

Compósitos de Borracha Natural ou Policloropreno e Celulose II: Influência do Tamanho de Partícula

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

João Carlos M. Suarez
Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais, IME

Resumo: O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de compósitos claros com propriedades de interesse tecnológico utilizando elastômeros com diferentes polaridades. Para que este objetivo fosse atingido, celulose II em pó foi usada como carga, em borracha natural (NR) ou policloropreno (CR). A celulose II foi obtida por coagulação da solução de xantato de celulose em meio ácido, sob agitação constante e à temperatura ambiente, constituindo uma nova forma de obtenção deste tipo de carga. Compósitos com 10 phr de celulose II com NR e CR, respectivamente, foram desenvolvidos tendo como variável o tamanho de partícula da carga. As propriedades mecânicas e os aspectos microscópicos dos diferentes compósitos foram avaliados e comparados com aqueles das formulações sem carga. Os resultados permitiram identificar o compósito como o de melhor resultado, influenciado pela polaridade da matriz elastomérica e pelo tamanho de partícula da carga, conseqüência das condições de moagem usadas.

Palavras-chave: Borracha natural, policloropreno, celulose II, propriedades mecânicas, microscopia eletrônica de varredura.

Natural Rubber or Chloroprene Rubber and Cellulose II Composites: Influence of Particle Size

Abstract: The aim of this work was to develop light composites with properties of technological interest by using elastomers of different polarities. This was achieved by employing cellulose II, in the powder form, as filler in natural rubber (NR) and chloroprene (CR). Cellulose II was obtained by coagulation of cellulose xanthate solution, in acid medium, under stirring and at room temperature, which represents, to our knowledge, a new way of obtaining this type of filler. Composites with 10phr of cellulose II and NR or CR were prepared having the particle size as variable. The mechanical properties and the microscopic aspect of the different composites were evaluated and compared with compounds without filler. The results indicated best results for the CR composite, influenced by the polarity of the elastomeric matrix and by the particle size, as a consequence of the milling conditions of the filler used.

Keywords: Natural rubber, chloroprene rubber, cellulose II, mechanical properties, scanning electron microscopy.

Introdução

Uma grande variedade de cargas é usada na indústria de borracha para melhorar e/ou modificar as propriedades físicas de materiais elastoméricos. As cargas de maior interesse tecnológico aumentam módulo, resistência à tração, à abrasão e ao rasgamento^[1-4].

A morfologia da carga, ou seja, tamanho de partícula, estrutura e características superficiais têm grande influência no desempenho mecânico de materiais elastoméricos, sendo estas últimas as mais importantes por apresentarem sítios quimicamente ativos, responsáveis pela interação entre a carga e as cadeias poliméricas^[4].

A resposta à deformação de um material elastomérico com carga, depende de interações, que também influenciam seu comportamento viscoelástico, e podem ser dos seguintes tipos:^[2]

- (1) Interações polímero-polímero;
- (2) Interações polímero-carga;
- (3) Interações carga-carga.

No primeiro caso, as interações entre as macromoléculas são determinadas pela natureza química de cada componente, pela regularidade, pela mobilidade dos segmentos, pelo grau de impedimento estérico e pela presença de ligações cruzadas, estáveis ou transientes, de nós físicos e de terminais de cadeia no vulcanizado^[2].

O segundo caso representa as interações mais importantes, pois as propriedades do vulcanizado são dependentes delas, caracterizadas pelo fenômeno da “borracha ligada”. Quando uma carga é incorporada à borracha, seja em misturador de rolos ou misturador interno, parte da borracha se torna insolúvel em solventes comuns, bons para a borracha, devido à formação de géis^[2,5].

Autor para correspondência: Regina C. R. Nunes, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ, Caixa Postal 68525, CEP: 21945-970, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: rcnunes@ima.ufrj.br

O terceiro caso, isto é, interações carga-carga, foi negligenciado até final dos anos de 1970 sendo atualmente aceito que partículas primárias se unam formando agregados^[2,3].

Levando-se em conta a natureza química e a composição, os sistemas poliméricos complexo têm as seguintes características:

- Natureza heterogênea, i.e., existem várias fases;
- Pelo menos uma das fases é um material viscoelástico, i.e., um polímero;
- Existem fortes interações entre as fases.

O desafio é entender como os fenômenos microscópicos afetam as propriedades macroscópicas^[5].

Neste trabalho foram estudados compósitos com dois elastômeros com polaridade distintas mas cristalizáveis sob tração, que foram a borracha natural (NR) e o policloropreno (CR), tendo como carga a celulose II. Esta carga foi obtida por coagulação da solução de xantato de celulose em meio ácido, sob agitação constante e à temperatura ambiente, constituindo, até o presente momento, uma nova forma para a obtenção deste tipo de carga. Compósitos com 10 phr de celulose II com NR e CR, respectivamente, foram desenvolvidos tendo como variável o tamanho de partícula da carga. Os parâmetros de vulcanização, as propriedades mecânicas e os aspectos microscópicos dos diferentes compósitos foram avaliados, e comparados aos das formulações sem carga.

Experimental

Coagulação do látex de NR

A coagulação do látex de NR foi feita pela adição, sob agitação constante e à temperatura ambiente, da solução ácida equimolar de ácido sulfúrico e sulfato de zinco. O látex de NR, com 60% em sólidos totais foi diluído na proporção 2:1. Após a coagulação, as partículas de borracha natural foram lavadas com água destilada até pH neutro. A borracha foi separada da suspensão aquosa por filtração, prensada, e seca em estufa com circulação forçada de ar a 50 °C.

Coagulação do xantato de celulose

A celulose II foi obtida por coagulação do xantato de celulose (9% em celulose) em meio ácido, sob agitação constante e à temperatura ambiente. Os processos de coagulação, lavagem e secagem utilizados para o xantato de celulose foram os mesmos usados para o látex de NR. O xantato de celulose também foi diluído na proporção 2:1, mas foi desnecessária a prensagem, antes da secagem em estufa com circulação forçada de ar a 50 °C.

Moagem e caracterização da celulose II

A moagem da celulose II é descrita a seguir: inicialmente foi utilizado um micro moinho de facas tipo MFC, da Janke & Kuntt, Gmb & Co. A celulose II obtida nesta etapa foi denominada neste trabalho como “moída”. Em seguida, esta celulose II “moída” passou em Moinho Planetário Retsch, modelo PM4, com corpo moedor de ágata, a 200 rpm, com

rotação única, durante 2 horas. Após esta moagem, a celulose II foi classificada em peneirador a seco tipo ROTAP, modelo RX-29, durante 20 minutos. Os percentuais, em peso, obtidos de cada fração foram: 90,2% (> 150 mesh), 5,4% (> 200 mesh), 1,5% (> 270 mesh), 1,0% (> 325 mesh), 0,8% (> 400 mesh) e 1,1% no fundo. Deste processo, a fração utilizada nos compósitos foi a maior que 150 mesh.

A celulose II com tamanho de partícula acima de 150 mesh foi então seca por 24 horas, a 50 °C, e submetida a outro processo de moagem, no mesmo moinho planetário, durante 4 horas, a 200 rpm e rotação alternada. A peneiração foi feita durante 20 minutos. Os percentuais em peso, obtidos de cada fração foram: 76,8% (> 150 mesh), 4,9% (> 200 mesh), 5,8% (> 270 mesh), 3,3% (> 325 mesh), e 9,2% no fundo. Deste outro processo, as frações utilizadas na NR foram as maiores que 200 e que 270 mesh, sendo que a fração de fundo (< 325 mesh) foi utilizada nas duas borrachas (NR e CR).

Tentou-se ainda outra moagem, desta vez a úmido, no mesmo moinho planetário utilizado anteriormente. A celulose II usada foi a de tamanho maior que 150 mesh, obtida na etapa acima, seca durante 24 horas antes do processo. O volume do recipiente do moinho foi medido completando-o com água destilada, com proveta, no valor total de 400 ml. Metade deste volume, medido em proveta, foi preenchido com esferas de sílica de 28 malhas. O volume restante foi preenchido com o material a ser moído, na seguinte razão: 30% de celulose (60 ml) e 70% de água (140 ml). A velocidade de rotação foi de 300 rpm, durante 1 hora. Após a moagem, o material foi peneirado a úmido. O produto final, seco, estava aglomerado e não foi utilizado em misturas.

As diferentes frações utilizadas em misturas foram caracterizadas por microscopia óptica em Microscópio Óptico Olympus BX 50, com objetiva de 10x, e por área específica (BET) em ASAP 2000, da Micrometrics.

Preparação das misturas vulcanizáveis

As formulações usadas para NR e CR são mostradas na Tabela 1, e foram baseadas nas normas ASTM D 3184 e D 3190, respectivamente. O teor de celulose II incorporado, em ambos os elastômeros, foi de 10 phr. Todas as misturas foram feitas em misturador de cilindros Berstorff, segundo norma ASTM D 3182, com razão de fricção 1:1,25 e tempos de mistura de 20-22 minutos.

Parâmetros de vulcanização

A determinação dos parâmetros de vulcanização foi feita em reômetro de disco oscilatório da marca Monsanto, modelo 100S, de acordo com norma a ASTM D 2084. Os parâmetros de vulcanização avaliados, além do tempo de vulcanização foram: torque mínimo (M_L) e torque máximo (M_H). As condições utilizadas foram: arco de oscilação de 3°, tempo de 1 hora, e temperaturas de 140 e 150°C, para NR e CR, respectivamente.

Ensaio Mecânicos

Os ensaios de tração e rasgamento foram realizados em dinamômetro Instron, modelo 1101, segundo as normas ASTM

Tabela 1. Formulações usadas para as composições de borracha natural (NR) ou policloropreno (CR)

Aditivos	ASTM D 3184 (phr)	ASTM D 3190 (phr)
Borracha natural (NR)	100	—
Policloropreno (CR)	—	100
Óxido de zinco	6	5
Ácido esteárico	0,5	—
Enxofre	3,5	—
N-t-butil-2-benzotiazol sulfenamida	0,7	—
4-4'-dioctil-difenilamina	1	1
Óxido de magnésio	—	4
Etileno tiouréia	—	0,5
Celulose II	10	10

D 412 e D 624, respectivamente, à temperatura ambiente e velocidade de separação das garras de 500 mm/min. Para o ensaio de rasgamento foram usados corpos de prova modelo C. Os corpos-de-prova foram extraídos de placas, vulcanizadas a partir dos valores do tempo ótimo de vulcanização (t_{90}). Para esses ensaios foram usados 5 corpos-de-prova de cada composição, sendo os resultados a média dos valores parciais.

O ensaio de dureza foi realizado segundo norma ASTM D 2240 em durômetro Shore, tipo A-2. Foram feitas 5 medidas para cada composição e os resultados foram a média dos valores parciais.

Análise microscópica

A análise dos mecanismos de fratura nas amostras de borrachas, natural (NR) e policloropreno (CR), e de compósitos de NR (NR/10) e de CR (CR/10) com 10 phr de celulose II com granulometria inferior a 325 mesh, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (SEM), utilizando-se um microscópio Jeol, modelo JSM 5800LV. A análise microscópica foi realizada pela observação direta da topografia de superfícies de fratura, resultantes da quebra mecânica de amostras retiradas de cada uma das composições citadas acima, após a sua imersão em nitrogênio líquido. Antes do exame microscópico, as superfícies de fratura foram recobertas com uma fina camada de ouro, em câmara a vácuo.

A análise microscópica de amostras poliméricas criofaturadas, sem ataque químico (sem extração), tem por objetivo prever o modo ou mecanismo de deformação, dúctil ou frágil, que o material poderá apresentar em serviço. As observações no microscópio dão indicações sobre a plasticidade e a tenacidade dos materiais mas não permitem conclusões precisas sobre a resistência mecânica. Uma superfície de fratura muito rugosa indica um material plástico e tenaz, devendo este apresentar alto alongamento e boa resistência ao impacto; uma superfície lisa sugere que o material é frágil, com baixos alongamento

Tabela 2. Área específica das frações de celulose II

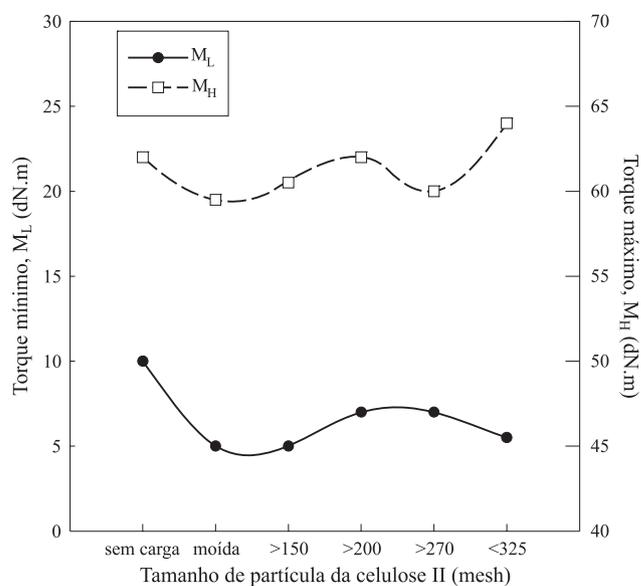
Mesh	Área superficial (m ² /g)
moída	0,1242
> 150	0,2991
> 200	0,3574
> 270	0,3615
< 325	0,7958

e resistência ao impacto. A existência de trincas está relacionada, também, com uma maior fragilidade do material. De maneira geral, é a estrutura química que melhor explica o comportamento mecânico do material^[6].

Resultados e Discussão

As áreas específicas (BET) das diferentes frações de celulose II estão mostradas na Tabela 2. As amostras analisadas correspondem às frações que efetivamente foram utilizadas nas misturas. Como esperado, quanto menor o tamanho de partícula maior a sua área específica.

As Figuras 1, 2 e 3 permitem a análise da influência do tamanho de partícula da celulose II nos parâmetros de vulcanização, na resistência à tração, na dureza e na resistência ao rasgamento, respectivamente, na matriz de NR. Na Figura 1, a pequena variação dos torques mínimo (M_L) e máximo (M_H) indica que, em todos os casos, a incorporação de celulose II não modificou a matriz de NR. Comportamento contrário foi observado para o compósito à base de CR, que são apresentados na Tabela 3. Os valores de M_L e M_H mais elevados para o compósito com carga celulósica, em comparação à formulação sem carga, indicam o enrijecimento da matriz elastomérica com a presença de celulose II.

**Figura 1.** Torques mínimo e máximo versus tamanho de partícula da celulose II em matriz de NR

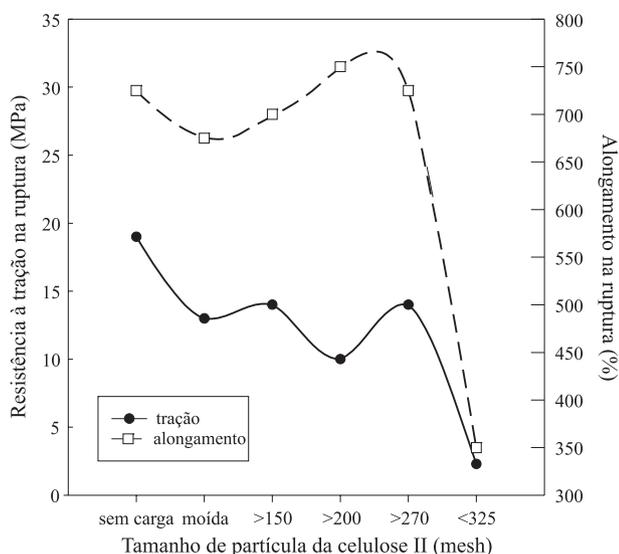


Figura 2. Resistência à tração *versus* tamanho de partícula da celulose II em matriz de borracha natural (NR)

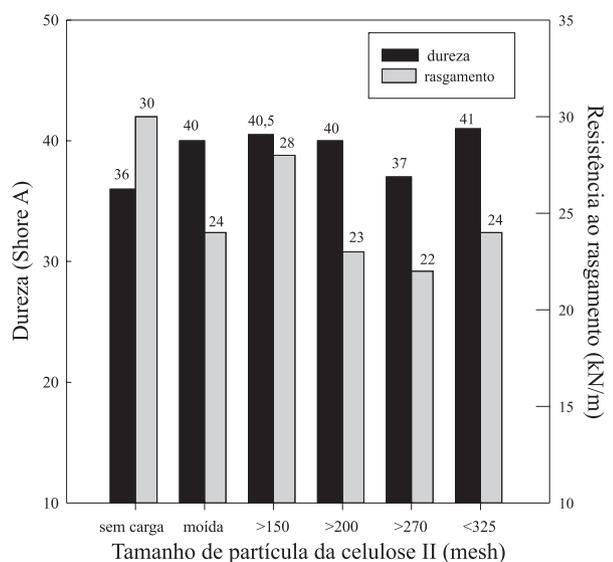


Figura 3. Dureza e resistência ao rasgamento *versus* tamanho de partícula da celulose II em matriz de NR

Na Figura 2 é possível notar que a tensão na ruptura apresenta queda acentuada quanto ao tamanho de partícula da carga, sendo mais marcante para a celulose II < 325 mesh. Comportamento similar pode ser observado para o alongamento na ruptura. À exceção do último ponto (Cel II < 325 mesh), o alongamento na ruptura apresentou uma redução menos significativa do que a tensão na ruptura. Os resultados sugerem ausência de interação carga-matriz e uma forte interação carga-carga, o que pode ser explicado pela diferença de polaridade entre a matriz elastomérica de NR, apolar, e a celulose II, polar.

Os resultados de tensão e alongamento na ruptura para o CR vulcanizado, com e sem celulose II, são apresentados na Tabela 3. O grande aumento da tensão na ruptura com a adição de 10 phr da carga celulósica, na matriz de CR, mostra claramente a excelente interação carga-matriz devido ao fato de ambos os materiais serem polares.

Tabela 3. Propriedades de composições de policloropreno (CR)

Propriedades	CR	CR/10 Cel II (< 325 mesh)
Torque mínimo, M_L (dN.m)	11	13
Torque máximo, M_H (dN.m)	65	74
Tensão na ruptura (MPa)	7	13
Alongamento na ruptura (%)	725	675

A Figura 3 mostra que dureza apresentou pequena tendência de aumento com a incorporação da celulose II, conforme esperado, porém não sofreu influência do tamanho de partícula da carga celulósica, apresentando como valor máximo 41 Shore A. A dureza da formulação sem carga para o CR foi 39 Shore A, enquanto a da formulação com 10 phr de celulose II foi 45 Shore A. Os dados de dureza em relação aos dois elastômeros não foram sensíveis à incorporação da carga celulósica.

Na matriz de NR a resistência ao rasgamento (Figura 3) foi reduzida pela incorporação da celulose II, independente do tamanho de partícula da carga, o que mostra ausência de interação matriz-carga. No caso do CR, os resultados obtidos foram 28 e 30 kN/m para as formulações sem carga e com 10 phr de carga celulósica, respectivamente, o que mostra que não houve decréscimo dessa propriedade com a presença da celulose II.

As microscopias ópticas das frações de celulose II apresentadas na Tabela 2 são mostradas na Figura 4, cujos resultados corroboram a análise realizada em relação às propriedades mecânicas: quanto menor o tamanho de partícula da celulose II, maior a interação carga-carga, em detrimento da interação matriz-carga, no caso da NR.

Microfotografias típicas obtidas por SEM das superfícies de fratura de amostras das borrachas puras e dos compósitos estão mostradas nas Figuras 5 e 6. A observação realizada permitiu verificar a existência de aspectos topográficos que confirmam a ocorrência de modificações no comportamento mecânico dos compósitos das borrachas, natural e de policloropreno, com a adição de 10 phr de celulose II.

A Figura 5 apresenta os aspectos microscópicos das superfícies de fratura das composições de borracha natural e de policloropreno, sem adição de celulose II. As amostras, em menores aumentos (Figuras 5a e 5b), apresentam topografias semelhantes, facetas em forma de escamas (parábolas fechadas), o que mostra que os dois materiais apresentaram um modo dominante de deformação similar. Este aspecto, que tem sido atribuído aos danos causados pela interseção da frente da trinca principal com microtrincas secundárias que se propagam fora do plano principal de propagação, caracteriza um mecanismo dúctil de fratura. Todavia, com maiores aumentos (Figuras 5c e 5d), verifica-se a ocorrência de trincas nas superfícies de fratura dos dois tipos de borracha, indicando que ambos os materiais poderão apresentar uma maior fragilidade quando em serviço.

Os aspectos microscópicos das superfícies de fratura das composições de borracha natural e de policloropreno, com

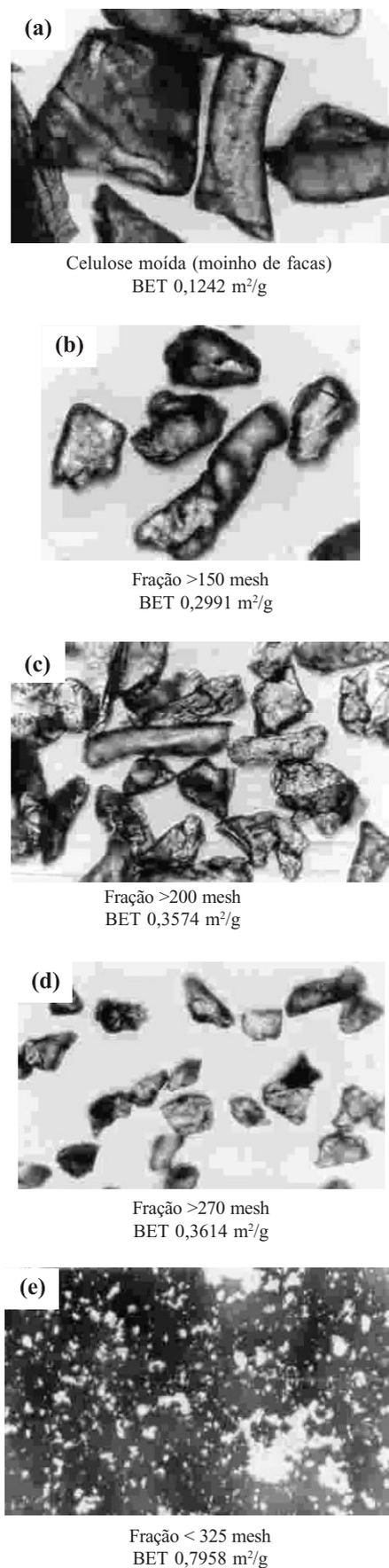


Figura 4. Microscopias ópticas das frações de celulose II

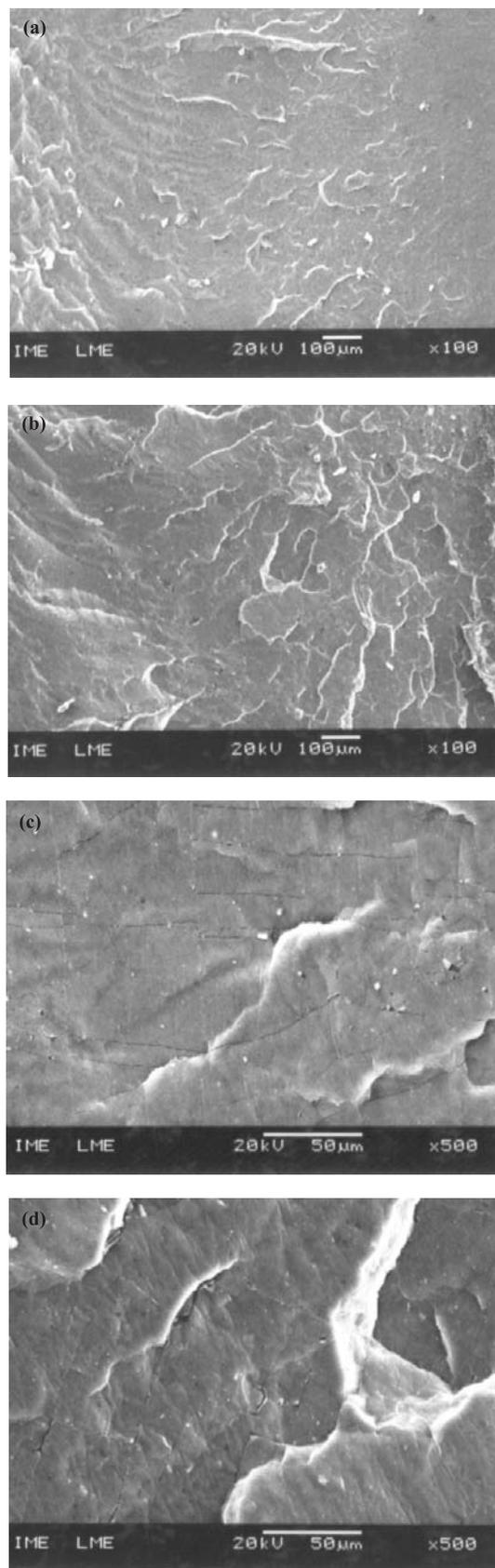


Figura 5. Microfotografias, por SEM, das superfícies de fratura de amostras criofaturadas de borracha natural e de policloropreno, sem adição de celulose II: (a) NR; (b) CR; (c) detalhe de (a) com maior aumento; (d) detalhe de (c) com maior aumento

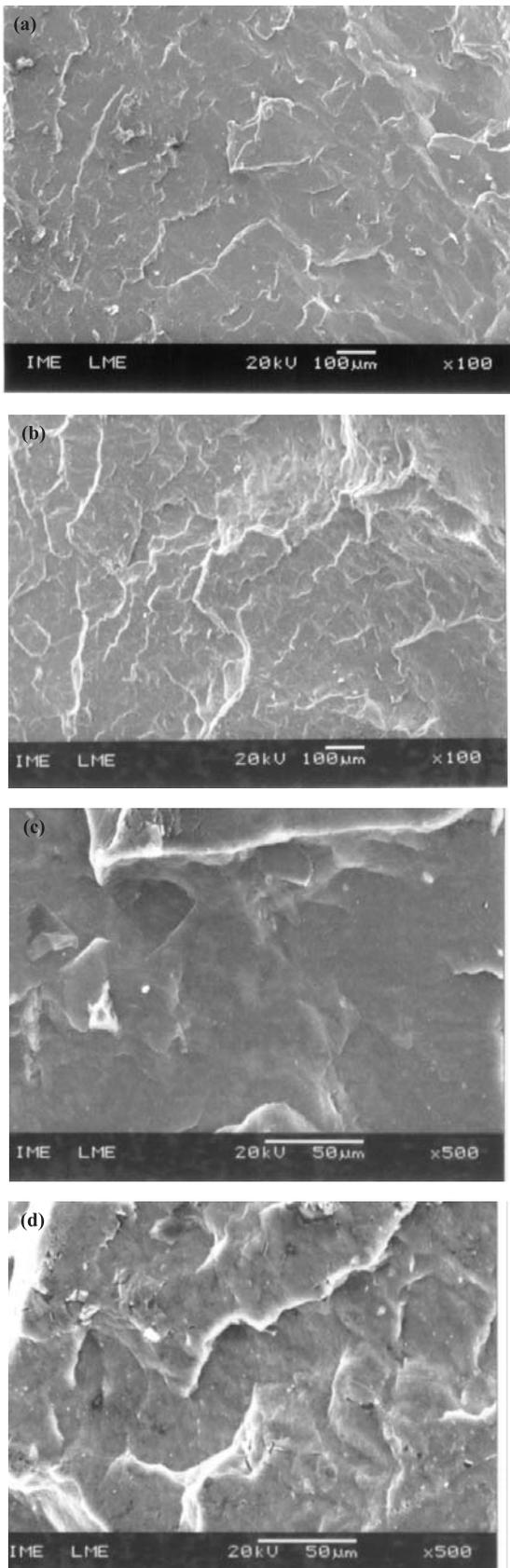


Figura 6. Microfotografias, por SEM, das superfícies de fratura de amostras criofraturadas de compósitos de borracha natural e de policloropreno com adição de 10 phr de celulose II: (a) compósito de NR; (b) compósito de CR; (c) detalhe de (a) com maior aumento; (d) detalhe de (c) com maior aumento

adição de celulose II (10 phr), estão mostrados na Figura 6. O exame, em baixo aumento (Figuras 6a e 6b), dos compósitos criofraturados mostra que a adição de celulose II às borrachas (NR e CR) não produziu grandes alterações em relação à morfologia da fratura, que apresenta facetas em forma de escamas, permitindo afirmar que os compósitos mostram modos de deformação semelhantes aos das composições sem cargas. O exame em maiores aumentos detectou, todavia, diferenças na topografia das superfícies de fratura. Verifica-se que no caso de NR com celulose as superfícies de fratura encontram-se mais planas, com facetas mais rasas (Figura 6c) quando comparadas com as do compósito de CR (Figura 6d). Embora o modo de fratura não tenha sido praticamente modificado pela adição de celulose II, ocorreu, provavelmente, uma modificação estrutural, indicada pela maior rugosidade superficial, causando uma pequena redução na plasticidade e no alongamento na ruptura do compósito de CR com 10 phr de celulose II.

Os dados apresentados neste trabalho mostram que a celulose II em pó, nos tamanhos de partículas obtidos e sem tratamento superficial, não é indicada para reforço de composições vulcanizáveis de borracha natural. No entanto, em matriz de policloropreno, a celulose II mostrou-se como carga de reforço promissora, uma vez que as análises foram realizadas com apenas 10 phr de celulose II. Trabalho realizado anteriormente^[7] com a celulose II em pó, sem moagem, em matriz de CR, já havia sinalizado essa tendência. Assim os estudos continuam em desenvolvimento na busca da melhor caracterização para a interação matriz-carga celulósica.

Conclusões

- A polaridade da matriz elastomérica foi fundamental para a interação borracha-celulose II, influenciando diretamente o desempenho final do compósito.
- Foi obtido compósito claro com desempenho mecânico de interesse tecnológico com base em CR e celulose II.
- As condições de moagem da celulose II foram decisivas no desempenho mecânico do compósito de CR, como consequência da melhor distribuição e dispersão da carga celulósica na matriz elastomérica.
- Os aspectos microfratográficos estão de acordo com os valores de alongamento na ruptura (deformação), determinados no ensaio de tração e confirmaram a variação observada nas propriedades mecânicas da NR em relação ao CR, em função da adição de 10 phr de celulose II.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro, à Vicunha Têxtil S.A. pela doação do xantato de celulose, à Teadit Indústria e Comércio Ltda pela doação do látex de NR e pelas análises reométricas, e ao Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) da Coordenação de Programas de Pós-Graduação em Engenharia (COPPE/UFRJ) pela moagem da celulose II.

Referências Bibliográficas

1. Dannenberg, E.M. - Rubber Chem. Technol., 48, p.411 (1975)
2. Boonstra, B.B. – Polym., 20, p.691 (1979)
3. Medalia, A.I. & Kraus, G. - “Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers”, *in*: Science and Technology of Rubber, cap.8, Second Edition, Academic Press, New York (1995)
4. Bokobza, L. & Rapoport, O. - J. Appl. Polym. Sci., 85, p.2301 (2002)
5. Leblanc, J. L. - Prog. Polym. Sci., 27, p.627 (2002)
6. Suarez, J. C. M. - “Influência da radiação gama no comportamento na fratura de mistura de polietilenos reciclados”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (1999)
7. Martins, A. F.; Meneses, S. M.; Visconte, L. L. Y. & Nunes, R. C. R. - J. Appl. Polym. Sci., 92, p.2425 (2004)

Enviado: 13/02/04
Aprovado: 30/06/04