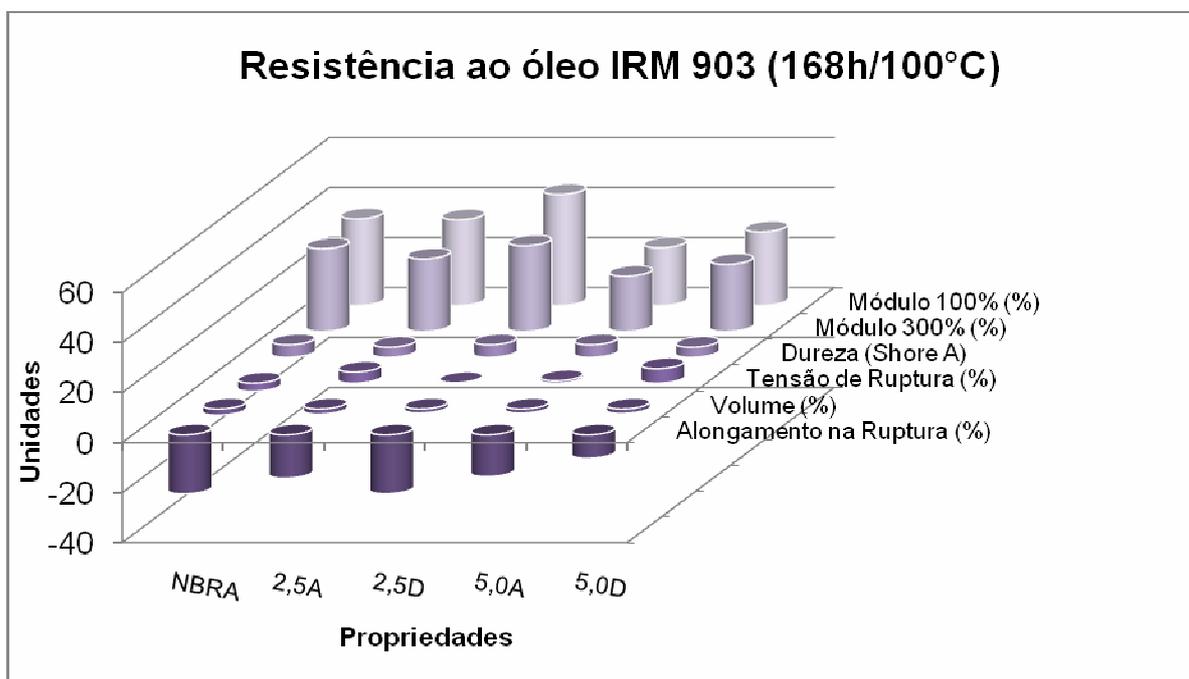


Figura 27: Variações das propriedades físicas após teste de imersão no óleo IRM 903.

3.6 Microscopia das amostras

Na Figura 28 pode se observar que as amostras com 2,5% de nanocarga apresentaram uma melhor mistura da nanocarga do que nas de 5,0%. Na amostra NBRA, apareceram alguns pontos de um ingrediente mal disperso, menores e em menor quantidade do que nas demais, sendo esta o branco, os pontos dos tamanhos de $4,55 \times 10^{-3}$ até 0,023 mm, variação do tamanho de partículas encontradas nesta amostra NBRA, foram desprezados nas demais amostras. Foi realizada microscopia também em uma amostra com mesma formulação da NBRA, porém processada em um banbury (misturador interno), produzida com 35 kilogramas, para comparação com a amostra NBRA, produzida em cilindro de laboratório (800 gramas). Através da comparação pode-se concluir que os pontos que aparecem na

amostra NBRA podem ser considerados normais, e não um problema de processo, sendo que na amostra processada em banbury, em volume de produção, apresentou a mesma concentração e faixa de tamanho de pontos do que a amostra NBRA processada em cilindro, conforme Figura 28. Estes pontos nas amostras NBRA e a processada em banbury, após análise microscópica, foram atribuídos ao óxido de zinco presente na formulação.

Na amostra 2,5A a variação do tamanho de partículas ficou entre 0,030 e 0,099 mm, sendo a média em torno de 0,040 mm.

Na amostra 2,5D a variação do tamanho de partículas ficou entre 0,025 e 0,040 mm, sendo a média em torno de 0,032 mm.

Na amostra 5,0A a variação do tamanho de partículas ficou entre 0,030 e 0,207 mm, sendo a média em torno de 0,068 mm.

Na amostra 5,0D a variação do tamanho de partículas ficou entre 0,036 e 0,104 mm, sendo a média em torno de 0,063 mm.

Não houve uma variação significativa das médias do tamanho de partículas encontradas entre as amostras de mesmas concentrações. Porém houve um considerável aumento da média do tamanho de partículas das amostras de 2,5% para as de 5,0% de nanocarga, sendo este aumento praticamente o dobro. Esse aumento sugere que quanto maior a concentração de nanocarga, maior será a dificuldade de misturar esta na matriz polimérica.

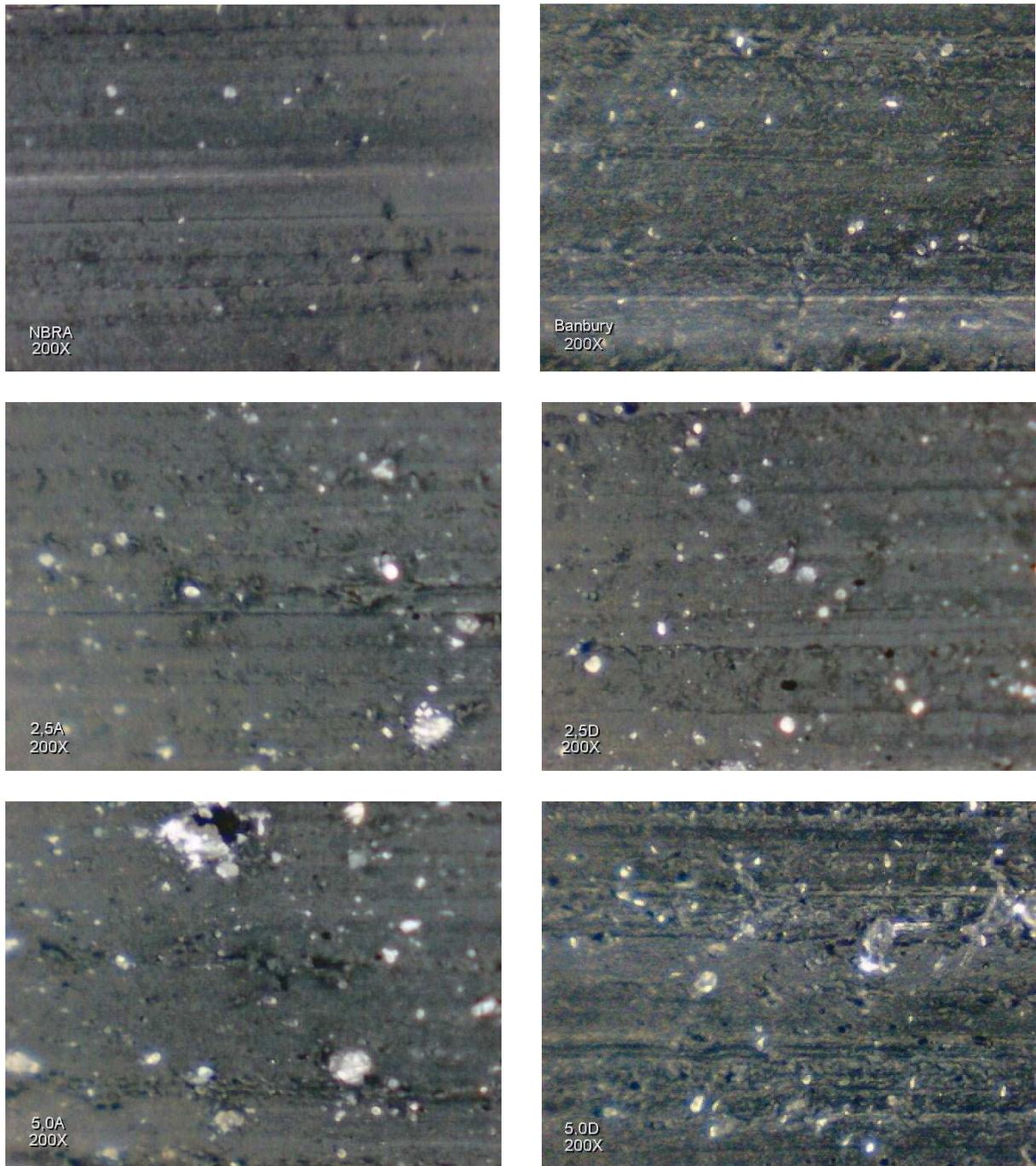


Figura 28: Microscopias das amostras.

3.7 Curvas termogravimétricas

Conforme Figura 29 e Tabela 16, referentes às curvas termogravimétricas das amostras, observa-se que houve o mesmo percentual residual, correspondente a massa inicial de amostra, para a amostra NBRA e a amostra processada em banbury, de 2,61. Este residual retribuiu ao óxido de zinco presente na formulação em 1,65% e há um pequeno resíduo de negro-de-fumo não oxidado. Sendo estas amostras o branco, descontou-se este valor (2,61%)

do resíduo das demais amostras. O valor percentual restante das amostras 2,5A, 2,5D, 5,0A e 5,0D foram 2,06, 1,95, 4,80 e 4,98, respectivamente.

Nas amostras 2,5A e 2,5D houve um residual percentual menor que o esperado de 2,5 referente a concentração da MMT nestas amostras, essa perda atribui-se a pequena quantidade de amostra utilizada para o ensaio.

As amostras 5,0A e 5,0D apresentaram um residual percentual bem próximo do esperado de 5,0%.

Pode-se observar também que não houve alterações significativas nas propriedades térmicas das amostras com o incremento da MMT.

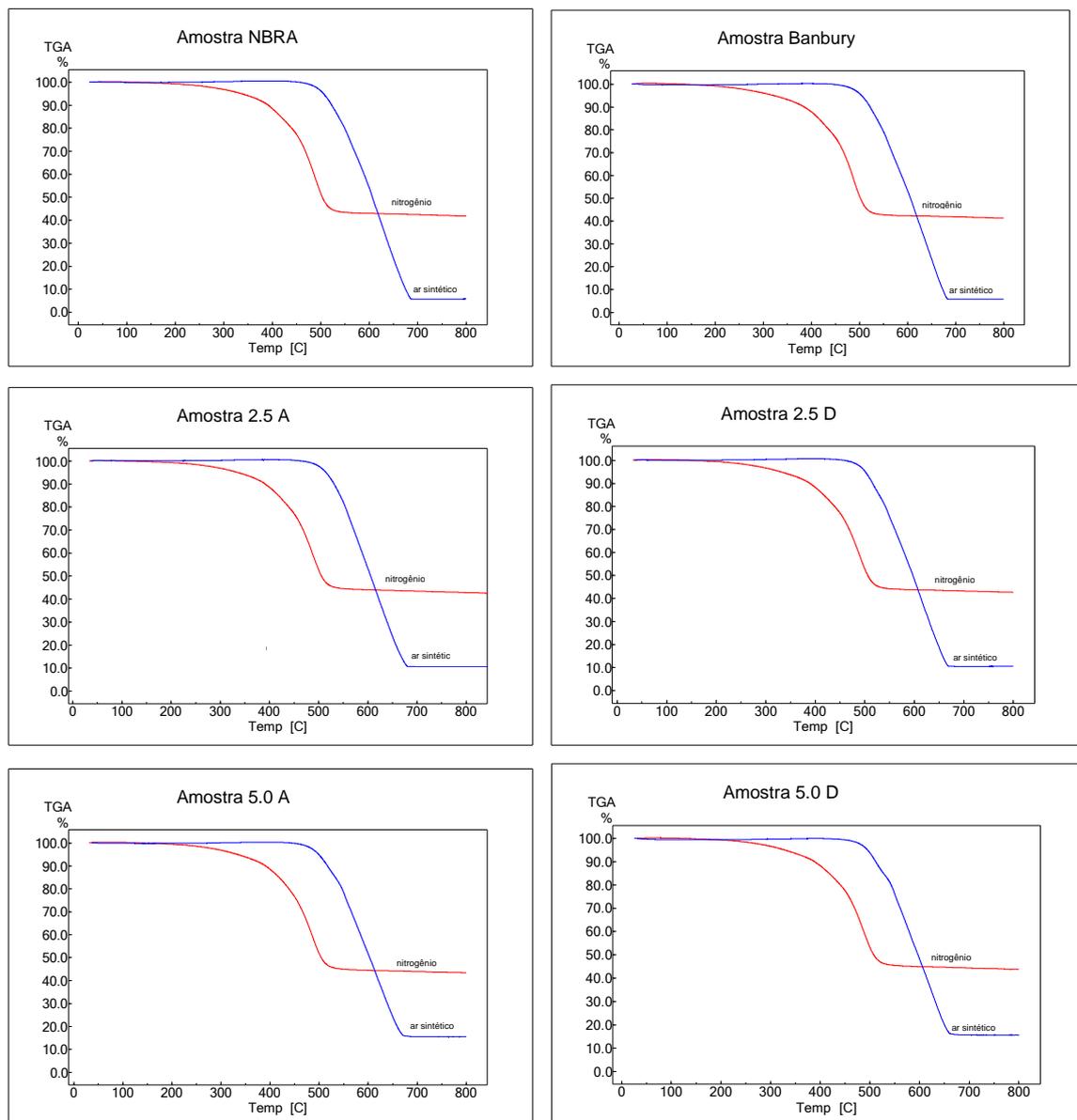


Figura 29: Curvas termogravimétricas das amostras.

Tabela 16: Dados obtidos nos termogramas

Amostras	Sob atmosfera de nitrogênio		Sob atmosfera de ar sintético		Residual final (%)*
	Temp. média de degradação (°C)	Residual (%)	Temp. média de degradação (°C)	Residual (%)	
NBRA	465,3	55,7	599,2	5,9	2,6
Banbury	464,0	56,5	601,1	6,0	2,6
2,5A	463,3	54,0	596,2	10,2	2,1
2,5D	465,2	54,4	587,2	10,0	2,0
5,0A	463,3	53,4	588,3	15,9	4,8
5,0D	463,8	54,0	582,5	16,5	5,0

*percentual residual da massa inicial de amostra.

4 CONCLUSÃO

Através dos ensaios realizados, foi possível realizar um estudo das modificações das propriedades físico-mecânicas e químicas ocorridas em uma formulação de NBR pela adição de 2,5 e 5,0% de nanocarga MMT.

Observou-se com o aumento da concentração da MMT na formulação, um aumento na dureza, densidade, e na resistência a deformação por compressão (DPC) dos compostos estudados.

Analisando o ensaio de abrasão aplicado, foi constatado que o aumento da MMT na formulação causa uma leve tendência à redução na resistência ao desgaste, retribui-se essa perda de propriedade a baixa dispersão apresentada da MMT na matriz.

Através dos ensaios de tração percebe-se que a adição da MMT não apresentou diferenças significativas para os módulos de 100 e 300%. Porém houve perdas nas propriedades de tensão e alongamento de ruptura de 20 e 25%, respectivamente.

No ensaio de rasgamento, o aumento da concentração da nanocarga nas misturas levou a uma melhora nesta propriedade, sendo que nas amostras 2,5A e 5,0A os resultados foram mais significativos do que nas amostras 2,5D e 5,0D.

A adição da MMT não apresentou diferenças significativas nas propriedades reométricas, apenas destacando-se um leve aumento do MH com a adição desta.

No ensaio de resistência ao calor, não foram constatadas variações significativas na dureza e nos ensaios de tensão com a adição da MMT. Sendo que as amostras que mais se destacaram neste ensaio foi a 5,0A nos módulos de 100 e 300% e alongamento na ruptura, a

qual sofreu as menores alterações de propriedades, e a amostra 2,5D que obteve a maior perda de alongamento dentre as demais.

As amostras também não mostraram variações significativas nos testes de imersão em óleos ASTM n° 1 e IRM 903. Sendo que se destacaram nestes a amostra 5,0D com a menor alteração de alongamento e a amostra 5,0A com a menor alteração no módulo 300%, em ambos os óleos.

Através da análise termogravimétrica observa-se que não houve alteração significativa nas propriedades térmicas das amostras com o incremento da MMT.

Na microscopia ficou demonstrado visivelmente que a nanocarga MMT PVG não dispersou conforme o esperado na matriz polimérica nas concentrações de 2,5 e 5,0%, justificando as perdas de propriedades de abrasão, tensão e alongamento de ruptura. Devendo ser estudado novas concentrações e métodos de dispersão desta para obterem-se melhores resultados.

5 SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO ESTUDO

Com base nos resultados obtidos sugerimos uma seqüência de novos trabalhos nesta linha de nanocompósitos:

- Novos métodos de dispersão das nanocargas na matriz polimérica;
- Efeito do uso de compatibilizantes;
- Tendência das propriedades em função de menores concentrações de nanocarga (1,0 e 2,0%);
- Variação de tipos de nanocargas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ CANEVAROLO Jr, Sebastião V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2002.
- ² ROCHA, Edmundo C.; HAMMEL, Viviane, M. e PIEROZAN, Nilso J. **Tecnologia de Transformações dos Elastômeros**, 2º Edição revisada e ampliada. Centro Tecnológico de polímeros SENAI, 2003.
- ³ MONTEIRO, Elisabeth; SOARES, Bluma G.; LUCAS, Elizabete, F. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001.
- ⁴ <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borrachas.php>, acessado em agosto de 2008.
- ⁵ Resposta Técnica do SENAI. **Elastômero no Cloro**, SBRT.
- ⁶ http://www.rpikorea.com/psg_1.html, acessado em março de 2009.
- ⁷ RABELLO, Marcelo. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.
- ⁸ Resposta Técnica do SENAI. **Polímeros Aditivados**, SBRT.
- ⁹ **Manual da Borracha**, Struktol.
- ¹⁰ GARBIM, J.; **Plastificantes para compostos de borracha**, borracha atual, pág. 14 a 29.
- ¹¹ <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm>, acessado em setembro de 2008.
- ¹² LIBERMAN, Susana. **Nanocompósitos Poliméricos: Novos mercados para a indústria do plástico**. Braskem.
- ¹³ TEDESCO, Adriana. **Dossiê Técnico: Nanotecnologia em Compostos Poliméricos**. SENAI-CETEP, 2007.
- ¹⁴ FIGUEIREDO, Eduardo S. **ORBYS - Alta performance em materiais: Nanocompósitos poliméricos**.

-
- ¹⁵ PAIVA, Lucilene B.; MORALES, Ana R. **Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, n° 2, p. 136-140, 2006.
- ¹⁶ LOVISON, Viviane, M. H.; BRITO, Karin, J. S.; PACHECO, Genilson, S. **Metrologia e ensaios básicos na indústria da borracha**, Centro Tecnológico de polímeros SENAI, 2003.
- ¹⁷ ASTM D 412 – 06a: Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension.
- ¹⁸ http://www.ides.com/property_descriptions/ASTMD624.asp, acessado em janeiro de 2009.
- ¹⁹ ASTM D 624 – 00: Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers.
- ²⁰ ASTM D 2240 – 05: Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness.
- ²¹ ASTM D 395-03: Standard Test Methods for Rubber Property – Compression Set.
- ²² ASTM D 2084 – 07: Standard Test Method for Rubber Property – Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter.
- ²³ ASTM D 573 – 99: Standard Test Method for Rubber – Deterioration in an Air Oven.
- ²⁴ ASTM D 471 – 06: Standard Test Method for Rubber Property – Effect of Liquids.
- ²⁵ PRODANOV, Cleber C.; Manual de metodologia científica. 3° ed. Novo Hamburgo: Editora Feevale, 2006.