

PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E TÉRMICAS DE COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL COM MICA

Rosane Macchiarulo Jorge ⁽¹⁾

Leila Léa Yuan Visconte ⁽²⁾

Márcio Antônio Sens ⁽³⁾

Regina Célia Reis Nunes ⁽⁴⁾

Resumo

Com o propósito de obter artigos elastoméricos, de baixo custo, de cor clara, com propriedades dielétricas e de resistência térmica, mas sem redução do desempenho mecânico, foram desenvolvidos compósitos de borracha natural contendo mica. A mica foi escolhida devido às suas características tradicionais de isolamento elétrico e térmico além de ser de baixo custo e de ter grande disponibilidade no Brasil. Foram preparadas composições vulcanizáveis de borracha natural sem carga e com teores variados de mica e/ou negro de fumo. O negro de fumo foi utilizado devido as características de reforço que confere às composições elastoméricas. Os compósitos desenvolvidos foram caracterizados quanto às propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. Os resultados obtidos permitem as seguintes conclusões: a mica pode ser considerada carga de reforço para borracha natural, pelo desempenho mecânico comparável às composições com negro de fumo; a presença de mica, dependendo do teor nas composições, foi determinante para indicação em isolamento elétrico em baixas tensões de operação, o que não ocorre com negro de fumo; o teor máximo de mica, determinado pelo desempenho mecânico, não interferiu na estabilidade térmica do compósito.

Palavras-chave: compósitos, mica, propriedades dielétricas

Dielectric and Thermal Properties of Natural Rubber Composites with Mica

Abstract

With the purpose to obtain clear, low cost elastomeric compounds with dielectric properties and thermal resistance, but no reduction in the mechanical performance, natural rubber-mica composites were developed. Mica was chosen as the filler because of its traditional characteristics of electrical and thermal insulating, in addition to its low cost and wide availability in Brazil. Vulcanizable natural rubber compositions without filler or with varying amounts of mica and/or carbon black were prepared. Carbon black was used because of the reinforcing characteristics it imparts to rubber compounds. Mechanical, thermal and electrical properties of the obtained compounds were measured. The results lead to the following conclusions: mica can be considered a reinforcing filler to natural rubber, considering the mechanical performance as compared to carbon black compositions; the presence of mica, depending on its content in the compositions, was decisive in the selection for electrical insulation applications in low operation voltages, contrarily to carbon black; the maximum allowed content of mica, given by the mechanical performance, did not interfere in the thermal stability of the composite.

Key-words: composite, mica, dielectric properties

1. INTRODUÇÃO

As borrachas, se convenientemente formuladas são isolantes térmicos e elétricos, e as cargas incorporadas, se de natureza mineral, conferem melhorias destas propriedades. O grande desafio a ser superado, com o uso de cargas minerais, é compensar a queda nas propriedades mecânicas do artefato final,

causada pela sua pouca compatibilidade ou interação com a matriz orgânica dos elastômeros.

A carga mais utilizada em elastômeros é o negro de fumo, por conferir alto desempenho mecânico ao artefato, sendo por isso caracterizada como reforçadora. Acima de uma concentração crítica de negro de fumo, a resistividade elétrica

⁽¹⁾ Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento / Centro Tecnológico do Exército (IPD-CTEx)

⁽²⁾ Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano / Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA-UFRJ)

⁽³⁾ Centro de Pesquisa de Energia Elétrica (CEPEL)

⁽⁴⁾ Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano / Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA-UFRJ)

começa a decrescer rapidamente, devido à interferência do negro de fumo na condutividade elétrica, formando um caminho condutor dentro da matriz isolante.⁽¹⁾ Portanto, torna-se interessante a procura de alternativas para se atingir um balanço de propriedades mecânicas e elétricas, na escolha de uma formulação adequada, aliado ao fato da instabilidade do preço do petróleo, que é a principal matéria-prima para obtenção do negro de fumo.

Embora com menos frequência em elastômeros do que em compósitos termoplásticos e termorrígidos, a mica vem sendo utilizada sob a forma de pó, por produzir no artefato final melhoria das características de isolamento elétrico e térmico, além de conferir certo desempenho mecânico às composições.⁽²⁾ O interesse ao uso da mica em polímeros é também de ordem econômica, o que pode ser justificado por sua grande disponibilidade no Brasil, e por ser o pó um rejeito da extração do mineral.⁽³⁾

Este trabalho tem como objetivo a caracterização mecânica, térmica e elétrica de compósitos de borracha natural carregados com mica e/ou negro de fumo, no desenvolvimento de produtos de baixo custo. Os resultados são comparados com os obtidos da composição sem carga.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo das composições

Foram realizadas mistura tipo goma pura (sem carga) e misturas com teores variados de mica (10, 15, 20 e 25 phr), de negro de fumo (35 phr) e mistura de mica e negro de fumo (10/25), (phr - partes por 100 partes de borracha, por peso).

A formulação empregada, segundo American Society for Testing and Materials,⁽⁴⁾ foi a seguinte (em phr): borracha natural (GEB tipo I) 100; ácido esteárico 0,5; ZnO 6,0; 1,2-dihidro-2,2,4-trimetil-quinolina polimerizado (TMQ) 1,0; N-tert-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (TBBS) 0,7; enxofre (S) 3,5; mica (215-B – Brasilminas) 10, 15, 20 e 25; negro de fumo (N 774) 25 e 35.

Todas as composições foram preparadas em misturador de cilindros Berstorff, segundo a norma ASTM D 3182,⁽⁵⁾ com velocidade dos cilindros de 24 e 30 rotações por minuto, na

temperatura ambiente. As cargas sofreram tratamento térmico antes de serem incorporadas às composições. A mica foi seca em estufa a 120°C e o negro de fumo a 125 °C ambos por uma hora.⁽²⁾

O tempo de cura ótimo foi determinado a 140 °C obtido do reômetro de disco oscilatório modelo Monsanto TM-100. O tempo de cura ótimo para as diversas composições utilizadas foi em torno de 20 minutos.

As misturas foram vulcanizadas em prensa Caver, modelo C, aquecida a 140°C e 3,5 MPa, em moldes de dimensões apropriadas para ensaios mecânicos ou elétricos, de acordo com as suas respectivas normas e utilizando-se os tempos ótimos de cura.

2.2 Ensaios realizados

Os ensaios mecânicos realizados foram: resistência à tração com corpo de prova tipo C,⁽⁶⁾ resistência ao rasgamento com corpo de prova tipo II,⁽⁷⁾ e dureza Shore A.⁽⁸⁾

A degradação térmica dos compósitos foi realizada em um analisador termogravimétrico Perkin Elmer TGA 7, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de N₂, da temperatura ambiente até 750 °C. Neste ensaio foram obtidas as temperaturas de decomposição inicial e máxima, e a perda de massa sofrida pela amostra.

Os ensaios elétricos realizados foram: resistividade volumétrica,⁽⁹⁾ constante dielétrica (ou permissividade) e fator de dissipação (ou perda dielétrica),⁽¹⁰⁾ e rigidez dielétrica (ou ruptura dielétrica).⁽¹¹⁾ Para os corpos de prova de todos ensaios elétricos são utilizadas placas vulcanizadas de dimensões 110 x 110 x 1 mm, sendo o ensaio de rigidez dielétrica realizado por último devido ao seu caráter destrutivo.

A resistividade volumétrica é uma propriedade intrínseca calculada a partir da resistência volumétrica, e é utilizado um Teraohmímetro, digital Guildline 9520 e um capacitor de placas paralelas circulares, Tettex Instruments 2914. O esquema do ensaio de resistividade volumétrica é apresentado na Figura 1.

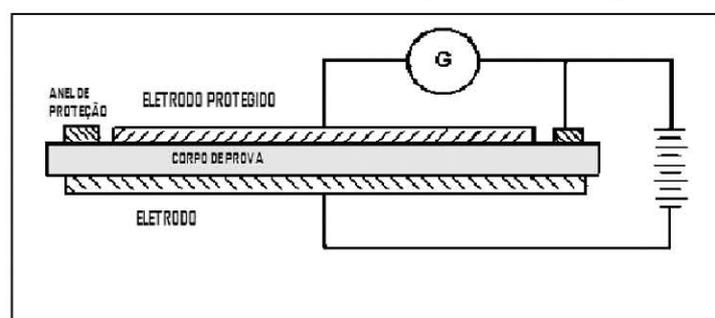


Figura 1. Ensaio de resistividade volumétrica.

Os ensaios de constante dielétrica e fator de dissipação são determinados no mesmo equipamento, Wayne Kerr Precision Inductance Analyser 3245 com uma célula de placas paralelas circulares Tettex Instruments 2914, aplicando-se um campo elétrico alternado de 1 V, e o esquema é apresentado na Figura 2. A constante dielétrica é a capacidade do isolante em armazenar

energia elétrica, e é obtida da razão entre a capacitância da amostra para a capacitância a vácuo. O Fator de dissipação que é a medida da ineficiência elétrica do isolante é expresso em %, quanto de carga é dissipada por 100 de carga total que passa pelo condutor.

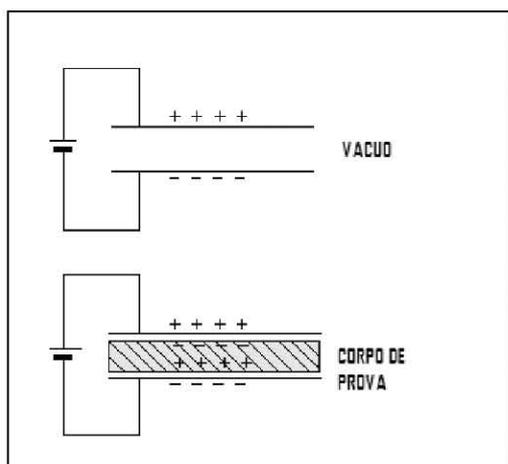


Figura 2. Ensaio de constante dielétrica e fator de dissipação.

A rigidez dielétrica foi obtida determinando a tensão de ruptura (perfuração do material) utilizando os aparelhos Teste Dielétrico AC Hipotronics 7100-10 como fonte de tensão e o voltímetro de pico, modelo VAH 792. Foram utilizados dois métodos da mesma norma descrita anteriormente (ensaio rápido e o ensaio em degraus). A tensão na qual a ruptura ocorreu é registrada e o valor da rigidez dielétrica é calculada dividindo-se os valores de tensão de ruptura medidos pelas respectivas espessuras dos corpos de prova em mm. O ensaio é ilustrado na Figura 3.

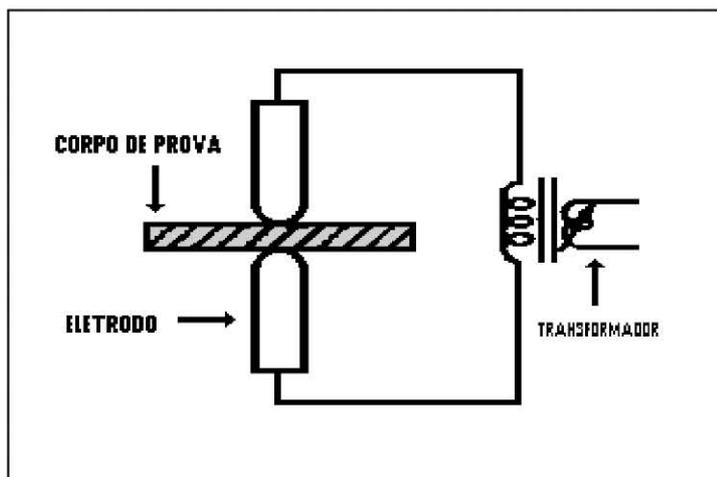


Figura 3. Ensaio de rigidez dielétrica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A mica, em teores variados, foi usada como carga em borracha natural. As composições foram submetidas a ensaios mecânicos e os resultados foram comparados a uma formulação com negro de fumo. A formulação com negro de fumo escolhida

para comparação foi aquela que forneceu o melhor desempenho mecânico para esta carga. Essa comparação permitiu classificar a mica como carga de reforço para borracha natural. Foi feita também composição tipo goma pura, isto é, sem carga, para a análise do efeito de cada carga na matriz elastomérica. Todas as propriedades mecânicas são mostradas na Tabela 1. A composição carregada com mica de melhor desempenho mecânico foi a de 20 phr, cujo resultado de resistência à tração na ruptura tem valor comparável ao da composição com 35 phr de negro de fumo, que é a de melhor desempenho mecânico para o negro de fumo. Portanto, a mica pode ser utilizada com vantagem sobre o negro de fumo, já que a mica fornece reforço comparável e ainda diminuindo os custos do produto final.

Com base nas características principais de cada carga, isto é, resistência elétrica para a mica e desempenho mecânico para o negro de fumo, além do custo do produto final, foi realizada a mistura 10/25 (mica/negro de fumo). Os resultados mostram a influência do negro na melhoria das propriedades mecânicas, mas se assemelham aos das composições com 20 phr de mica e com 35 phr de negro de fumo. Isto possibilitará a utilização desta composição em aplicações onde o desempenho mecânico é exigido, além do isolamento elétrico.

Tabela 1. Propriedades Mecânicas dos compósitos de borracha natural.

mica/ negro de fumo (phr)	Rasgamento (kN/m) Corpo de prova tipo II	Dureza (Shore A) ASTM D 2240	300 % Módulo (MPa) Corpo de prova tipo C	Tração na ruptura (MPa) ASTM D 412	Alonga- mento na ruptura (%) ASTM D 412
0/0	31,79	38	2,26	20,91	700
10/0	33,68	41	3,07	21,66	700
15/0	37,00	43	3,22	22,05	650
20/0	34,86	45	3,93	22,47	650
25/0	30,90	47	3,37	19,17	700
0/35	46,01	52	9,04	23,72	550
10/25	37,80	52	7,60	22,80	525

Os dados obtidos pela análise termo-gravimétrica (TGA) são mostrados na Tabela 2. Todas as composições estudadas sofreram

decomposição térmica de um único estágio de 300 a 450 °C e a perda de massa para todas as amostras está relacionada com a quantidade de carga usada. A adição de mica fez a temperatura de decomposição diminuir em relação à composição sem carga. Sua influência só é notada em mistura com negro de fumo (10/25) quando os resultados são comparados com composição tendo somente negro de fumo (0/35).

Tabela 2. Análise termo-gravimétrica dos compósitos de borracha natural.

mica/negro de fumo (phr)	Temperatura inicial de decomposição (°C)	Temperatura de decomposição máxima (°C)	Perda de massa (%)
0/0	378	405	93,47
10/0	372	400	84,22
20/0	374	403	79,67
25/0	375	403	78,42
0/35	380	409	71,98
10/25	387	416	71,83

Para um material apresentar propriedades de isolamento elétrico na frequência e voltagem de operação, é preciso que possua valores elevados para resistividade volumétrica, rigidez dielétrica e valores baixos para constante dielétrica e fator de dissipação.⁽¹²⁾ Na Tabela 3 encontram-se os valores das composições carregadas com mica e também carregadas com a mica e negro de fumo para as propriedades dielétricas testadas.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitem as seguintes conclusões:

1. A mica pode ser considerada carga de reforço para borracha natural, pelo desempenho mecânico comparável às composições com negro de fumo;
2. A presença de mica, dependendo do teor nas composições, foi determinante para potencial indicação em isolamento elétrico em baixas tensões de operação, o que não ocorre com negro de fumo;
3. O teor máximo de mica, determinado pelo desempenho mecânico, não interferiu na estabilidade térmica do compósito.

Agradecimentos

Os autores agradecem as seguintes empresas:

À Brasilminas Indústria e Comércio Ltda, pelo fornecimento da mica utilizada neste trabalho;

À Teadit, pelo auxílio técnico recebido;

Ao Instituto Nacional de Tecnologia, pelas análises de reometria de disco oscilatório.

Tabela 3. Propriedades dielétricas dos compósitos de borracha natural.

mica/negro de fumo (phr)	Resistividade volumétrica (T ohm-m) ASTM D 149	Constante dielétrica a 1 kHz (adimensional) ASTM D 150	Fator de dissipação a 1 kHz (%) ASTM D 150	Rigidez dielétrica (kV/mm) ASTM D 149
0/0	113,00	2,95	0,79	21,83
10/0	125,82	2,91	0,80	24,53
15/0	103,32	2,90	0,74	24,50
20/0	87,70	2,97	1,16	26,23
25/0	32,56	2,98	0,97	27,02
10/25	30,20	5,57	1,33	13,26

Os resultados encontrados para resistividade volumétrica de todas as composições permitem classificar estes compósitos como isolantes elétricos, pois os resultados são de ordem de grandeza de 10^{14} ohm.m.⁽¹³⁾

Observando os valores de constante dielétrica e fator de dissipação em uma mesma frequência (1kHz), verifica-se que a adição de mica influenciou pouco as duas propriedades, quando os resultados são comparados aos de formulação tipo goma pura. Os valores destas propriedades da composição com negro de fumo, mostram que a quantidade de negro de fumo utilizada já é significativa para afetá-las.

Os resultados de constante dielétrica e fator de dissipação encontrados para as composições de mica são desejados para um dielétrico, entretanto para a formulação de negro de fumo, dependem da aplicação específica, pois a constante dielétrica deve estar entre 2 a 4 e o fator de dissipação perto de zero.⁽¹²⁾

A adição da mica teve grande influência na rigidez dielétrica e quanto maior seu teor, melhor o desempenho do compósito como isolante. Neste caso a mica mostrou sua grande importância como dielétrico. O mesmo não acontece com a composição com o negro de fumo, mesmo com teor de 25 phr.

Para um material ser utilizado em médias tensões (20 kV) ele deve suportar voltagens de até 30 kV, e para baixas tensões (15 kV), o material deve suportar até 22 kV, portanto os compósitos de NR-mica são efetivos para o isolamento elétrico à baixa tensão (15 kV), devido ao valor de rigidez dielétrica estar na faixa exigida (até 22kV).⁽²⁾

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MEDALIA, A.I. Electrical conduction in carbon black composites. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 59, n.3, p. 432-454, Jul./Aug. 1986.
2. JORGE, R. M. Mica em composições de borracha natural. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) — Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.
3. BATISTA, C. M. Mica (Moscovita). **Sumário Mineral**, Brasília, v.23, p.92-93, 2003. Disponível em: http://www.dnpm.gov.br/m_economia_sumario.htm. Acesso em: set. 2004.
4. [ASTM]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3184 – 89**: Standard test methods for rubber – evaluation of NR (natural rubber). West Conshohocken, PA 1995.
5. [ASTM]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3182 – 89**: Standard practice for rubber – materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets. West Conshohocken, PA, 1994.
6. [ASTM]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 412-98a**: Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers – tension. West Conshohocken, PA, 1998a.
7. [ASTM]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 624-98**: Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers. West Conshohocken, PA, 1998b.
8. [ASTM]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 2240-97**: Standard test method for rubber property – durometer hardness. West Conshohocken, PA, 1997a.
9. [ASTM]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 257-93**: Standard test methods for DC resistance or conductance of insulating materials. West Conshohocken, PA, 1993. (reaprovada em 1998)
10. [ASTM]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 150-98**: Standard test methods for AC loss characteristics and permittivity (dielectric constant) of solid electrical insulation. West Conshohocken, PA, 1998c.
11. [ASTM]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 149-97a**: Standard test method for dielectric breakdown voltage and dielectric strength of solid electrical insulating materials at commercial power frequencies. West Conshohocken, PA, 1997b.
12. HARPER, C.A. **Handbook of plastics and elastomers**. New York: Mc Graw Hill, 1975. v.2, p. 2-4.
13. AMINABHAVI, T.M.; CASSIDY, P.E.; THOMPSON, C.M. Electrical resistivity of carbon-black-loaded rubbers. **Rubber Chemistry & Technology**, v.63, p. 451-471, Jul./Aug. 1990.
14. HARPER, C. A. Short course in electrical properties. **Plastics World**, n.1, p.72-73, Apr. 1979.