

CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA ELASTOMÉRICAS COM A ADIÇÃO DE NEGRO DE FUMO EM CONJUNTO COM NANOTUBOS DE CARBONO

Marcos Werner ¹
Marcus Seferin ²

Resumo

Este trabalho tem por objetivo elaborar um comparativo entre materiais elastoméricos com a adição de negro de fumo (NF) em conjunto com nanotubos de carbono do tipo multicamadas (MWCTN), visando elaborar um parâmetro base para dados de processabilidade destes reforços em suas respectivas matrizes e também avaliar a influência da utilização dos MWCNTs. Como matriz base foi utilizada a borracha natural (NR) e também um composto da mistura de borracha de Etileno-Propileno-Dieno (EPDM) com a borracha natural. Após a caracterização dos dados do processo foi elaborado um comparativo dentre as propriedades físico-mecânicas baseados nas normas ASTMs com o intuito de tornar apta a escolha do material com base nas características apresentadas. Dentre as mesmas foi aprofundado o foco no desgaste (perda de massa) das blendas elastoméricas, que é atualmente um dos principais problemas para o material.

Palavras-chave: Borracha; Nanotubo de carbono; Negro de fumo.

ELASTOMERIC CHARACTERIZATION WITH ADDITION OF CARBON BLACK IN CONJUNCTION WITH CARBON NANOTUBES

Abstract

This paper aims to elaborate a comparison between elastomeric materials with the addition of carbon black (CB) together with carbon nanotubes multi-walled (MWCTN), to draw up a basic parameter for processability data of these reinforcements in their respective matrix and also assess the influence the use of MWCNTs. Natural rubber (NR) and also a compound of the rubber mixture of ethylene propylene diene (EPDM) with the natural rubber as base matrix was used. After characterizing the process data, a comparison created from the physical and mechanical properties based on ASTMs standards in order to become able to choice of material based on the characteristics shown. Was deepened focus on wear (weight loss) of elastomeric blends, which is currently a major issue for the material.

Keywords: Rubber; Carbon nanotubes; Carbon black.

I INTRODUÇÃO

Os Elastômeros são materiais macromoleculares que se distinguem por permitir grande alongamento à temperatura ambiente, seguido de quase completa retração, principalmente em condição reticulada [1]. Os elastômeros dificilmente são aplicados sozinhos, sendo necessário misturá-los com outros ingredientes a fim de atingir as propriedades especificadas. Cargas são usadas para reforçar o polímero, conferindo maior módulo, melhorando resistência ao rasgamento, resistência à ruptura e abrasão,

por exemplo. Plastificantes, geralmente óleos, melhoram o processamento do elastômero e afetam a dureza. O sistema de cura, composto por enxofre, doadores de enxofre ou peróxido, ativadores e aceleradores são os responsáveis pela reticulação do elastômero [2]. Materiais elastoméricos raramente são usados na sua forma não vulcanizada. Outros ingredientes também são incorporados ao composto, como agentes de proteção, agentes de acoplamento e pigmentos. Todos os ingredientes da formulação do composto são

¹ Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais – PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: marcos.werner@bol.com.br

² Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais – PGETEMA, Laboratório de Química Industrial – LQIN, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS, Porto Alegre, RS, Brasil.



misturados sob alto cisalhamento, a fim de conferir ótima dispersão dos mesmos, porém a adição e seleção do tipo de carga torna-se fator primordial para representar a eficiência e performance da blenda elastomérica.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Uma ampla variedade de materiais de enchimento em partículas é utilizada na indústria da borracha para vários fins, sendo o mais importante é o reforço, pois traz entre outros benefícios a redução dos custos de material e melhoramentos no processamento [3].

Negro de fumo e sílica são duas cargas comuns usados para reforçar borrachas. Entretanto, altas cargas destes enchimentos são necessárias para obter as propriedades desejadas. Incorporação de cargas de reforço tais como negro de fumo melhora a rigidez e resistência da borracha. Assim, a resistência à abrasão é melhorada, conseqüentemente diminui a possibilidade de rasgar a borracha sob o contato deslizante [4]. Silicatos lamelares são agentes de enchimento alternativo para reforçar borrachas, devido a sua morfologia. Assim, apenas uma pequena carga é suficiente para reforçar a matriz de borracha [4].

Os nanotubos de carbono possuem propriedades mecânicas que os tornam excelentes agentes de reforço em matrizes poliméricas, sendo que suas propriedades mecânicas dependem consideravelmente da distribuição de defeitos, bem como das interações entre as camadas nos MWCNTs e aglomerados nos MWCNTs. A densidade de defeitos é potencialmente muito baixa neste tipo de nanoestruturas e os defeitos podem se distribuir por uma grande distância devido ao diâmetro nanométrico e elevada razão de aspecto ($p = L/D$, onde $L =$ comprimento $1-50 \mu\text{m}$ e $D =$ diâmetro, $1-50 \text{ nm}$). Os NTCs podem possuir módulo de Young de 3 GPa a 1,8 TPa, tensão à tração uniaxial de 150 GPa e uma força de flexão de $14,2 \pm 8 \text{ GPa}$. Estes valores dependerão do método de síntese que definirá a quiralidade e percentual de defeitos [5]. Para Mattoso e Moraes [6] os nanotubos de carbono (Figura 1) vêm revolucionando a nanotecnologia por exibirem resistência mecânica extremamente alta, podendo chegar a ser até 400 vezes maior que a do aço, conseguida apenas pela forma como o carbono se organiza na escala nanométrica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os elastômeros utilizados para elaboração dos compostos foram borracha natural SVR-3L (NR) e borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) KEP 350, produzida pela Kumho Polychem, com 56,5% em peso de etileno e 8,3% em peso de ENB. Para a plastificação da NR, foi usado um peptizante Pept 86 (blenda de complexo organo-metálico e peptizante tipo fenilhidrazina), produzido pela Quisvi Química.

Com o intuito de homogeneizar a mistura entre EPDM e NR foi utilizado uma mistura de resinas de hidrocarbonetos aromáticos, Struktol 40 MS, produzido pela Struktol Company of America. A proporção da mistura de do EPDM foi sempre de 30%, sendo que o restante os 70% vem a ser a borracha natural.

As cargas de reforço utilizadas foram negro de fumo (NF) N220, e nanotubo de carbono MWCNT NC 7000, produzido pela Nanocyl.

Como plastificante foi usado o óleo mineral, predominantemente parafínico, Flexpar 826 da QuantiQ. O sistema de proteção utilizado foi composto por uma mistura de ceras parafínicas, Q-Ozon produzido pela Quisvi Química, um antioxidante tipo TMQ (2,2,4-trimetil-1,2 dihidroquinolina polimerizada) e um antiozonante tipo 6PPD (N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-parafenilenodiamina).

No sistema de cura utilizou-se o enxofre insolúvel 50% (masterbatch com 50% de enxofre), aceleradores TBBS 80% (N-tert-Butil-2-benzotiazolsulfenamida), TMTD (dissulfeto de tetrametilurã), ZBEC 70% (dibenzilditiocarbamato de zinco) e agente retardante PVI 80% (ciclohexil-N-tioftalimida). Os ativadores usados foram o ácido esteárico e óxido de zinco.

Para os parâmetros de caracterização será analisado o tempo de processo comparativo entre as quatro composições, os parâmetros de cura, bem como a viscosidade Mooney, que é um dos parâmetros mais importantes para a processabilidade de blendas elastoméricas.

Como produto final para a aplicação optou-se por uma barra retangular de borracha para utilizar em sistemas de colheita de grão, trata-se de um componente comercialmente

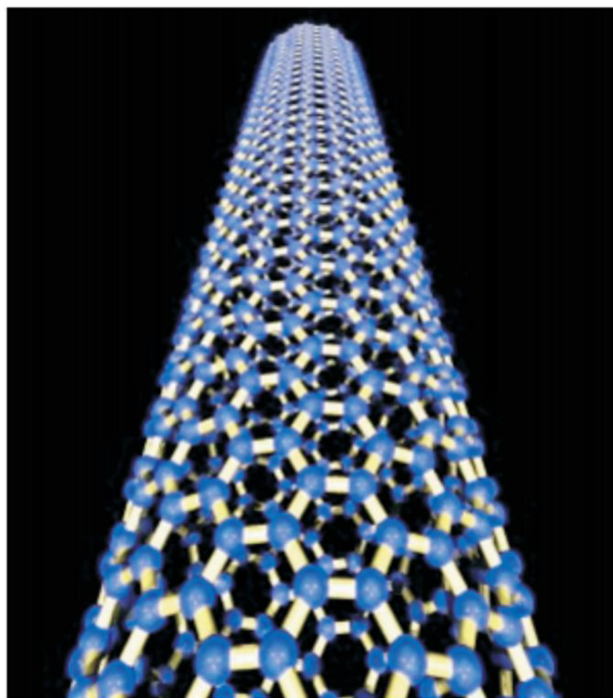


Figura 1. Nanotubo de carbono [6].

usado atualmente em metal, com dimensões básicas de 100mmX40mmX300mm(LxAxC) intitulado de “trilha”

3.1 Preparação dos Compostos

Os compostos foram preparados em um misturador tipo Haake Rheomix 3000p, utilizando-se rotor tipo Banbury e fator de enchimento de 75% para os compostos da série de somente 60 NF e 70% para os compostos da série MWCNT, devido ao grande volume aparente dos nanotubos de carbono. A preparação dos compostos envolveu várias etapas: mastigação da borracha natural, mistura dos ingredientes no composto e aceleração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os compostos com nanotubos de carbono (NR MWCNT e NR/EPDM MWCNT) apresentaram um maior consumo de energia e tempo de mistura em relação aos compostos com negro de fumo puro (NR 60 NF e NR/EPDM 60 NF) devido ao grande volume aparente do MWCNT como ilustrado na Tabela 1, necessitando dividir a adição das cargas em mais etapas. Também se observa um maior consumo de energia na elaboração dos compostos com blendas dos elastômeros

Tabela 1. Tempo e Energia consumida durante processo de mistura dos compostos

Formulações	Tempo de mistura (min)	Energia consumida na mistura(KJ)
NR 60 NF	15,6	86.800
NR MWCNT	18,6	101.100
NR/EPDM 60NF	16,6	87.200
NR/EPDM MWCNT	17,9	108.200

Tabela 2. Viscosidade Mooney

Compostos	Viscosidade Mooney CML I+4(100°C)
NR 60 NF	66
NR MWCNT	79
NR EPDM 60 NF	63
NR EPDM MWCNT	94

Onde: CML I+4 (100°C); C: indica composto de borracha; M: indica unidade Mooney; L: indica rotor utilizado grande; I: indica o tempo de pré-aquecimento do corpo de prova (em minutos); 4: indica o tempo em que é medido o valor da viscosidade (em minutos); 100: indica a temperatura do teste (em °C).

Tabela 3. Parâmetros de cura dos compostos observados nas curvas reométricas

Compostos	Torque mínimo(ML), dN.m	Torque máximo (MH), dN.m	Δ Torque, dN.m	Tempo de pré-cura(ts I), min	Tempo ótimo de cura (t90), min	Velocidade de cura (t50), dNm/min
NR 60 NF	2,5	17,8	15,3	1,7	4,1	9,1
NR MWCNT	4,4	22,9	18,5	0,6	4,3	10,9
NR/EPDM 60 NF	2,7	17,7	15	1,6	4,2	8,1
NR/EPDM MWCNT	4,7	22,8	18,1	0,4	4	11,2

NR/EPDM em relação aos compostos com NR, para todas as formulações. Para as amostras das próximas tabelas foram somente realizados um teste devido a insignificante variação de resultado pela utilização das amostras da mesma batelada de mistura.

4.1 Viscosidade Mooney

A viscosidade Mooney [7], foi utilizada para medir as propriedades reológicas do composto, é uma propriedade importante para prever o comportamento nos processos dependentes do fluxo Logo, uma viscosidade Mooney muito alta, acima de 75 CML I+4 (100°C), dificulta o fluxo do composto na matriz durante o processo de moldagem por compressão, processo que será utilizado para a vulcanização das trilhas emborrachadas. A Tabela 2 apresenta os resultados encontrados para os compostos estudados.

Observa-se que os MWCNT conferiram uma viscosidade Mooney muito elevada aos compostos NR MWCNT e NR/EPDM MWCNT, não adequada para o processamento de moldagem que será utilizado para a confecção do produto. Logo, para utilização deste aditivo, será necessária uma adequação das formulações.

4.2 Parâmetros de Cura

A Tabela 3 e as Figuras 2 e 3 apresentam os resultados dos parâmetros de cura e as curvas reométricas obtidas dos compostos avaliados. O torque mínimo (ML) observado nas curvas reométricas relaciona-se com a viscosidade Mooney dos compostos. Quanto maior a viscosidade Mooney, maior o torque mínimo encontrado, conforme pode ser observado nas Tabelas 2 e 3 Já o torque máximo (MH) relaciona-se com o módulo dos compostos. Quanto maior o módulo maior o torque máximo encontrado, o que pode ser observado nas Tabelas 4 e 5.

Observa-se um comportamento bastante diferenciado entre as duas cargas avaliadas. Os MWCNT's, devido a sua alta razão de aspecto, conferem um altíssimo reforço aumentando significativamente o ML, o MH e a viscosidade dos compostos (NR MWCNT e NR/EPDM MWCNT), dificultando o fluxo dos mesmos no molde durante o processo de moldagem e vulcanização, acarretando deformações nas placas curadas.

A velocidade de cura foi maior para os compostos com MWCNT's, que apresentaram uma maior velocidade

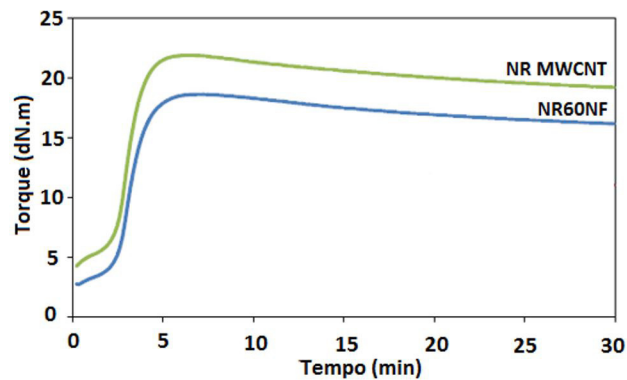
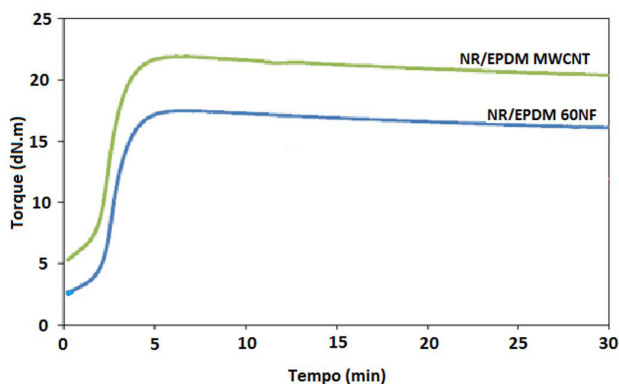
Tabela 4. Dureza, resistência à tração e rasgo dos compostos avaliados

Compostos	Dureza Shore A	M100%, MPa	M300%, MPa	AR, %	TR, MPa	Rasgo, N/mm
NR 60 NF	67	3,6	17,5	400	23,8	204,8
NR MWCNT	73	5,3	18,4	420	25,5	162,4
NR/EPDM 60 NF	70	3,4	13	390	17	131,8
NR/EPDM MWCNT	76	5	14,2	410	18,8	108,7

M100% - Modulo a 100%; M300% - Modulo a 300%; AR – Alongamento na ruptura; TR – Tensão na ruptura; Rasgo – Propagação do rasgo.

Tabela 5. Abrasão e densidade dos compostos

Compostos	Abrasão, mm ³	Densidade, g/cm ³
NR 60 NF	83	1,133
NR MWCNT	72	1,134
NR/EPDM 60 NF	108	1,118
NR/EPDM MWCNT	90	1,122

**Figura 2.** Curvas reométricas dos compostos de NR.**Figura 3.** Curvas reométricas dos compostos com blenda de NR/EPDM.

que pode ser justificada pelo incremento na condutividade térmica destes compostos com a adição dos nanotubos.

4.3 Propriedades Físico-mecânicas

A Tabela 4 [8-11] apresenta as propriedades físico-mecânicas das formulações estudadas. Os valores mais elevados de dureza, módulos a 100% e 300% foram

observados nos compostos com MWCNT. As formulações com NR apresentaram melhores propriedades de resistência ao rasgo quando comparado com as blendas NR/EPDM.

Os menores valores de desgaste por abrasão foram obtidos com as formulações onde se utilizou MWCNT como carga, conforme se observa na Tabela 5 [12].

A formulação que apresentou melhor equilíbrio entre as propriedades de resistência ao rasgo e abrasão foi a NR 60 NF, com 60 phr de negro de fumo, seguida pela formulação NR MWCNT. No entanto, esta última, apresenta grande dificuldade no processamento de moldagem devido sua altíssima viscosidade conferida pelos MWCNT's.

5 CONCLUSÕES

A formulação NR 60 NF, de borracha natural carregada com 60 phr de negro de fumo, apresentou bom balanço de propriedades, com valores de dureza e resistências ao rasgo e abrasão significativos. Além disso, o processamento deste composto foi facilitado, se comparado com o MWCNT, além de demandar menos energia para mistura. Esta formulação apresentou um tempo de scorch (ts1) e viscosidade Mooney adequados para moldagem por compressão, sendo que para as formulações de MWCNT dificultaria muito o processo de compressão necessitando trabalhar-se com equipamentos mais sofisticados para manter o processo, como por exemplo uma prensa hidráulica com elevada pressão específica.

A formulação NR/EPDM 60 NF, blenda de borracha natural com EPDM com 60phr de negro de fumo, apesar de apresentar propriedades inferiores à NR 60 NF, obteve boa resistência à abrasão e ao rasgo, se comparada com as outras formulações de que contem MWCNT. O processamento desse composto é facilitado devido ao uso do negro de fumo como carga, demandando quantidades aceitáveis de energia para mistura. O composto também apresentou tempo de scorch e tempo ótimo de cura próximos à NR 60 NF, além de valores de viscosidade Mooney semelhantes.

Por este estudo pode-se observar o grande poder de reforço do MWCNT utilizado, pois com apenas 5phr (2,7% em peso) deste material no composto substituindo o negro de fumo, houve um aumento significativo na viscosidade, dureza, módulos, tensão de ruptura e resistência à abrasão.

REFERÊNCIAS

- 1 Mano EB, Mendes LC. Introdução a polímeros. São Paulo: Edgard Blücher; 1999.
- 2 Baranwal K, Stephens H. Elastomer technology: special topics. Baltimore: United Book Press; 2003.
- 3 Pal K, Rajasekar R, Kang DJ, Zhang ZX, Pal SK, Kim JK, et al. Effect of fillers and nitrile blended PVC on natural rubber/high styrene rubber with nanosilica blends: morphology and wear. *Materials & Design*. 2010;31(1):25-34. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2009.07.023>.
- 4 Tabsan N, Wirasate S, Suchiva K. Abrasion behavior of layered silicate reinforced natural rubber. *Wear*. 2010;269(5-6):394-404. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2010.04.018>.
- 5 Ramôa SDAS. Preparação e caracterização de compósitos de poliuretano termoplástico com negro de fumo condutor e nanotubos de carbono [dissertação de mestrado]. Florianópolis: Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina; 2011.
- 6 Mattoso LHC, Morais PC. Nanotecnologia introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artlier, 2006. p. 17-19.
- 7 International Organization for Standardization – ISO. ISO 289-1:2005: rubber, unvulcanized -- determinations using a shearing-disc viscometer -- Part 1: determination of mooney viscosity. Genebra: ISO; 2005.
- 8 American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM D297-15: standard test methods for rubber products -- chemical analysis. West Conshohocken: ASTM; 2015.
- 9 American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM D2240-05: standard test method for rubber property -- durometer hardness. West Conshohocken: ASTM; 2010.
- 10 American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM D412-06^a: standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers -- tension. West Conshohocken: ASTM; 2013.
- 11 American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM D624-00: standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers. West Conshohocken: ASTM; 2012.
- 12 German Institute for Standardization – DIN. DIN ISO 4649 (2006-11): rubber, vulcanized or thermoplastic -- determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device (ISO 4649:2002). Berlin: DIN; 2006.

Recebido em: 24 Nov. 2015

Aceito em: 23 Maio 2016