



DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE BORRACHA NITRÍLICA COM MICA

Adriana Pereira

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Maria José O. C. Guimarães, D. Sc.
Regina Célia Reis Nunes, D. Sc.

Rio de Janeiro, Março de 2009.

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE BORRACHA NITRÍLICA COM MICA

Adriana Pereira

Projeto final de curso apresentado ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Leila Léa Yuan Visconti, D. Sc.
(IMA/UFRJ)

Maria Elizabeth F. Garcia, D. Sc.
(COPPE/UFRJ)

Eliana M. Alhadeff, D. Sc.
(EQ/UFRJ)

Orientado por:

Maria José O. C. Guimarães, D. Sc.
(EQ/UFRJ)

Regina Célia Reis Nunes, D. Sc.
(IMA/UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ-Brasil
Março de 2009

Pereira, Adriana.
Desenvolvimento de Compósitos de Borracha Nitrílica com Mica / Adriana Pereira. Rio de Janeiro.UFRJ/EQ, 2009
Projeto final de curso - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009

Orientador: Maria José O.C Guimarães e Regina Célia Reis Nunes
1. Adriana Pereira. 2. Mica. 3. Borracha Nitrílica. 4. Projeto Final. (Graduação UFRJ/EQ). 5. Maria José O.C Guimarães e Regina C. R. Nunes. I.Titulo

Dedico esta obra aos meus amados Pai, Mãe, Irmão e grandes amigos pelo apoio, dedicação e carinho ao longo dos anos.

Agradecimentos

À Deus por seu acompanhamento em todos esses anos.

Ao Instituto de Macromoléculas (IMA) pela grande colaboração, ou seja, liberação da utilização de seus equipamentos e produtos.

A Professora Regina Célia Nunes, pela elaboração da idéia e indicação de desenvolvimento do estudo.

O apoio do aluno de Mestrado, Fernando Lopez pelo apoio na realização das atividades.

A Biblioteca do IMA, pelo empréstimo de suas teses para apoio na construção da atividade.

A Professora Maria José O. C. Guimarães pelo apoio no desenvolvimento, elaboração e aperfeiçoamento do Projeto Final.

Resumo do Projeto Final de curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE BORRACHA NITRÍLICA COM MICA

Adriana Pereira

Março, 2009

Orientadores: Maria José O. C. Guimarães, D. Sc.
Regina Célia Reis Nunes, D. Sc.

Normalmente, a maioria das composições elastoméricas contém cargas que podem ser de vários tipos. Em alguns casos elas funcionam simplesmente para redução de custos ou para melhorar algumas propriedades.

Assim, este Projeto teve como objetivo o estudo da utilização de mica como carga em borracha nitrílica (NBR), visando à aquisição de conhecimentos para o entendimento das interações carga-elastômero. Foi também realizado um estudo de tendências de mercado para os elastômeros NBR.

Os compósitos de NBR-Mica foram obtidos variando-se o teor de carga de 0 a 30 phr. Estas composições foram caracterizadas quanto as propriedades reométricas (tempo de pré-vulcanização, tempo ótimo de cura, torque mínimo, torque máximo e índice de velocidade de cura), mecânicas (resistência à tração, ao rasgamento, dureza, resiliência) e fisico-químicas (fração de volume de borracha na rede inchada (V_r) e densidade de ligações cruzadas).

Foram obtidos resultados promissores com os valores de carga utilizados. As propriedades reométricas não foram afetadas de forma significativa. As propriedades mecânicas como dureza, resistência à tração, resistência ao rasgamento e alongamento, aumentaram com o aumento do teor de mica. A composição de NBR pura é a que apresentou menor poder de inchamento e maior densidade de ligações cruzadas. Dentre as composições com carga, a que apresentou maior densidade de ligações cruzadas e menor poder de inchamento foi a de teor de mica de 20 phr.

ÍNDICE

Capítulo I- Introdução e Objetivo.....	1
I.1- Introdução	1
I.2- Objetivo.....	2
Capítulo II- História da Borracha, Borracha Nitrílica e Mica.....	3
II.1- História da Borracha.....	3
II.2- História da Borracha Nitrílica.....	6
II.3- História das cargas reforçantes.....	7
II.4- História das cargas reforçantes-Mica.....	8
Capítulo III - Propriedades.....	10
III.1- Propriedades dos vulcanizados de NBR.....	10
III.2- Considerações sobre formulações de NBR.....	12
Capítulo IV- O mercado de Elastômeros.....	14
IV.1- Tendências de Mercado.....	14
IV.2- Importações e exportações- Borracha Nitrilica.....	17
Capítulo V-Experimental.....	19
V.1- Materiais e Métodos.....	19
V.2- Caracterização das composições.....	21
V.2.1- Propriedades Reométricas.....	21
V.2.2- Propriedades Físico-Mecânicas.....	21
V.2.3-Análises Físico-Químicas.....	23
Capítulo VI-Resultados e Discussão.....	25
VI.1- Determinação dos parâmetros reométricos.....	25
VI.2- Propriedades Físico-Mecânicas.....	25
VI.2.1- Resistência à tração, ao Rasgamento e Alongamento na ruptura.....	26
VI.2.2- Dureza.....	28
VI.2.3- Resiliência.....	29
VI.2.4- Densidade.....	30

VI.3 -Análises Físico-Químicas.....	31
VI.3.1- Densidade de ligações cruzadas.....	31
Capitulo VII- Conclusão.....	33
Capitulo VIII- Referências Bibliográficas.....	34

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura IV.1 - Distribuição da demanda por aplicação	16
Figura IV.2 - Distribuição da demanda por consumo.....	16
Figura IV.3 - Consumo na América Latina e no Brasil de elastômeros.....	17
Figura VI.1 - Propriedades Mecânicas de composições de NBR/Mica. A) Resistência à tração e B) Alongamento na ruptura.....	27
Figura VI.2 - Resistência ao rasgamento de composições NBR/Mica.....	29
Figura VI.3 - Dureza de composições de NBR/Mica em função do teor de Mica.....	29
Figura VI.4 - Resiliência em função do teor de Mica.....	30
Figura VI.5 - Densidade em função do teor de Mica.....	30
Figura VI.6 - Fração em volume das diversas quantidades de Mica.....	32
Figura VI.7 - Densidade de ligações cruzadas das diversas quantidades de Mica.....	32

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III - Sistemas de vulcanização para Borracha Nitrílica.....	13
Tabela IV.1 - Indicadores econômico-financeiro.....	17
Tabela IV.2 - Produção e vendas declaradas (t/ano).....	18
Tabela IV.3 - Importações e exportações (t/ano e US\$-fob).....	18
Tabela.V.1 - Formulação empregada no preparo das composições NBR/Mica.....	20
Tabela VI.1 - Parâmetros reométricos das misturas NBR/Mica.....	25
Tabela VI.2 - Propriedades Mecânicas das composições NBR/Mica.....	26
Tabela VI.3 - Fração em volume e Densidade de Ligações Cruzadas versus quantidades de Mica.....	32

Capítulo I

Introdução e Objetivo

I.1 - Introdução

A maioria das composições de borracha contém cargas, que podem ser de vários tipos. Em alguns casos elas funcionam simplesmente pela redução do custo, e em outros para melhorar as propriedades como resistência à tração, ao rasgamento e à abrasão. No primeiro caso elas são conhecidas como cargas reforçadoras. As cargas reforçadoras mais utilizadas em elastômeros são negro de fumo e sílica. As cargas que conferem algum reforço às composições de borracha, porém não tão expressivo quanto negro de fumo ou sílica, são classificadas como cargas semi-reforçadoras, como é o caso de algumas cargas minerais (mica).

Quimicamente as micas são constituídas por silicato de alumínio e potássio, contendo quantidades de magnésio, ferro, lítio e flúor, dependendo particularmente da origem e variedade.

O uso da mica em polímeros não é muito grande em comparação ao seu emprego em cimento e asfalto, mas vários trabalhos têm apontado sua aplicação em termoplásticos, termorrígidos e elastômeros.

A borracha nitrílica (NBR) é uma borracha de fabricação nacional e, por ser um elastômero polar, tem grande aplicação na indústria automotiva, principalmente quando resistências térmicas e a solventes orgânicos são necessárias. Devido ao preço, o NBR é usado em aplicações onde, para além de boas propriedades mecânicas e/ou boa resistência a fadiga dinâmica, é também exigida boa resistência ao inchamento em óleo e/ou em gasolina, boa resistência ao envelhecimento por calor e à abrasão. É utilizada na indústria em geral, indústria automotiva e no setor dos óleos minerais.

II.2 - Objetivo

Este trabalho teve como objetivo o estudo da utilização de mica como carga em composições de borracha nitrílica de modo a avaliar a influência da concentração de mica nas propriedades físico-mecânicas, físico-químicas e reométricas dessas composições.

Este projeto está estruturado em oito capítulos:

O capítulo I Introdução e Objetivo já apresentado.

No capítulo II descreve-se a história da Borracha Nitrílica e da carga reforçante (Mica), os setores de utilização, as características do elastômero e da carga mineral.

No capítulo III são apresentadas as propriedades dos vulcanizados de NBR.

No capítulo IV aborda-se sobre o mercado dos elastômeros em especial o da Borracha Nitrílica.

No capítulo V são abordados as normas e procedimentos utilizados no trabalho experimental.

No capítulo VII apresenta-se os resultados e discussão.

Os capítulos VII e VIII apresentam respectivamente as conclusões e as referências bibliográficas utilizadas na elaboração deste trabalho.

Capítulo II

História da Borracha, Borracha Nitrílica e Mica

II.1 - História da Borracha

De acordo com Santos (2005), borracha já era conhecida dos índios antes do descobrimento da América. Em 1525, P. d'Anghieria relatou ter visto os índios mexicanos jogarem com bolas elásticas. Charles de la Condamine foi o primeiro a fazer um estudo científico sobre a borracha, que ele conheceu durante viagem ao Peru, em 1735. Um engenheiro francês, Fresneau, que la Condamine havia encontrado na Guiana, estudara a borracha no local e concluiu que esta não era senão "uma espécie de óleo resinoso condensado"⁽¹⁾⁽²⁾.

O primeiro emprego da borracha foi como apagador. Foi Magellan, descendente de célebre navegador, quem propôs este uso. Priestley, na Inglaterra, difundiu-o e a borracha recebeu em inglês o nome de "India Rubber", que significa "Raspador da Índia". A palavra borracha teve sua origem numa das primeiras aplicações úteis deste produto, dada pelos portugueses, quando foi utilizada para a fabricação de botijas, em substituição às chamadas borrachas de couro que os portugueses usavam no transporte de vinhos ⁽¹⁾⁽²⁾.

Macquer, retomando os trabalhos de la Condamine, pela primeira vez indicou o modo de fabricação de tubos flexíveis de borracha. Desde então numerosos artesãos se interessaram pela borracha: o ourives Bernard, o boticário Winch, Grossart, Landolles, e outros. Em 1820 um industrial inglês, Nadier, fabricou fios de borracha e procurou utilizá-los em acessórios de vestuário. Por essa época começou a reinar na América a febre da borracha: os calçados impermeáveis dos índios faziam sucesso. Produziam-se tecidos impermeáveis e botas de neve na Nova Inglaterra ⁽¹⁾.

Em 1832 foi criada a fábrica de Rosburg. Infelizmente, as alterações que os artefatos de borracha natural não vulcanizada sofriam sob a influência do frio, tornando-se quebradiços, e o inconveniente de aderirem-se uns aos outros se ficassem expostos aos raios de sol, desinteressaram os consumidores. Goodyear, após tentar desenvolver por longo tempo um processo para o melhoramento das qualidades da borracha (incorporação de ácido nítrico, por exemplo) e ser levado à ruína, descobriu em 1840, a vulcanização ⁽¹⁾.

Um fato curioso: em 1815, Hancock, modesto serralheiro, tornou-se um dos maiores fabricantes do Reino Unido. Ele havia inventado um colchão de borracha e, associado a Mac Intosh, fabricava as famosas capas impermeáveis "mac intosh". Além disso, havia descoberto e realizava industrialmente o corte, a laminação e a prensagem da borracha. Tinha verificado a importância do calor na prensagem e construído uma máquina para este fim ⁽¹⁾.

Mac Intosh descobriu o emprego da benzina como solvente e Hancock preconizou a prévia "mastigação" e aquecimento, para obter uma perfeita dissolução da borracha. Hancock descobriu também a fabricação de bolas elásticas. Por fim, Hancock, em 1842, de posse da borracha vulcanizada de Goodyear, procurou e encontrou o segredo da vulcanização, fazendo enorme fortuna.

Em 1845 R.W. Thomson inventou o pneumático, a câmara de ar e até a banda de rodagem. Em 1850 fabricavam-se brinquedos de borracha, bolas ocas e maciças (para golfe e tênis). A invenção do velocípede por Michaux, em 1869, conduziu à invenção da borracha maciça, depois da borracha oca e, por último, à reinvenção do pneu, pois a invenção de Thomson havia caído no esquecimento. Payen estudou as propriedades físicas da borracha, do mesmo modo que Graham, Wiesner e Gérard.

Finalmente, Bouchardt realizou a polimerização do isopreno, entre 1879 e 1882, obtendo produtos de propriedades semelhantes à borracha. O primeiro pneumático para bicicleta data de 1830. Em 1895 Michelin teve a idéia audaciosa de adaptar o pneu ao automóvel. Desde então a borracha passou a ocupar um lugar preponderante no mercado mundial.

Sendo a borracha importante matéria-prima e dado o papel que vem desempenhando na civilização moderna, cedo foi despertada a curiosidade dos químicos para conhecer sua composição e, posteriormente, sua síntese. Desde o século XIX vêm sendo feitos trabalhos com esse objetivo, logo se esclarecendo que a borracha é um polímero do isopreno ⁽¹⁾.

Os russos e os alemães foram os pioneiros nos trabalhos de síntese da borracha. Mas os produtos obtidos não suportaram a concorrência da borracha natural. Somente com a Primeira Guerra Mundial a Alemanha, pelas circunstâncias, teve de desenvolver a industrialização de seu produto sintético. Foi o marco inicial do grande desenvolvimento da indústria de borrachas sintéticas, ou elastômeros, no mundo ⁽¹⁾.

II.2 - História da Borracha Nitrílica

Dentre os inúmeros tipos e variedades de borrachas existentes no mercado brasileiro, caracterizamos a borracha nitrílica como a mais utilizada nos diversos setores da atividade industrial. A borracha nitrílica começou a ser usada pela indústria devido a uma série de solicitações. Com a II Guerra Mundial, praticamente toda a produção ficou canalizada para fins militares, e hoje abrange todo parque industrial na fabricação de peças técnicas⁽³⁾.

A principal característica destes elastômeros é sua resistência ao óleo; esta resistência refere-se à capacidade do produto vulcanizado em conservar suas propriedades físicas originais tais como módulo, tensão de ruptura, resistência à abrasão e estabilidade dimensional quando em contato com óleos e combustíveis de modo geral. Esses elastômeros nitrílicos, pelas suas características, são usados numa linha muito variável de produtos, como: mangueiras para óleos e solventes, retentores, gaxetas, juntas, tubos, anéis o-ring, revestimentos de cilindros e de tanques. Quando misturados com PVC, apresentam propriedades interessantes para artigos que requerem resistência a óleos, a intempéries e a abrasão. A associação com PVC é positiva, dado que as borrachas nitrílicas são de natureza polar e servem como adesivos de peça de PVC entre si e de PVC com metal e colagem de sapatos. Estas misturas são resistentes ao ozônio e às intempéries e apresentam maior brilho nos extrudados e moldados, bem como permitem obter cores brilhantes, além de resistirem à abrasão e a óleos. Os vulcanizados de borracha nitrílica são apropriados para desempenhos até 121°C sob uso contínuo e em determinadas condições (imersão em óleo, ausência de ar, etc)⁽³⁾.

Foi no ano de 1931 que pela primeira vez apareceu uma referência à borracha nitrílica num documento relativo a uma patente francesa abrangendo a polimerização de butadieno e acrilonitrila⁽²⁾.

A borracha nitrílica pertence à classe das borrachas especiais resistentes ao óleo e é um copolímero de butadieno e acrilonitrilo, sendo a polimerização feita por um processo de emulsão, como o usado para o SBR, podendo ser realizada a quente ou a frio, obtendo-se os denominados, “*hot nitriles*” e “*cold nitriles*” conforme a temperatura é superior a 30 °C ou se situa entre 5 °C e 30 °C, respectivamente⁽³⁾.

A produção de NBR em escala industrial começou em 1934 na cidade alemã de Leverkusen tendo o primeiro tipo de NBR aparecido no mercado sob o nome de BUNA N e, mais tarde, como PERBUNAN N. Os diferentes graus (ou tipos) de NBR distinguem-se pelo conteúdo em

acrilonitrilo (abreviadamente ACN) o qual pode variar de uma forma geral de 18 a 51 % e pela viscosidade ⁽³⁾.

Na produção de NBR, tal como no caso do SBR, existem muitos parâmetros que variando originam uma grande diversidade de graus comerciais disponíveis. Alguns desses parâmetros são ⁽³⁾:

- teor em acrilonitrila que influencia diretamente a resistência ao óleo e à gasolina, bem como flexibilidade a baixa temperatura ;
- temperatura de polimerização que origina os ‘hot’ ou ‘cold’ nitrilos ;
- modificador da cadeia que provoca diferenças na viscosidade Mooney e no processamento;
- estabilizador que origina diferenças na cor e na estabilidade durante a armazenagem;
- misturas com PVC que produzem os tipos de borracha conhecida como NBR/PVC.

A borracha nitrílica (NBR) oferece um bom balanço entre a resistência a baixa temperatura (entre -10°C e -50°C), ao óleo, ao combustível e aos solventes, resistência essa função do teor em acrilonitrilo. Estas características combinadas com uma boa resistência a alta temperatura e à abrasão, tornam a borracha de NBR indicada para uma grande variedade de aplicações. Apresenta também boa resistência à fadiga dinâmica, baixa permeabilidade ao gás e a possibilidade de ser misturada com materiais polares como o PVC ⁽³⁾.

Existem grades especiais de NBR que contêm, ligados à cadeia do polímero, antioxidantes que tornando-se assim menos voláteis, originam grades de NBR que sejam menos solúveis em combustível e óleo, aumentando também a resistência ao calor . Há ainda vários outros tipos especiais de NBR, não só para serem usados com vantagem nos processos de vulcanização por transferência ou por injeção, como também, para que a necessidade de limpeza do molde seja menor, uma vez que diminui a ocorrência do fenômeno conhecido por “mold fouling”. Os grades referidos podem ser encontrados para vários produtores de NBR, tais como, por exemplo, Korea Kumho Petrochemical Co, Nitri-flex, Polimeri Europe e Zeon, sendo conhecidos como graus limpos, “green grades” ou “GNR” ou ainda “Nitriclean” (caso da Nitri-flex).

II.3 - História das Cargas Reforçantes

As cargas utilizadas nas formulações de borracha são ingredientes usados para reforçar as propriedades físicas, dar certas características de processamento, ou para reduzir custos. Uma carga reforçante aumenta dureza, a tensão de ruptura, o módulo, a resistência ao rasgo e ao desgaste de

um composto. Elas tem por função reforçar os elastômeros ou conservar as características dos elastômeros auto-reforçantes, como a borracha natural , policloropreno, etc. Se incluem em cargas reforçantes a maior parte dos negros de fumo, as sílicas, alguns silicatos sintéticos, e em menor grau alguns tipos especialmente tratados de caulim e carbonato de cálcio (finas partículas minerais) ⁽⁴⁾.

As cargas pretas são representadas pelos negros de fumo, classificados em primeiro lugar, pelo processo de obtenção e em seguida pelo tamanho da partícula, estrutura e outras características ⁽⁴⁾.

As cargas claras são diferentes de negro de fumo. As mais importantes sob o ponto de vista técnico são as sílicas precipitadas com diâmetro de partícula da mesma ordem de grandeza dos negros de fumo reforçantes, isto é, cerca de 25 nm e com idêntico poder de reforço. Além das sílicas precipitadas temos também as sílicas pirogênicas de alto grau de pureza, partícula primária na faixa de 5 a 15 nm de excelentes propriedades elétricas⁽⁴⁾.

As cargas inertes ou de enchimento têm como função baratear e conferir boas características de processamento, tais como a força imposta pelo material não vulcanizado, extrusão uniforme, redução da dilatação do extrudado e diminuição da mesma. Entre as cargas de enchimento destacam-se o caulim, o carbonato de cálcio, a barita, o talco, etc ⁽⁴⁾.

A seleção de cargas reforçantes ao lado de elastômeros e do sistema de vulcanização é uma das mais importantes tarefas em formulações ⁽⁴⁾.

As cargas reforçantes têm uma profunda influência nas propriedades físicas e de processamento do composto. As propriedades e a processabilidade de um composto reforçado com negro de fumo são muito afetados pelo tamanho da partícula e pela estrutura do tipo de negro de fumo. As cargas finas requerem maior energia para serem dispersas no elastômero e por isso dificultam mais o processamento ⁽⁴⁾.

O tamanho de partícula da carga tem uma influência importante em varias propriedades, sobretudo na tensão de ruptura do composto de borracha. Compostos contendo negro de fumo de tamanho de partícula pequena apresentam altas tensões de ruptura para um ótimo de carga. O módulo é primordialmente função da estrutura e da quantidade de negro de fumo incorporado em um composto ⁽⁴⁾.

Compostos contendo negro de fumo de alta estrutura tem altos módulos. O módulo usualmente aumenta com o aumento da quantidade de negro de fumo e poder de reforço. Da mesma

forma que o módulo, o alongamento é basicamente função da estrutura geram baixos alongamentos⁽⁴⁾.

II.4 - História das Cargas Reforçantes - Mica

O grupo de minerais “mica” inclui diversos minerais aproximadamente relacionados, do grupo dos filossilicatos, que têm a divisão basal altamente perfeita. Todos são cristais monoclinicos, com tendência para pseudo-hexagonal, e são similares na composição química. A divisão altamente perfeita, que é a característica mais proeminente da mica, é explicada pela disposição hexagonal de seus átomos ao longo de planos sucessivamente paralelos⁽⁵⁾.

A palavra "mica" pensa-se ser derivada do latim palavra "micare", significando brilho, em referência à aparência brilhante deste mineral (em especial quando em escalas pequenas)⁽⁶⁾.

As cargas minerais têm sido utilizadas em misturas com os mais variados tipos de polímeros, misturas estas chamadas compósitos, com a finalidade de barateamento de custos e, mais particularmente, porque agregam melhorias das características físicas e químicas das peças fabricadas. As indústrias químicas fabricantes de polímeros têm procurado desenvolver novos tipos de polímeros. A disputa torna-se acirrada pelo grande mercado consumidor que existe. As empresas tentam, então, atender as mais diversas necessidades de tipos e características físicas e químicas dos materiais e peças fabricados pelas indústrias consumidoras. No Brasil as cargas minerais ainda são utilizadas pelas indústrias, na sua maioria, de forma empírica, em misturas com os polímeros. O entendimento das propriedades intrínsecas das cargas minerais e dos polímeros, da influência da tensão superficial na interação entre eles, o desenvolvimento de novos equipamentos de medida da tensão superficial, o desenvolvimento de agentes de tratamento superficial visando melhorar a compatibilidade de energia entre a carga mineral e o polímero, tudo isso tem contribuído para uma melhor compreensão e previsão das propriedades de compósitos e nanocompósitos. Várias pesquisas têm sido desenvolvidas nesta direção, cujo intuito principal é o de comparar o efeito do uso, em polímeros, de cargas minerais diversas, tratadas e não tratadas superficialmente com agentes químicos como silanos e ácidos graxos. As características físicas e químicas dos produtos destas misturas, como alongamento, tensão de ruptura à flexão, deformações ao calor, etc, são medidas e definidas, constatando-se modificações nestas propriedades quando comparadas com as mesmas propriedades para os polímeros puros⁽⁵⁾.

Capítulo III

Propriedades

III.1 - Propriedades dos vulcanizados de NBR

A resistência ao óleo é a propriedade mais importante da borracha nitrílica. A grande maioria das propriedades dos vulcanizados de NBR depende do teor em ACN e do tipo e quantidade de plastificante usado na formulação. Uma maior resistência ao óleo, ao combustível, à benzina ou a qualquer outro líquido, traduz-se num menor aumento de volume (menor inchamento) dos provetes de NBR quando mergulhados nos líquidos referidos ⁽⁶⁾.

Analisando em particular o aumento de volume da borracha de NBR, podemos inferir que quanto maior for o conteúdo aromático do óleo ou do combustível no qual o vulcanizado de NBR é mergulhado maior será o inchamento (variação de volume) por ele sofrido. Devemos ter também em consideração que a maioria dos plastificantes usados para melhorar a resistência à baixa temperatura é extraível, o que pode influenciar bastante o inchamento que, para além dos fatores anteriormente referidos, depende também da densidade de reticulação do vulcanizado ⁽⁶⁾.

A borracha de NBR combinada com cargas reforçantes, negro de carbono ou sílica, permite a obtenção de vulcanizados com excelentes propriedades físicas. As propriedades mecânicas, as quais foram fortemente influenciadas pelo tipo e teor de carga, dependem também da temperatura de vulcanização ⁽⁵⁾.

A resistência à deformação por compressão depende principalmente do conteúdo em ACN, do tipo de NBR usado e do sistema de vulcanização escolhido, conseguindo-se obter excelentes valores para esta propriedade ⁽⁵⁾. Quanto maior for a resistência à deformação por compressão, menor será, obviamente, o valor obtido nos ensaios de “*compression set*”.

A elasticidade do NBR é consideravelmente menor do que a de vulcanizados comparáveis de NR ou SBR, conseguindo-se obter uma elasticidade relativamente elevada usando misturas de borracha baseadas em grades de NBR com um baixo teor em ACN, negros de fumo semi-reforçantes (por exemplo, N 772) e plastificantes “tipo ester” ou “baseados em ester” ⁽⁶⁾.

A resistência à abrasão dos vulcanizados de NBR formulados com cargas reforçantes é cerca de 30% superior à de vulcanizados comparáveis de NR e cerca de 15% superior à de vulcanizados comparáveis baseados em SBR ⁽⁶⁾.

A dureza dos vulcanizados de NBR com baixo e médio teor em ACN, mantém-se constante num intervalo grande de temperatura (70°C a 130°C), enquanto a tensão de ruptura diminui significativamente com o aumento da temperatura ⁽⁶⁾.

Relativamente à resistência elétrica e dado que a borracha nitrílica é considerada um semi-condutor, os seus vulcanizados são pouco adaptáveis para serem usados quando é necessário um isolamento elétrico ⁽⁶⁾.

A borracha nitrílica tem uma fraca resistência ao ozônio, ao envelhecimento e à intempérie, embora superior à da borracha natural (NR).

Em relação a resistência química, referimos que os vulcanizados de NBR apresentam ⁽⁶⁾.

Boa Resistência Química;

- aos hidrocarbonetos alifáticos como por exemplo, propano, butano e benzina;
- aos líquidos hidráulicos dificilmente inflamáveis do tipo HCF;
- ao óleo e massa mineral;
- à água;
- a muitos ácidos diluídos, bases e solução salina à temperatura ambiente.

Média Resistência Química;

- aos combustíveis com alto teor aromático;
- aos líquidos hidráulicos do grupo HFA dificilmente inflamáveis e do grupo HFB.

Fraca Resistência Química;

- aos hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo, benzeno;
- aos hidrocarbonetos clorados, por exemplo, tricloroetileno;
- a solventes polares, por exemplo, acetona.

Os vulcanizados de NBR/PVC apresentam melhor resistência ao ozônio do que os de NBR. As misturas de NBR são formuladas de uma forma semelhante às de NR e SBR, sendo a seleção do polímero e conseqüentemente o teor em ACN importante para a obtenção do melhor balanço entre a resistência ao óleo e a flexibilidade a baixa temperatura. Como já anteriormente referido, quanto

mais ACN, maior a resistência ao óleo e ao combustível, ou seja, menor é o aumento de volume (inchamento) verificado, pior a flexibilidade a baixa temperatura.

Os antioxidantes devem ser escolhidos de modo a aumentar a resistência ao ozônio e à intempérie nas formulações de NBR. O bom estado da superfície obtida é outra vantagem dos mesmos vulcanizados. Todavia, a elasticidade, a flexibilidade a baixa temperatura e a resistência à deformação por compressão, pioram ⁽⁶⁾.

III.2 - Considerações sobre Formulações de NBR

Em função do uso da peça de borracha a produzir, devem ser considerados nessa escolha, a resistência ao calor, à extração e a possibilidade de ser ou não usado um antioxidante “manchante”. Se tal for possível, usa-se antioxidantes tipo amina; se o antioxidante tiver que ser “não manchante”, então devemos usar fosfatos ou derivados do fenol ⁽⁷⁾. A borracha nitrílica não é resistente ao ozônio, pelo que necessita de um antiozonante para ficar protegida.

Os plastificantes são normalmente utilizados para melhorar o processo e as propriedades a baixa temperatura, sendo tipicamente do tipo éster, óleos aromáticos e derivados polares, podendo ser extraíveis ou não. Os plastificantes melhoram ainda a resiliência e diminuem a dureza. São normalmente usados três tipos de plastificantes: ésteres orgânicos para obter a melhor flexibilidade a 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 a alta temperatura. Este último tipo tem baixa volatilidade e é difícil de extrair ⁽⁷⁾. Há plastificantes especiais que conferem aos vulcanizados a característica elétrica de serem antiestáticos.

A borracha de NBR também necessita da adição de negro de fumo ou de sílica para que propriedades como a tensão de ruptura, o rasgamento e a resistência à abrasão possam atingir valores razoáveis ou bons ⁽⁷⁾.

Os sistemas de vulcanização usados com o NBR podem ser sistemas baseados em enxofre, em doadores de enxofre ou em peróxidos. Devido à rápida velocidade de vulcanização da borracha nitrílica é comum usar-se somente um acelerador, frequentemente da classe das sulfenamidas. Podemos aplicar ao NBR as mesmas linhas de orientação que para o SBR. Contudo, e por comparação, para além do enxofre que é menos solúvel no NBR do que no SBR, os dados de enxofre, e particularmente os sistemas de vulcanização semi-eficiente (SEV) e eficientes (EV),

desempenham um papel muito importante na obtenção de uma elevada resistência ao calor e de uma boa resistência à deformação por compressão dos vulcanizados (baixos valores de “*compression set*”). Os melhores resultados têm sido obtidos com os aceleradores convencionais, MBTS, sulfanamidas, tiurames, ditiocarbamatos e guanidinas ⁽⁷⁾.

Na tabela III, apresenta-se alguns exemplos de sistemas de vulcanização para a borracha de NBR ⁽⁷⁾. **Tabela III: Sistemas de Vulcanização para Borracha Nitrílica**

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	Vulcanização rápida. Boa resistência à deformação por compressão.
DTDM = 1,0 OTOS = 2,0 TMTM = 1,5	Sistema eficiente (EV). Excelente envelhecimento ao calor
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

*MBTS – 2,2 Dibenzoatiazil Dissulfeto / TMTD- Dissulfeto de Tetrametila / TETD – DifenilGuanidina / DTDM- 4,4 Ditioldimofolina / TMTM – Tetrametilthium Monosulfide/

Capítulo IV

O Mercado de Elastômeros

IV.1 - Tendências de Mercado

Enquanto entre 2003 e 2004 o valor total das exportações de borracha do Brasil variou de modo pouco significativo em torno de 0,56%, o crescimento em 2005 representou um grande salto. Foram 290 milhões de dólares, um aumento de 66% com relação ao ano anterior. Esse panorama vem sendo desenhado há três anos, quando a indústria brasileira do setor intensificou esforços na tentativa de exportar produtos de maior valor agregado, os chamados produtos de performance e produtos especiais. Ao mesmo tempo, ocorreu uma retração do mercado interno superior a 14% ⁽⁸⁾.

Para a indústria nacional, o mercado brasileiro de borracha sintética representa uma possibilidade de expansão menor que o europeu e o americano. Assim, o exterior é o caminho natural. Entre 2004 e 2005, o percentual de exportação sobre a produção total saltou de 30% para 35%. Para chegar aos mercados externos foi necessário uma reformulação no sistema de vendas internacionais. Em vez de trabalhar com agentes ou distribuidores, passou-se a investir mais em vendas diretas, com abertura de escritórios fora do Brasil, em pontos estratégicos. Em 2005, foram atendidos 100 clientes diretos a mais do que em 2004, um indicador importante, porque, na medida em que são vendidos produtos de maior valor agregado, o volume de commodity tende a ser menor. Por isso o número de clientes atendidos diretamente faz diferença.

De um modo geral o mercado dos elastômeros tem crescido. A diversidade de tendências e exigências desse mercado está contribuindo para resultados satisfatórios e ao mesmo tempo ajudando a sanar as necessidades do segmento automotivo ⁽⁸⁾.

Os elastômeros destinados ao segmento automotivo estão sendo usados em diversos produtos, incluindo autopeças, pneus e acessórios e, evidentemente, com desempenhos cada vez melhores, principalmente quanto à resistência. A busca do segmento automotivo por maior eficiência energética para os motores e maior produtividade nos processos de produção também faz com que os fabricantes de borracha criem inovações para satisfazer essas e outras necessidades do mercado ⁽⁸⁾.

Com o desenvolvimento atrelado ao desempenho da indústria automobilística, o segmento registrou crescimento gradativo nos últimos cinco anos, acompanhando a produção de automóveis tanto para o mercado interno quanto para exportação. Um avanço do mercado de elastômeros para o segmento automotivo, sob o aspecto técnico, é o aprimoramento da engenharia das peças, que demanda o emprego da borracha com performances mais elevadas e altas resistências, como por exemplo os sistemas de vedação e condução de combustível, principalmente para os carros multicompostíveis ⁽⁸⁾.

Elastômeros com maior resistência à temperatura, melhor durabilidade, resistência à oxidação, além de maior processabilidade e alta performance são hoje características essenciais procuradas pelo mercado automobilístico. As empresas cada vez mais buscando soluções para o aprimoramento e desenvolvimento de produtos, e as borrachas destinadas a autopeças e pneus necessitam de constantes ajustes ⁽⁸⁾.

A importação de elastômeros somada ao desaquecimento da economia, além do aumento de custo das matérias-primas e a valorização do real que afetou diretamente os exportadores foram os principais problemas enfrentados pelos fabricantes em 2005. Eles acentuaram ainda as ondas de violência e desastres naturais ocorridos na Tailândia, maior produtora de látex, que comprometeram a produção e que, de certa maneira, acabaram afetando o mercado brasileiro ⁽⁸⁾.

As Figuras IV.1 e IV.2 apresentam alguns dados de distribuição dos elastômeros, e a Figura IV.3 o consumo.

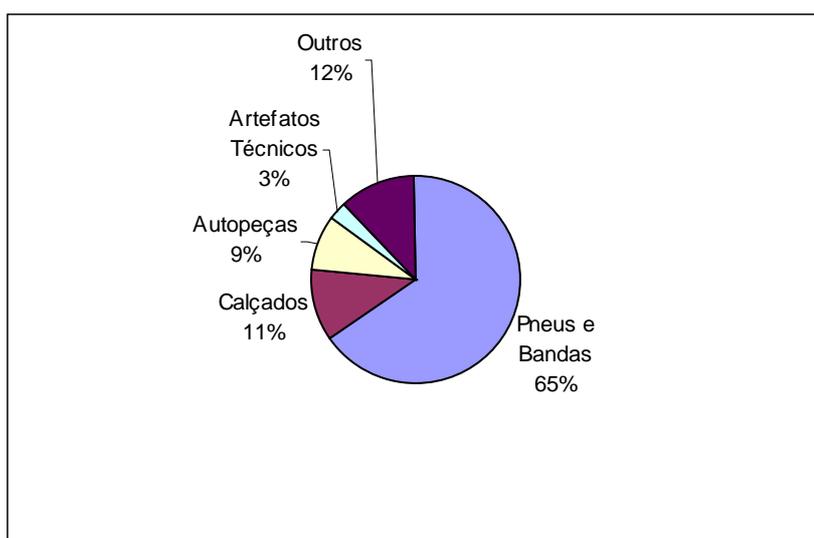


Figura IV.1: Distribuição da demanda por aplicação de elastômeros⁽⁸⁾

Fonte: Borracha Atual, Petroflex⁽⁸⁾

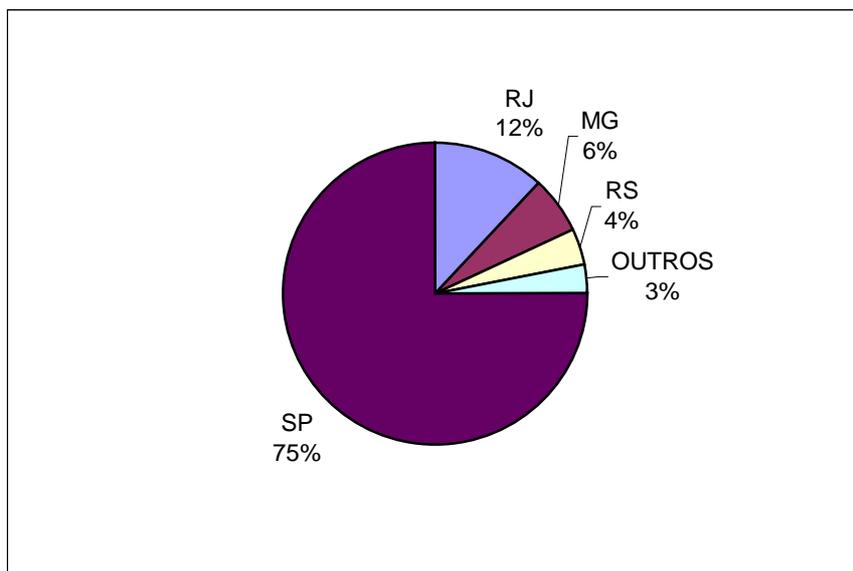


Figura IV.2: Distribuição da demanda por consumo de elastômeros⁽⁸⁾

Fonte: Borracha Atual, Petroflex⁽⁸⁾

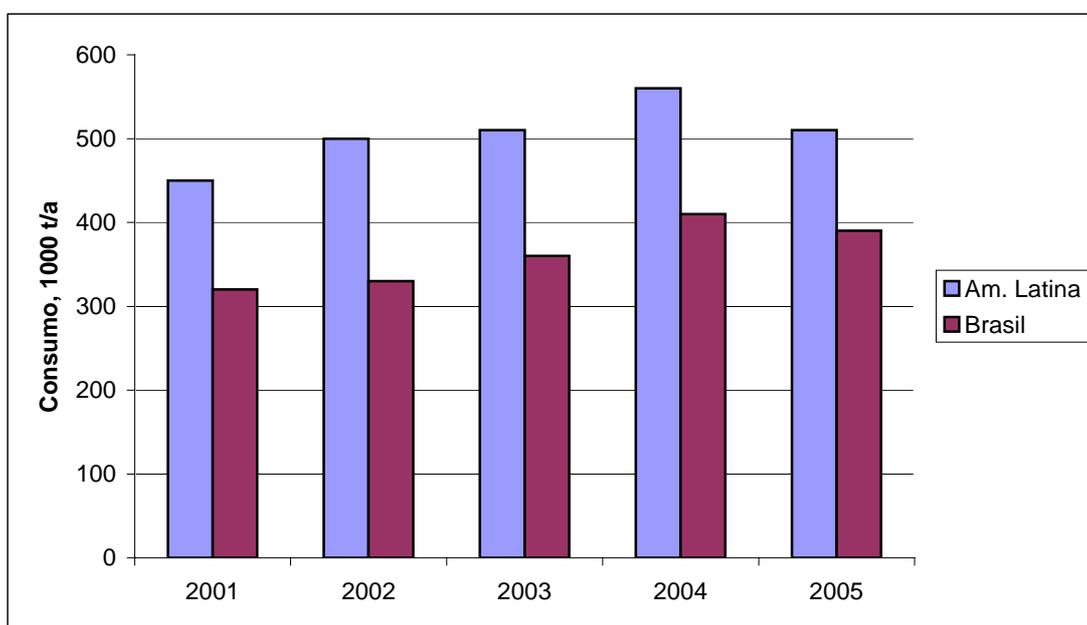


Figura IV.3: Consumo América Latina e Brasil⁽⁸⁾

Fonte: Borracha Atual, Decex⁽⁸⁾

IV.2 - Importações e Exportações - Borracha Nitrílica

Pode-se observar através da análise de dados da literatura que o maior produtor nacional de Borracha Nitrílica é a Nitriflex.

Na tabela IV.1 pode-se observar os indicadores econômico-financeiros dos produtores nacionais de Borracha Nitrílica no período de 2005 a 2007.

Tabela IV.1: Indicadores Econômico- Financeiro

Nitriflex	2005	2006	2007
Patrimônio líquido (Em R\$ 1000)	86.893	70.239	86.666
Faturamento líquido aproximado (Em R\$ 1000)	130.456	118.571	148.965
Petroflex (atual Lanxes)	2005	2006	2007
Patrimônio líquido (Em R\$ 1000)	326.336	405.139	461.816
Faturamento líquido aproximado (Em R\$ 1000)	1.378.151	1.345.206	1.390.283

Fonte: Anuário da Abiquim 2008.

Nas tabelas IV-2 e IV-3 apresentam os dados de produção, importação e exportação no período de 2003 a 2007 das duas principais empresas.

Tabela IV.2: Produção e vendas declaradas (t/ano).

Ano	Produção	Vendas Internas	Vendas Externas
2003	21.088,00	7.051,00	13.230,00
2004	28.454,00	8.665,00	19.920,00
2005	33.045,00	8.050,00	22.184,00
2006	30.213,00	8.433,0	21.501,00
2007	45.589,00	10.274,0	37.263,00

Base: Sistema Alice Maio/2008

Tabela IV.3: Importação e Exportação (t/ano e US\$-fob)

Ano	Tonelada	Importação (US\$ 1.000 fob)	Tonelada / ano	Exportação (US\$ 1.000 fob)
2003	1.771,00	4.621,80	13.067,10	16.353,60
2004	2.215,00	5.361,80	19.901,90	26.769,50
2005	1.938,20	4.944,40	23.239,90	40.605,30
2006	2.268,20	6.065,5	22.646,30	43.296,60
2007	2.450,80	7.467,3	36.474,60	75.769,00

Base: Sistema Alice Maio/2008

Analisando os dados observa-se de uma maneira geral um aumento nos indicadores demonstrando um mercado promissor para os elastômeros.

Capítulo V

Experimental

V.1 - Materiais e Métodos

Todos os ensaios foram realizados seguindo as normas ASTM, ou seja, American Society for Testing and Materials. Os procedimentos utilizados para elaboração dos ensaios, encontram-se descritos a seguir.

Materiais

- Borracha Nitrílica (NBR) N615B, contendo 33% de acrilonitrila, Nitriflex S/A Indústria e Comércio, RJ (Brasil)
- Óxido de Zinco, Unyroyal Química S.A (Brasil)
- Ácido Esteárico, Cia Estearina Paranaense LTDA, pureza 99% (Brasil)
- Enxofre, Stanfler Chemical Company (USA). PUREZA 97-100 %
- Mica, procedência: Brasilminas Indústria e Comércio LTDA.
- Acetona, Vetec Indústria Química S/A.
- N-terc-butil-2-benzoatiazol sulfonamida (TBBS), Flexyss Indústria e Comércio LTDA (Brasil)

Equipamentos Utilizados

Os equipamentos utilizados são especificados abaixo.

- Misturador de cilindros Bertorff, com aquecimento elétrico do sistema hidráulico, resfriamento à água, dois cilindros de aço inox de 100 mm de diâmetro e 220 mm de comprimento, modelo C (Alemanha).
- Reômetro de disco oscilatório, modelo TI 1000 da Tecnologia Industrial (Argentina).
- Prensa Carver, modelo C, com equipamento elétrico, placas de 15-15 cm.
- Durômetro Shore A, Tipo A-2.
- Paquímetro Mitutoyo DIAL Calipers; com sensibilidade 0,01 mm.

- Resiliômetro Bashore.
- Máquina universal de ensaios: Instron, modelo 1101
- Micrômetro Placock Upryght Dial Gauge L. 468, com precisão de 0,01 mm.

Preparo das misturas

As composições foram preparadas em misturador de cilindros, com temperatura dos rolos mantida a $50 \pm 5^\circ\text{C}$ e tempo de mistura de 25-30 minutos. As concentrações dos vários componentes utilizados nas composições com NBR encontra-se na Tabela V.1.

Tabela V.1: Formulação empregada no preparo das composições NBR/ Mica

Componentes	Teor (phr*)	Densidade (g/cm³)
NBR	100	0,98
Ácido Esteárico	1,00	0,92
Óxido Zinco	3,00	5,47
Mica	Variável (10 a 30)	2,78
Enxofre	1,50	2,06
TBBS*	0,70	1,29

*TBBS (acelerador): N-terc-butil-2-benzoiazol.

*Phr (parte por100 partes de resina)

As composições foram preparadas de acordo com as normas ASTM D 3182.

Os aditivos são adicionados a borracha nitrílica após a mastigação. Quando essa mistura tornou-se homogênea foi acrescentado à mica. A Mica foi submetida a um tratamento térmico antes de ser incorporado as composições para remoção da umidade, sendo seca em estufa por 2 horas a uma temperatura de 120°C .

Moldagem

A vulcanização foi realizada durante o processo de moldagem por compressão em prensa Carver, com sistema de aquecimento a 150°C , sob pressão, em períodos de tempo determinados

pela análise reométrica. Foram preparados moldes específicos para que diferentes corpos de prova fossem obtidos e posteriormente submetidos aos vários ensaios propostos.

V.2 - Caracterização das Composições

V.2.1 - Propriedades Reométricas

Após a preparação, as diferentes composições foram analisadas, em reômetro de disco oscilatório operando com arco 1° e temperatura de 150°C, para a determinação dos parâmetros de vulcanização, de acordo com a norma ASTM 2084.

V.2.2 - Propriedades Físico-Mecânicas

As composições foram analisadas quanto ao módulo, resistência à tração e alongamento na ruptura, resistência ao rasgamento, dureza, densidade, resiliência.

Resistência à tração e alongamento na ruptura

Os ensaios de resistência à tração e alongamento na ruptura seguiram a norma ASTM D 412, e foram realizados em dinamômetro Instron. Os corpos de prova utilizados foram cortados seguindo o modelo C e suas dimensões determinadas com auxílio de um paquímetro de precisão (0,01mm) e um micrômetro. O resultado dos ensaios foi expresso como a mediana de cinco corpos de prova testados para cada composição.

Resistência ao rasgamento

A resistência ao rasgamento foi determinada de acordo com a norma ASTM D 624, utilizando o corpo de prova modelo C. O equipamento empregado foi o mesmo adotado para determinação da resistência a tração. Em cada corpo de prova foi medida a espessura e o resultado foi expresso como mediana de cinco corpos de prova testados para cada formulação.

Dureza

Para medição da dureza foi utilizado o durômetro Shore A, de acordo com a norma ASTM D 2240.

Durante a análise foram registradas cinco medidas em pontos da superfície das amostras, tomando-se como resultados a mediana dos valores obtidos.

Densidade

As densidades das composições foram determinadas de acordo com o método ASTM D 297, que consiste, registrar o peso da amostra no ar e no etanol. As densidades foram calculadas de acordo com a Equação V.1.

$$\rho = \frac{P_{ar} * \rho_{liq}}{P_{ar} - P_{álcool}} \quad (\text{V.1})$$

Onde:

ρ = densidade da amostra (g / cm³)

$\rho_{liq} = \rho_{etanol}$ = densidade do álcool na temperatura ambiente (0.807 g/cm³)

P_{ar} = peso da amostra no ar (g)

$P_{álcool}$ = peso da amostra no álcool (g)

As medidas da densidade foram obtidas a partir de triplicatas e o valor considerado foi a média ¹²dos valores obtidos.

Resiliência

As medidas de resiliência foram determinadas em um Resiliômetro Bashore, de acordo com a norma ASTM D 2632. Como a escala do resiliômetro é dividida em 100 partes, a resiliência foi expressa em percentagem.

V.2.3 - Análises Físico-Químicas

Determinação da densidade de ligações cruzadas

As densidades de ligações cruzadas em redes poliméricas podem ser estimadas através de medidas de inchamento por solvente. Para se obter essa estimativa, os vulcanizados são imersos em solventes até que o inchamento atinja o estágio de equilíbrio.

Para a determinação da densidade de ligações cruzadas, utilizou-se a técnica do inchamento por solvente orgânico. A relação entre o inchamento no equilíbrio e a quantidade de ligações cruzadas é determinada pela equação de Flory-Rehner (Equação V.2)⁽¹²⁾.

$$v = \frac{-\ln \cdot (1 - V_R) + V_R + \mu \cdot V_R^2}{V_o \cdot (V_R^{1/3} - V_R/2)} \quad (\text{V.2})$$

Onde:

v = densidade de ligações cruzadas;

V_R = fração em volume da borracha na rede inchada;

μ = parâmetro de interação NBR-acetona (0.345);

V_o = volume molar do solvente (73.4 cm³/g · mol);

Os corpos de prova, com dimensões aproximadas de 2,0 x 2,0 cm, cortados das placas vulcanizáveis, foram pesados e imersos em acetona, permanecendo a temperatura ambiente e em ambiente sem luz por sete dias. Os seguintes parâmetros foram calculados:

V_1 = Volume de solvente retido:

$V_1 = (m_1 - m_2) / \rho$ acetona

V_2 = Volume da amostra usada sem solvente

$V_2 = m_2 / \rho$ amostra

V_3 = volume da carga:

$V_3 = (V_t - V_2) / V_T$

Onde:

V_t = Volume total teórico de carga na mistura

V_T = Volume total teórico da mistura

V_4 = Volume de borracha pura:

$$V_4 = V_2 - V_3$$

V_5 = Volume da borracha inchada:

$$V_5 = V_4 + V_1$$

$$V_R = V_4 / V_5$$

m_1 = massa da amostra com solvente

m_2 = massa da amostra seca

ρ = densidade

Capítulo VI

Resultados e Discussão

VI.1 - Determinação dos Parâmetros Reométricos

A Tabela VI.1 mostra a influência da mica em diferentes teores sobre a vulcanização de sistemas com Borracha Nitrílica.

Tabela VI: Parâmetros reométricos das misturas NBR/Mica

Mica (phr)	t_{90} (min)	M_L (lb.in)	M_H (lb.in)	t_{s1} (min)	CRI (min^{-1})	Módulo a 100% (MPa)
0	15,54	1,56	14,84	4,23	10,78	0,81
NBR 10	16,39	1,58	14,43	7,23	16,89	0,90
20	17,13	1,74	15,46	7,15	14,39	1,00
30	16,36	1,82	14,84	7,09	15,46	0,80

t_{90} : Tempo ótimo de vulcanização

M_L : Torque mínimo

M_H : Torque máximo

t_{s1} : Tempo de pré-vulcanização

CRI: Índice de velocidade de cura

De uma maneira em geral, pode-se observar em relação à composição sem carga, que a adição de mica causou um aumento no Torque mínimo (M_L) para as composições de 20 e 30 phr e não houve variação no Torque máximo (M_H). O tempo de pré-vulcanização (T_{s1}) aumentou em relação à composição sem carga, porém entre as de carga variante não houve um aumento tão significativo. O tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) não é muito variante em relação às composições porém maior em relação a composição sem carga e o Índice de pré-vulcanização (CRI) aumenta em relação à composição sem carga e não varia muito em relação às composições com carga variante.

Em relação ao Torque mínimo (M_L), o qual está relacionado à viscosidade da composição como também a interação carga-matriz, aumentou com o aumento da carga.

VI.2 - Propriedades Físico-Mecânicas

As composições de NBR vulcanizadas foram caracterizadas quanto às propriedades físico-mecânicas. Os resultados estão apresentados na Tabela VI.2 a qual reúne os valores obtidos para as propriedades mecânicas estudadas neste trabalho para diferentes teores de mica, variando de 0 – 30 phr.

Tabela VI.2: Propriedades Mecânicas das Composições NBR/Mica

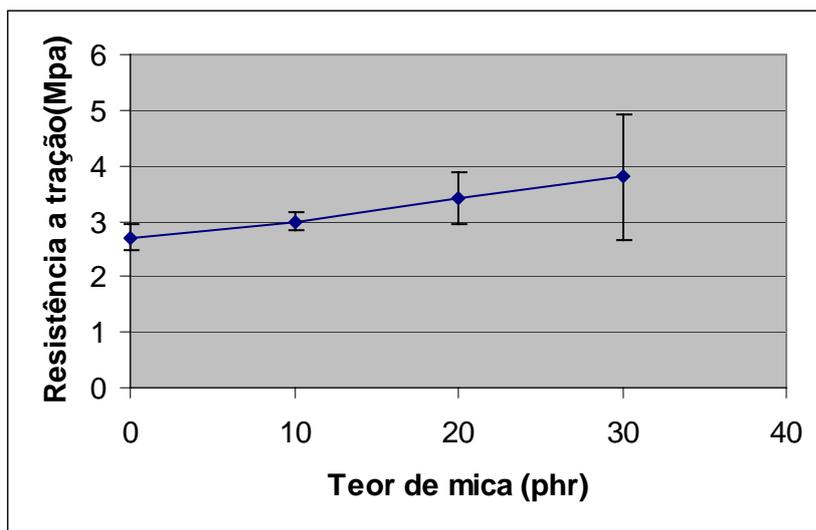
	Mica(phr)	Dureza (Shore A)	Resiliência (%)	Resistência ao Rasgamento (N/m)	Tração na Ruptura (MPa)	Along. na Ruptura (%)
NBR	0	45	55	19,6 ± 0,1	2,71 ± 0,01	500
	10	47	54	20,0 ± 0,1	3,00 ± 0,01	620
	20	51	53	21,0 ± 0,1	3,40 ± 0,01	560
	30	54	51	21,8 ± 0,1	3,80 ± 0,01	700

VI.2.1 - Resistência à tração, ao Rasgamento e Alongamento na ruptura

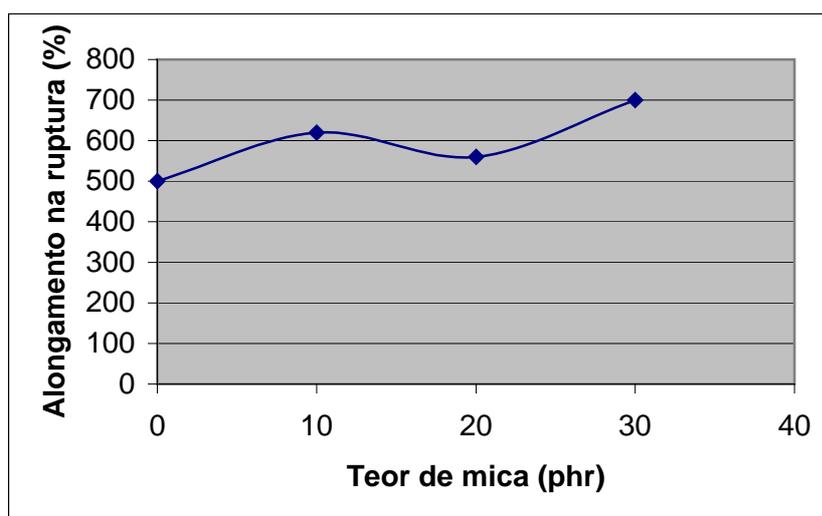
Analisando-se os resultados da Tabela VI.2 para a resistência à tração das composições com NBR e mica, observa-se que a adição de carga tem um efeito reforçador pois aumenta o valor desta propriedade em todo intervalo de carga estudado.

O alongamento na ruptura não segue a mesma tendência. A resistência à tração aumenta com aumento da mica, atingindo o valor máximo em 30 phr e para o alongamento, observa-se maiores valores para 10 e 30 phr, sendo o maior em 30 phr.

A Figura VI.1 apresenta a variação da resistência à tração e do alongamento em função da concentração de mica.



(A)



(B)

A Figura VI.1: Propriedades Mecânicas de Composições de NBR/Mica. A) Resistência à tração, B) Alongamento na ruptura.

A Figura VI.2 apresenta a resistência ao rasgamento para diversos teores de mica. Percebe-se que a adição de mica melhora esta propriedade para todas as quantidades de mica adicionada.

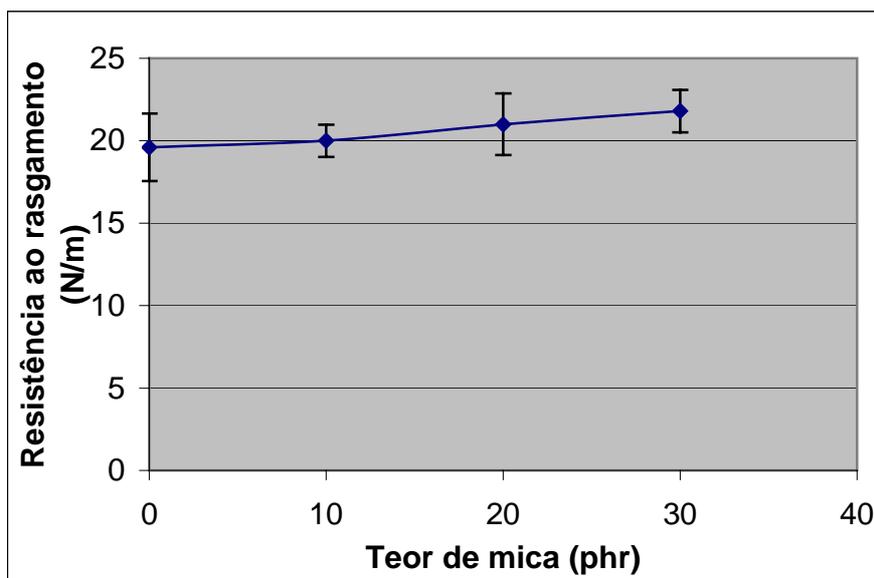


Figura VI.2: Resistência ao Rasgamento de Composições de NBR/Mica.

O aumento no alongamento com o aumento do teor de mica, não é típico, pois ocorre ao contrário do que normalmente acontece em cargas reforçantes, como o negro de fumo, que apresenta fortes interações químicas entre a superfície do negro de fumo e a matriz elastomérica ⁽⁹⁾.

A resistência ao rasgamento melhora com o aumento do teor de mica. Assim, pode ser explicado pela boa adesão física do polímero à superfície da carga.

VI.2.2 - Dureza

A dureza mede a resistência do material à deformação por penetração ⁽⁹⁾.

Pelos dados obtidos que serão mostrados na Figura VI.3, observa-se que ocorre um aumento gradativo da dureza através do intervalo estudado.

O aumento da dureza está ligado ao aumento da rigidez na matriz do elastômero. Conforme as partículas de carga são introduzidas na borracha, maior é a restrição à elasticidade das cadeias elastoméricas, resultando num vulcanizado mais rígido. Assim, maior a força para deformação ⁽⁹⁾.

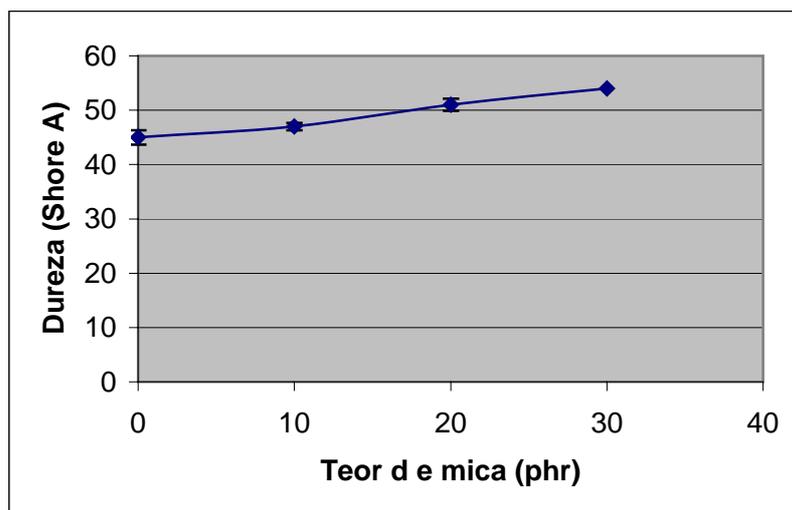


Figura VI.3: Dureza de Composições de NBR/Mica em função do teor de Mica.

VI.2.3 - Resiliência

Resiliência é a capacidade de um material absorver energia quando deformado elasticamente. É determinada pela quantidade de energia devolvida, após a deformação por aplicação de uma tensão. A resiliência fornece informações sobre o caráter elástico do material⁽⁹⁾.

A resiliência é uma função do módulo dinâmico. É definida como a razão entre a energia recuperada de uma deformação e a energia necessária para produzir esta deformação, sendo expressa em porcentagem. A presença de cargas que possuem interação com a matriz, leva a uma maior imobilização dos segmentos da cadeia polimérica entre ligações cruzadas. Com a diminuição na flexibilidade, uma maior deformação irá ocorrer para certa quantidade de energia fornecida e não podendo mais retornar a igual capacidade, parte da energia será perdida sob forma de calor diminuindo a resiliência⁽⁷⁾. Assim, cargas com melhor interação com a borracha apresentam menores valores de resiliência. Observa-se que a resiliência diminui com o aumento da Mica.

A figura VI.4 mostra a influência da adição de mica na resiliência.

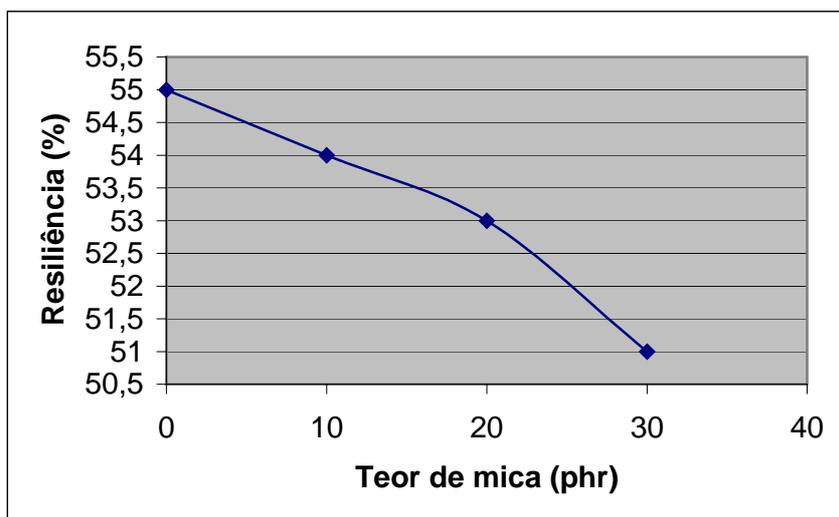


Figura VI.4: Resiliência em função do teor de Mica

VI.2.4 - Densidade

Observa-se que com a adição de mica, ocorre um ligeiro aumento no valor da densidade da composição em função das características da carga.

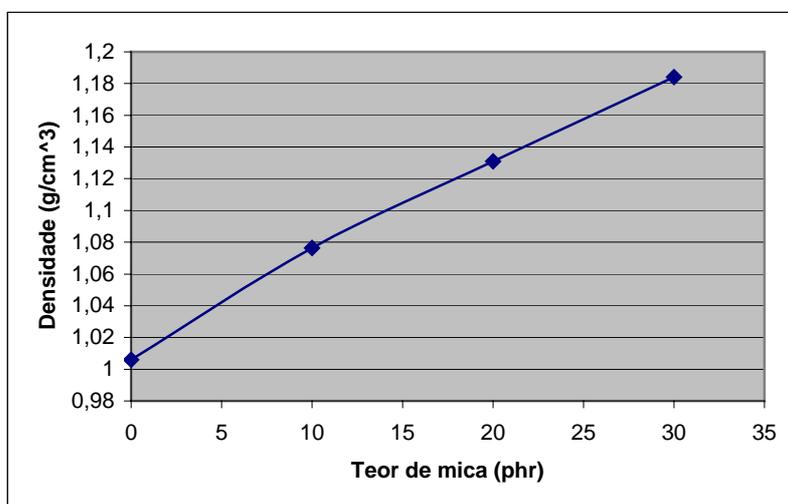


Figura VI.5: Densidade em função do teor de Mica.

De uma maneira geral pode ser observado que o aumento do teor de mica melhora todas as propriedades caracterizadas, com exceção da resiliência.

VI.3 - Análises Físico-Químicas

VI.3.1 - Densidade de Ligações Cruzadas

Todas as borrachas absorvem líquido em maior ou menor grau. A absorção de líquido causa um aumento do volume da borracha, e este é o fenômeno de inchamento. Uma consequência deste fenômeno é a deterioração das propriedades físicas ⁽⁹⁾.

O inchamento da borracha por líquido é um processo de difusão. No início do processo, a superfície da borracha tem alta concentração de líquido enquanto a concentração no interior é nula. Em seqüência, as moléculas de líquido difundem apenas para baixo da superfície e finalmente para o interior da massa de borracha. Com a continuidade do processo de difusão, as dimensões da borracha aumentam até a concentração do líquido ficar uniforme e o equilíbrio do inchamento ser alcançado. A quantidade de solvente que difundirá para o interior da borracha até alcançar o equilíbrio depende do número de ligações cruzadas por unidade de volume da borracha. Quanto maior o número dessas ligações cruzadas, mais curto o comprimento médio das cadeias entre as ligações e mais baixo o grau de inchamento ⁽⁹⁾.

As ligações cruzadas em elastômeros são responsáveis pelo retorno elástico após grandes deformações impostas ao material e é um fator importante para determinação das propriedades físicas do material. A teoria da elasticidade diz que estas forças retrativas são proporcionais ao número de redes tridimensionais entre cadeias poliméricas por unidade de volume ⁽⁹⁾.

O inchamento do material polimérico causado por solvente orgânico é um dos mais simples métodos para caracterizar as redes de ligações intermoleculares formadas pela vulcanização ⁽⁹⁾.

Por este método é determinado a fração em volume da borracha na rede inchada, V_R . O valor depende do poder de inchamento do solvente e da densidade de ligações cruzadas do material. V_R será maior quanto mais baixo for o poder de inchamento do solvente. Para um mesmo solvente, o maior valor de V_R , significa uma maior densidade de ligações cruzadas, resultando em um menor inchamento. Quanto à densidade de ligações cruzadas, quanto mais alta for esta densidade, maior será a complexidade de reticulação, o que resulta em menor inchamento, isto é, mais alto valor de V_R para o mesmo solvente ⁽⁹⁾.

O menor poder de inchamento foi para a NBR pura enquanto que as composições de 10 e 30 phr apresentaram basicamente os mesmos resultados, com alto poder de inchamento. Assim as

composições de 10 e 30 phr são as que tiveram o menor número de densidade de ligações cruzadas (Figura VI.6 e VI.7).

Tabela VI.3: Fração em Volume e Densidade de Ligações Cruzadas versus quantidades de mica.

Mica (phr)	0	10	20	30
Fração em volume	0,2409	0,1539	0,1770	0,1543
Densidade de Ligações Cruzadas	0,000532	0,000185	0,000228	0,000163

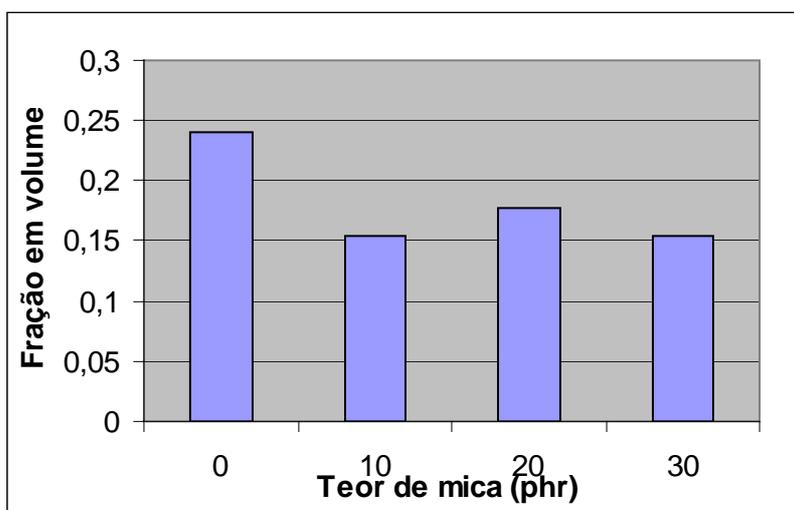


Figura VI.6: Fração em Volume versus teor de Mica

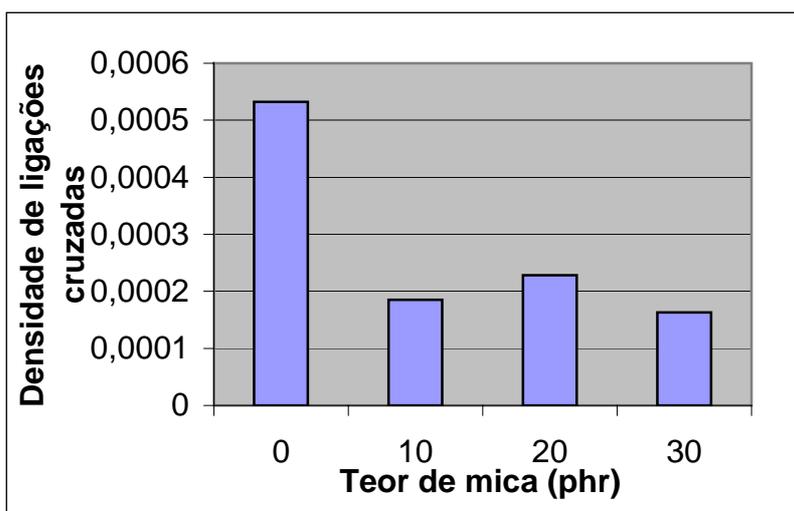


Figura VI.7: Densidade de Ligações Cruzadas versus teor de Mica

Capítulo VII

Conclusões

- Os parâmetros reométricos obtidos mostram que em relação à composição sem carga a adição de Mica aumenta o tempo de pré-vulcanização (T_{s1}), aumenta o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) e aumenta a velocidade de reação (CRI).
- A adição de mica reduz a resiliência, ou seja, com a adição da carga a energia devolvida e flexibilidade são menores nas misturas que foram estudadas.
- A resistência ao rasgamento e a resistência à tração aumentam com a elevação do teor de mica, indicando que há uma pequena interação química carga - elastômero.
- A adição de mica aumentou o alongamento na ruptura, devido à interação carga - elastômero não ser tão intensa.
- A adição de mica promoveu uma redução no poder de inchamento da borracha, ou seja, a densidade de ligações cruzadas foi maior para a composição sem carga. Entre as composições com carga a que apresentou maior valor foi a de 20 phr.
- A densidade e a dureza também são favorecidas com a adição de mica.
- A análise de tendência de mercado para a Borracha Nitrílica mostrou que tem havido um aumento das exportações e importações juntamente com o aumento da produção nacional.

Capítulo VIII

Referências Bibliográficas

- 1- pt.wikipedia.org/wiki/borracha , acesso em 20/12/2008.
- 2- SANTOS, Willian (2005),A História da Borracha. Disponível em : <http://www.winltda.com.br/>, acesso em 5/01/2009.
- 3- www.inova.unicamp.br/inventabrasil/nitril/nitril.htm , acesso em 20/12/2008.
- 4- www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-nitrilica.php ,acesso em 20/12/2008.
- 5- pt.wikipedia.org/wiki/Mica , acesso em 20/12/2008.
- 6- sbr/v1.ibict.BR/upload/sbrts108.htm , acesso em 20/12/2008
- 7-ABIQUIM, São Paulo. Edição 2008.
- 8-www.mercadodaborracha.com.br , acesso em 05/01/2009.
- 9-Nunes, Regina Célia Reis.Tese de Doutorado UFRJ-IMA 1989 “Celulose regenerada em compostos elastoméricos”.
- 10-Alcântara, Adriana Ferreira de. Dissertação de Mestrado UFRJ-IMA 2003 “Influência do modo de preparação sobre propriedades de composição NBR/SBR com mica.
- 11- Bezerra, Fernando Oliveira, Tese de Mestrado UFRJ - IMA 2007 “Desenvolvimento de Mano compósitos de NBR com Montmorilonita Organofílica”.
- 12- Professor Edmundo Cidade da Rocha, Viviane Lovison e Nilson Pierozan, Tecnologia de Transformação dos Elastômeros, 2º edição Revisada e Ampliada.Centro Tecnológico de Polímeros.

