

Propriedades Mecânicas e Dinâmico-mecânicas de Composições de Policloropreno com Negro de Fumo

Agnes F. Martins, Bruno de A. Napolitano, Leila L.Y. Visconte, Regina C.R. Nunes
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFJR

Ana M. Furtado
Teadit Indústria e Comércio Ltda, RJ

Resumo: As cargas são fundamentais em composições elastoméricas sendo classificadas, segundo desempenho mecânico, em reforçadoras ou não. O negro de fumo é a carga de reforço mais utilizada nessas composições, não só pelas excelentes propriedades que confere ao artefato, mas também pelo baixo preço e facilidade de processamento. As propriedades dinâmico-mecânicas de sistemas poliméricos são modificadas pela adição de cargas, o que acarreta mudanças nos módulos elástico (E') e viscoso (E''), bem como na razão entre eles, isto é, a tangente de perda ($\tan \delta$). Neste trabalho, são estudadas as propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de policloropreno (CR) com negro de fumo (NF). O teor de negro de fumo incorporado variou entre 0 e 45 phr. A composição contendo 40 phr de carga apresentou o melhor conjunto das propriedades estudadas.

Palavras-chave: *Policloropreno, negro de fumo, propriedades mecânicas, propriedades dinâmico-mecânicas.*

Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Chloroprene Rubber Compositions with Carbon Black

Abstract: Often used in elastomeric compositions, fillers can be classified, according to their mechanical performance, as reinforcing or non-reinforcing fillers. Carbon black is the most used reinforcing filler in rubber compositions, either because of the excellent properties it confers to the rubber article, or due to its low cost and easy processing. When added to polymer systems, fillers are known to cause a considerable change in both dynamic moduli, viscous (E'') and elastic (E'), and also in the loss factor ($\tan \delta$), which is the ratio between those two parameters. In this work, the mechanical and dynamic mechanical properties of compositions of chloroprene rubber (CR) with carbon black (CB) were investigated. The filler content varied from 0 to 45 phr. The composition containing 40 phr of carbon black showed the best set of results.

Keywords: *Chloroprene rubber, carbon black, mechanical properties, dynamic mechanical properties.*

Introdução

Policloropreno foi o primeiro elastômero sintético comercializado (1932) e estabeleceu rapidamente uma posição de destaque como um material importante, primeiro nos Estados Unidos, seu país de origem e, em pouco tempo, em todo o mundo. Logo tornou-se conhecido pelo nome genérico de Neoprene[®], nome comercial do produto fabricado pela Du Pont^[1-3]. As principais propriedades deste elastômero são: boa resistência a óleo, calor, chama, oxigênio, ozônio e luz

solar, alta resistência à tração e à abrasão, e alta resiliência, similar à borracha natural^[3,4].

É conhecido que a incorporação de cargas particuladas, como negro de fumo, aumenta o desempenho mecânico de elastômeros vulcanizados. O termo reforço, em tecnologia de polímeros, significa aumento do desempenho mecânico, principalmente em resistências ao rasgamento, à tração e à abrasão. O reforço causado por cargas é mais efetivo em elastômeros não-cristalizáveis. Uma consequência prática do reforço é o aumento na vida útil do artefa-

to final de borracha. As cargas também aumentam o módulo de elasticidade e são freqüentemente usadas para este propósito, sendo o negro de fumo seu principal representante^[5,6].

As propriedades citadas, embora importantes na caracterização de materiais elastoméricos, devem ser complementadas com os testes dinâmico-mecânicos, os quais medem a deformação de materiais com a aplicação de forças periódicas. Geralmente, tanto a força aplicada quanto a deformação resultante variam de forma senoidal com o tempo. A partir destes parâmetros é possível obter simultaneamente o módulo elástico e o amortecimento mecânico, o qual revela a quantidade de energia dissipada como calor durante a deformação do material^[7-9]. Normalmente, altos valores de amortecimento são acompanhados por um decréscimo na estabilidade dimensional; em muitas aplicações é importante que o polímero conserve seu tamanho e forma, quando são aplicadas tensões por longos períodos de tempo^[7].

As propriedades dinâmico-mecânicas de sistemas poliméricos são modificadas pela adição de cargas, o que acarreta mudanças nos módulos elástico e viscoso, bem como na razão entre eles, isto é, o fator de perda (ou tangente de perda)^[9].

O efeito do negro de fumo nas propriedades dinâmicas de elastômeros difere quantitativamente de um elastômero para outro, e depende do tipo de processamento. O efeito é função principalmente do estado da dispersão do negro de fumo, tanto em relação ao tamanho e número de aglomerados, quanto da distância de separação entre eles^[10].

Neste trabalho, foram preparadas composições de policloropreno (CR) com negro de fumo (NF), com teor da carga negra entre 0 e 45 phr. O efeito da carga e de seu teor foi avaliado através de propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas.

Experimental

As misturas foram preparadas em misturador de cilindros Berstorff segundo norma ASTM D 3182, a 50 °C. A formulação usada foi baseada na norma ASTM D 3190, empregada especificamente para elastômero CR (tipo W; viscosidade Mooney igual a 46 ML (1+4) a 100 °C), e é mostrada na Tabela 1. Todos os materiais foram usados como recebidos. A variável utilizada foi o teor em carga de negro de fumo (tipo N762; área específica: 30 m²/g), na faixa de 0 a 45 phr.

A determinação dos parâmetros reométricos foi

Tabela 1. Formulação usada para composições de CR

Ingrediente	phr
Policloropreno (CR)	100
Óxido de magnésio	4
Óxido de zinco	5
4,4'- Diocetil-difenilamina (Octamine)	1
Etileno tiouréia (ETU)	0,5
Negro de fumo (N762)	0 - 45

feita em reômetro de disco oscilatório da marca Monsanto, modelo 100S, de acordo com norma a ASTM D 2084. Os parâmetros de vulcanização avaliados foram: torques mínimo (M_L) e máximo (M_H), tempo de pré-vulcanização (t_s), tempo de vulcanização a 90 % (t_{90}), e índice de velocidade de cura (CRI). As condições utilizadas foram: temperatura, 150 °C; arco de oscilação, 3°; e tempo, 1 hora.

Os ensaios de tração e rasgamento foram realizados em dinamômetro Instron, modelo 1101, segundo as normas ASTM D 412 e D 624, respectivamente, a temperatura ambiente e velocidade de separação das garras de 500 mm/min. Para o ensaio de rasgamento foram usados corpos de prova modelo C.

O ensaio de dureza foi realizado segundo norma ASTM D 2240 em durômetro Shore, tipo A-2. Outras propriedades mecânicas estudadas foram resiliência, resistência à abrasão e deformação permanente à compressão, realizadas de acordo com as normas ASTM D 2632, D 1044 e D 395, respectivamente.

A análise termodinâmico-mecânica foi realizada no analisador DMTA da marca Rheometric Scientific, modelo MK III, nas seguintes condições: modo de deformação, flexão; freqüência, 1 Hz; velocidade de aquecimento, 2 °C/min; e faixa de temperatura, -80 a 20 °C.

Resultados e Discussão

A influência do negro de fumo nos parâmetros reométricos das composições de policloropreno é mostrada nas Figuras 1 e 2. A Figura 1 apresenta os torques mínimo (M_L) e máximo (M_H) dessas composições. O torque mínimo está relacionado com a viscosidade das composições não vulcanizadas, e o torque máximo é relativo à rigidez molecular, isto é, formação de ligações cruzadas. Ambos os torques, mínimo e máximo, aumentam com a incorporação de negro de fumo, con-

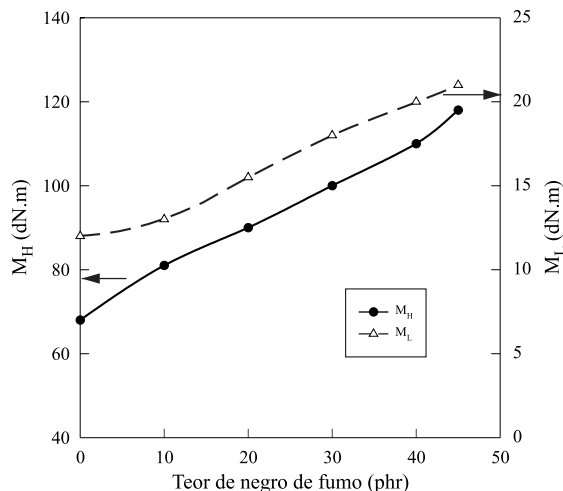


Figura 1. Torques mínimo e máximo de composições de policloropreno com negro de fumo

forme esperado, o que significa maior dificuldade de processamento e maior rigidez das composições de policloropreno, respectivamente, em comparação a composição sem carga.

A Figura 2 mostra outros parâmetros relativos à vulcanização. A presença de negro de fumo diminui o tempo de pré-vulcanização (t_{s2}) e o índice de velocidade de cura (CRI), e aumenta o tempo de vulcanização a 90% (t_{90}) das composições de policloropreno. É conhecido que as cargas influenciam a formação de ligações cruzadas.

A Figura 3 apresenta os resultados de resistência à tração das composições de policloropreno estudadas. Pode ser observado que a incorporação de negro de fumo ao policloropreno causa aumento na resistência à tração, indicativo de reforço, e menor alongamento na ruptura das composições estudadas, conforme esperado. O maior grau de reforço foi obtido pela composição com teor de negro de fumo de

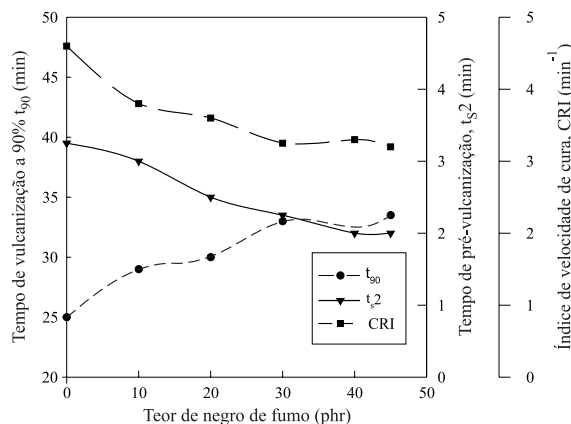


Figura 2. Parâmetros de vulcanização de composições de policloropreno com negro de fumo

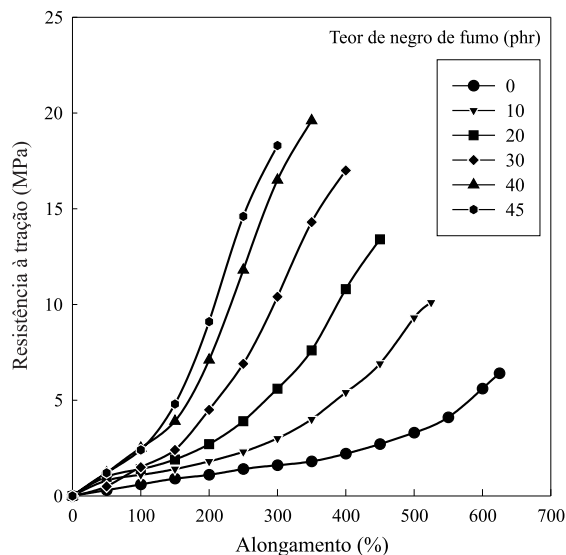


Figura 3. Resistência à tração versus alongamento de composições de policloropreno com negro de fumo

40 phr. A partir deste ponto, a redução nas propriedades mecânicas é devida, provavelmente, à dificuldade crescente em se obter uma boa dispersão da carga, o que resulta na formação de aglomerados, indicando que o limite de saturação já foi ultrapassado.

Uma comparação entre os resultados de resistência à tração na ruptura e ao rasgamento das composições de policloropreno é mostrada na Figura 4. A melhor composição varia em função da propriedade considerada, o que está de acordo com a literatura^[11].

A Tabela 2 apresenta outros resultados mecânicos obtidos neste trabalho. É claramente observado o efeito causado pelo negro de fumo nas composições de policloropreno em relação à dureza e resistência à abrasão, bem como nos valores mais baixos da resiliência e da deformação permanente à compressão (DPC), em relação à composição sem carga. Os dados de propriedades como resiliência e DPC são justificados pela menor flexibilidade das cadeias macromoleculares devido à presença da carga negra. Para resistência à abrasão, o

Tabela 2. Propriedades mecânicas de composições de policloropreno com negro de fumo

Teor de carga (phr)	Dureza (Shore A)	Resiliência (%)	DPC (%)	Perda por abrasão (g/1000 ciclos)
0	42,5	46	10,4	0,15
10	50	48	9,5	0,12
20	55	47	8,5	0,10
30	60	42	7,5	0,10
40	66	40	6,9	0,08
45	67,5	38	6,3	0,13

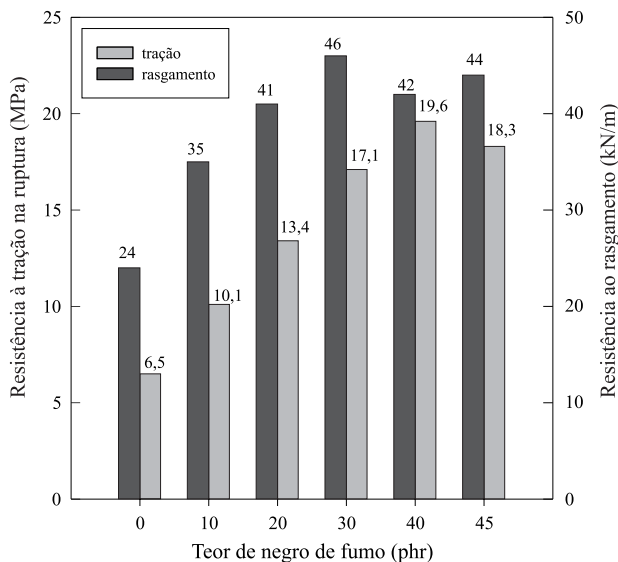


Figura 4. Resistência à tração na ruptura e ao rasgamento de composições de policloropreno com negro de fumo

melhor valor foi obtido para a composição contendo 40 phr de negro de fumo. As resistências à tração, ao rasgamento e à abrasão apresentam valores limites da carga negra para seu melhor desempenho, em composições de policloropreno (Figura 4 e Tabela 2).

Um parâmetro significativo do grau de reforço oferecido por uma carga é dado pelo valor de $\Delta L_{\text{máx}}$, isto é, a variação máxima no torque durante a vulcanização, ou seja, a diferença entre os torques máximo e mínimo. O aumento relativo neste valor devido à adição de carga é dado pela equação (1):

$$\frac{\Delta L_{\text{máx}}(X) - \Delta L_{\text{máx}}(\text{goma})}{\Delta L_{\text{máx}}(\text{goma})} \quad (1)$$

onde X e goma representam as composições carregadas e sem carga, respectivamente. Quando os valores obtidos da equação (1) são plotados contra a fração do teor de carga em relação à borracha (phr de carga/100 phr de borracha), é obtida uma linha reta, cuja inclinação foi denominada de α_F por Wolff^[12]. Este parâmetro, α_F , é usado para caracterizar a estrutura das cargas, em particular de negros de fumo. Seu interesse versa em ser uma das propriedades que modificam muito pouco após a desativação da superfície do negro de fumo, por graftização, ao contrário de outras propriedades dos vulcanizados, tais como módulo e inchamento em óleos ou solventes, que sofrem grandes alterações^[12]. É uma medida do reforço oferecido pela carga, compreendendo a superposição das interações borracha-carga e carga-carga^[13].

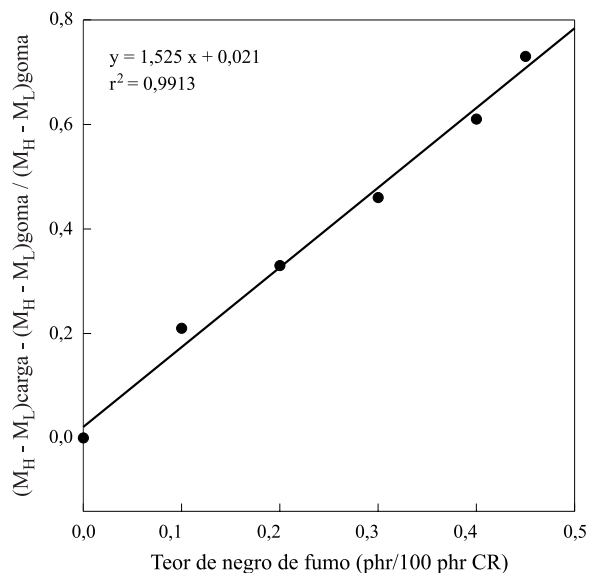


Figura 5. Parâmetro α_F de composições de policloropreno com negro de fumo

Neste trabalho, os dados experimentais geraram uma excelente concordância com a literatura^[13], e são mostrados na Figura 5. O valor de α_F calculado para as composições de policloropreno estudadas foi 1,525. É importante ressaltar que α_F é calculado a partir dos dados reométricos e depende, dessa forma, das variáveis utilizadas, tais como temperatura e sistema de vulcanização. O valor calculado para as composições estudadas neste trabalho está de acordo com resultados encontrados na literatura para composições elastoméricas que apresentam reforço com negro de fumo^[13].

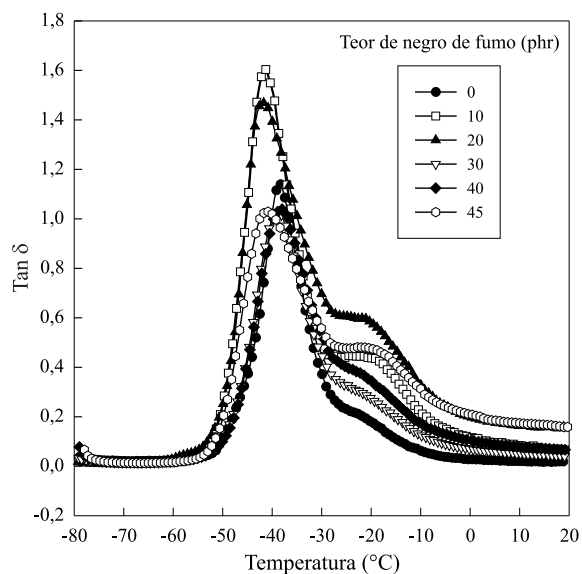


Figura 6. Tan delta versus temperatura de composições de policloropreno com negro de fumo

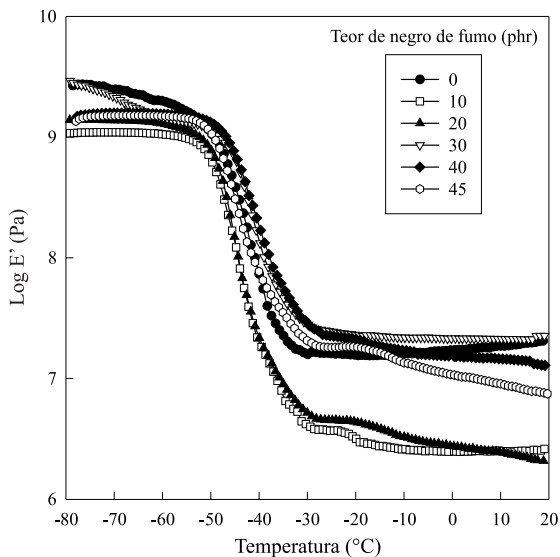


Figura 7. Módulo elástico versus temperatura de composições de policloropreno com negro de fumo

A análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA) permite a obtenção de vários parâmetros, sendo um deles a relação entre o módulo elástico (E') e o viscoso (E''), conhecido como tan delta, cujo valor máximo está relacionado com a temperatura de transição vítrea, T_g . A variação da tan delta com a temperatura para as composições sob avaliação é mostrada na Figura 6, e o módulo elástico na Figura 7. A Figura 6 mostra que o policloropreno tem duas relaxações: a primeira, em torno de -40°C , corresponde à temperatura de transição vítrea desse elastômero; e a outra, em torno de -20°C , corresponde à temperatura na qual ocorre sua cristalização^[1,14]. Pode ser visto ainda que os valores de tan delta das composições com 10 e 20 phr de negro de fumo são maiores do que a da composição sem carga, o que está de acordo com os valores de módulo elástico (Figura 7) e de resiliência (Tabela 2) obtidos para essas composições. As composições com teores de carga superiores apresentam tan delta menor que o CR. Analisando a largura dos picos de tan delta para as diferentes formulações pode-se afirmar que as composições com 30 e 40 phr de negro de fumo apresentam picos mais estreitos, o que indica maior homogeneidade, ou seja, melhor dispersão da carga negra na matriz elastomérica, e a composição com 45 phr de negro de fumo apresenta aumento da largura do pico da tan delta. Os resultados de DMTA corroboram as propriedades mecânicas encontradas.

Em relação ao módulo elástico (Figura 7), os resultados mostram que a adição da carga negra ao

policloropreno, em vários teores, tem pouca influência nesse parâmetro, nas regiões vítrea e de transição. Na região borrachosa, os resultados corroboram o desempenho mecânico das composições estudadas onde, para valores de 30 e 40 phr de negro de fumo, foram obtidas as melhores propriedades mecânicas das composições de policloropreno.

Conclusões

A influência do negro de fumo como carga de reforço nas composições de policloropreno é demonstrada pelo maior desempenho mecânico, quando se comparam os resultados com formulação semelhante, porém sem carga. De acordo com os ensaios mecânicos e dinâmico-mecânicos realizados, o maior grau de reforço é obtido para a composição com 40 phr de negro de fumo, pois apresenta o melhor conjunto das propriedades estudadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pelas análises de abrasão e resiliência, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Referências bibliográficas

1. Fletcher, W. P. - "Chloroprene Rubbers" - in: Rubber Technology and Manufacture, Second Edition, Part C, 4.8, C. M. Blow (ed.), London (1982).
2. Stewart, Jr., C. A.; Takeshita, T. & Coleman, M. L. - "Chloroprene Polymers" - in: Encycl. Polym. Sci. Engineer., cap.3, H.F. Mark *et al* (ed.), John Wiley & Sons, New York (1985).
3. Garbim, V. J. - Borracha Atual, 17, p.16 (1998).
4. Brydson, J. A. - "Rubbery Materials and Their Compounds" - Elsevier Applied Science, London (1988).
5. Dannenberg, E. M. - Rubber Chem. Technol., 48, p.411 (1975).
6. Medalia, A. I. & Kraus, G. - "Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers" - in: Science and Technology of Rubber, Second Edition, cap. 8, Academic Press, New York (1994).
7. Nielsen, L. E. - "Mechanical Properties of Polymers" - Reinhold Publishing Corporation, New York (1962).

8. Kramer, O.; Hvidt, S. & Ferry, J. D. - "*Dynamic Mechanical Properties*" - in: *Science and Technology of Rubber*, Second Edition, cap. 5, Academic Press, New York (1994).
9. Wang, M-J. - *Rubber Chem. Technol.*, 71, p.520 (1998).
10. Medalia, A. I. - *Rubber Chem. Technol.*, 51, p.437 (1978).
11. Coran, A. Y. - "*Vulcanization*" - in: *Science and Technology of Rubber*, Second Edition, cap. 7, Academic Press, New York (1994).
12. Boonstra, B. B. - "*Reinforcement by Fillers*" - in: *Rubber Technology and Manufacture*, cap. 7, C. M. Blow (ed.), Newnes-Butterworths, London (1975).
13. Tehovnik, M. D.; Marinovic, T.; Susteric, Z. - *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 50, p.613 (1997).
14. "*Handbook of Polymers*" - Brandrup, J. *et al* (ed.), Fourth Edition, John Wiley & Sons, New York (1999).

Recebido: 22/02/02

Aprovado: 24/06/02