

DESENVOLVIMENTO DE ELASTÔMERO ACRÍLICO COM MICA

Renata Mayer Barbosa

Dissertação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação dos Professores Regina Célia Reis Nunes e Leila Lea Yuan Visconte.

Rio de Janeiro

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Dissertação de Mestrado:

Desenvolvimento de elastômero acrílico com mica

Autor: Renata Mayer Barbosa

Orientadores: Regina Célia Reis Nunes e Leila Léa Yuan Visconte

Data da defesa: 13 de julho de 2006

Aprovada por:

Professora Regina Célia Reis Nunes, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientador/Presidente da Banca Examinadora

Professora Leila Léa Yuan Visconte, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientador

Professora Élen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Professora Márcia Christina Amorim Moreira Leite, DSc
UERJ

Pedro Ivo Canesso Guimarães, DSc
UERJ

Rio de Janeiro

2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Barbosa, Renata Mayer.

Desenvolvimento de elastômero acrílico com mica / Renata Mayer
Barbosa. – Rio de Janeiro, 2006.
ix, 82 f.:il

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) –
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de
Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2006.

Orientadores: Regina Célia Reis Nunes
Leila Lea Yuan Visconte

1. Elastômero acrílico. 2. Cargas. 3. Mica. I. Nunes, Regina
Célia Reis. Visconte. II. Leila Lea Yuan. (Orient.). III. Universidade
Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora
Eloisa Mano. IV. Título.

Esta Dissertação de Mestrado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio Janeiro, com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

AGRADECIMENTOS

- Às Professoras Regina Célia Reis Nunes e Leila Lea Yuan Visconte pelo carinho, orientação e auxílio com a Dissertação.
- À Petroflex Indústria e Comércio S.A. pela borracha e aditivos fornecidos.
- À Brasilminas Indústria e Comércio Ltda. pela mica fornecida.
- À Columbian Chemicals do Brasil pelo negro de fumo fornecido.
- Ao Laboratório de Polímeros do Instituto Nacional de Tecnologia pela realização das misturas e das análises de RPA, em especial à Dra. Djanira Maria de Rezende Costa, à Dra. Márcia Gomes e à Marcelo Honório Virgulino.
- A todos os professores, funcionários e alunos do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, em especial aos funcionários da Central Bibliográfica de Polímeros, à Arceu Pedro Santos Filho pela ajuda durante o uso do reômetro de torque HAAKE e aos técnicos Jairo, Bárbara e Leonardo pela assistência em diversos momentos.
- Ao grupo de polímeros da Xistoquímica, em especial à Simone e Antônio Carlos pelas análises termogravimétricas.
- À Léa Lopes pelas análises de DSC, que não foram incluídas nesta Dissertação.
- Aos funcionários da Petroflex, em especial à Bernardo Folly Andrade e Agnes França Martins pelos esclarecimentos dados, referentes à borracha acrílica.
- À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização da pesquisa.
- Ao Dr. João Carlos Miguez Suarez pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.
- À Rosane, Marina, Patrícia, Jorge, Bruno, Vinícius, Felipe, Adriana e Luciana pelos bons momentos no laboratório.
- Às amigas Viviane, Lys e Vera pelo grande auxílio dado no laboratório e pelo carinho.
- A todos os amigos do IMA, em especial à Patrícia Pereira, Viviane Gonzalez, Eds, Oscar Pedroza, Elaine Vidal, Antônio Eduardo e Leandro Motta pelas conversas, ajuda e bons momentos.
- Aos amigos de longa data, Luciana, Flavia, Melina, Clayton, Marília, Lílian, Eliene, Beth, Andréa, Rodrigo, Edson, Max, Luiz e Fábio, pela força e apoio que têm me dado durante todos esses anos.

- Ao meu namorado Anderson, pela ajuda com os gráficos e impressões, por todo o carinho e paciência.
- Às minhas irmãs Elaine e Mônica pelo apoio e aos meus pais, Maria e Elivaldo, por todo o amor, ajuda e incentivo que têm me dado.

Resumo da Dissertação apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (MSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

DESENVOLVIMENTO DE ELASTÔMERO ACRÍLICO COM MICA

Renata Mayer Barbosa

Orientadores: Regina Célia Reis Nunes

Leila Léa Yuan Visconte

Nessa Dissertação foram desenvolvidas composições de borracha acrílica (ACM) com mica e negro de fumo, com o objetivo de estudar a influência de teores diferenciados das diferentes cargas em ACM e comparar as propriedades de uma carga tradicionalmente de reforço, negro de fumo, com a mica, que é uma carga mineral. O teor incorporado dos diferentes materiais variou entre 0 e 50 phr. As composições foram analisadas quanto aos desempenhos mecânico, térmico, morfológico, dinâmico e de processamento, e algumas propriedades mecânicas foram estudadas antes e após o envelhecimento acelerado. Verificou-se que as propriedades são melhoradas com a incorporação da mica, e os valores foram crescentes até 50 phr (o valor máximo estudado). Os resultados permitem concluir que a mica atua como uma carga semi-reforçadora, em comparação com os resultados da composição sem carga, tipo goma pura, e com os encontrados para as composições com negro.

Rio de Janeiro

2006

Abstract of Dissertation presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Master in Science (MSc), Science and Technology of Polymers.

DEVELOPMENT OF COMPOUNDS WITH ACRYLIC ELASTOMER AND MICA

Renata Mayer Barbosa

Advisor: Regina Célia Reis Nunes

Leila Lea Yuan Visconte

In this work compounds of acrylic rubber (ACM) and mica or carbon black as fillers were developed with the objective of studying how different amounts of these two fillers would influence the properties of ACM. The fillers used differ in nature as carbon black, being an organic matter, has a well known reinforcing character while mica is a mineral. The amounts of the incorporated fillers varied from 0 to 50 phr and the compositions were evaluated as for their mechanical, thermal, morphological, dynamic and processing properties in such a way that some of these properties were evaluated before and after accelerated ageing. It was observed that properties are improved on the incorporation of mica, the results being continuously increasing as mica content also increases up to 50 phr (the maximum filler content). The results allow the conclusion that mica acts as a semi-reinforcing filler, when compared with gum type composition (without filler) and with the compositions with carbon black.

Rio de Janeiro

2006

FOLHA DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA

Parte desta Dissertação de Mestrado foi apresentada no seguinte congresso:

29^º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Título do trabalho: Propriedades reométricas de composições de borracha acrílica – 19 a 22 de maio de 2006.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 2 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 3.1. ELASTÔMEROS ACRÍLICOS | 3 |
| 3.2. MISTURAS POLIMÉRICAS E COMPÓSITOS | 6 |
| 3.2.1. Mistura borracha acrílica/ borracha natural | 6 |
| 3.2.2. Mistura borracha acrílica/ nylon-6 | 9 |
| 3.2.3. Mistura borracha acrílica/ PET | 11 |
| 3.2.4. Mistura borracha acrílica/ elastômero fluorado | 13 |
| 3.2.5. Mistura borracha acrílica/ PVC | 16 |
| 3.2.6. Nanocompósitos híbridos de borracha acrílica/sílica | 17 |
| 3.2.7. Mistura borracha acrílica/poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN) | 20 |
| 3.2.8. Mistura borracha acrílica/EVA | 21 |
| 3.3. CARGAS EM ELASTÔMEROS | 22 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 32 |
| 4.1. PRODUTOS QUÍMICOS | 32 |
| 4.2. EQUIPAMENTOS | 33 |
| 4.3. PROCEDIMENTOS | 34 |
| 4.3.1. Processamento das misturas | 34 |
| 4.3.2. Determinação dos parâmetros reométricos | 35 |
| 4.3.3. Cura | 35 |
| 4.3.4. Determinação das propriedades físico-mecânicas das composições | 35 |
| 4.3.4.1. Resistência à tração | 35 |
| 4.3.4.2. Resistência ao rasgamento | 36 |
| 4.3.4.3. Densidade | 36 |

| | |
|--|-----------|
| 4.3.4.4. Dureza | 36 |
| 4.3.4.5. Deformação permanente à compressão (DPC) | 37 |
| 4.3.4.6. Resiliência | 37 |
| 4.3.5. Determinação da densidade de ligações cruzadas | 37 |
| 4.3.6. Envelhecimento acelerado | 38 |
| 4.3.7. Envelhecimento em óleo | 38 |
| 4.3.8. Análise termogravimétrica (TGA) | 38 |
| 4.3.9. Processabilidade | 39 |
| 4.3.10. RPA | 39 |
| 4.3.11. Microscopia eletrônica de varredura | 40 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 41 |
| 5.1. PROPRIEDADES REOMÉTRICAS | 41 |
| 5.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS | 42 |
| 5.3. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS | 48 |
| 5.4. ENVELHECIMENTO ACELERADO | 53 |
| 5.5. ENVELHECIMENTO EM ÓLEO | 57 |
| 5.6. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA) | 58 |
| 5.7. PROCESSABILIDADE | 60 |
| 5.8. RPA (Rubber Process Analyser) | 62 |
| 5.8.1. RPA de composições de borracha acrílica e mica | 62 |
| 5.8.2. RPA de composições de borracha acrílica e negro de fumo | 66 |
| 5.9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA | 70 |
| 5.9.1 - Microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova de tração | 70 |
| 5.9.2 - Microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova criofraturados | 73 |
| 6. CONCLUSÕES | 76 |
| 7. SUGESTÕES | 77 |

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____ **78**

1. INTRODUÇÃO

Uma grande variedade de elastômeros especiais tem sido desenvolvida com a finalidade de obter artefatos com as propriedades não encontradas na borracha natural (NR) e nos elastômeros de propósito geral (*general-purpose-rubbers* – GPRs), como o copolímero de butadieno-estireno (SBR) e o polibutadieno (BR). Os elastômeros especiais são, entre outros, copolímero de etileno-propileno (EPM), copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), policloropreno (CR), polietileno clorossulfonado (CSM), polisiloxano (Q), fluorelastômeros (FKM), copolímero de acrilato e etileno (ACM) e elastômeros acrílicos (ACM) (DATTA, S., 2004).

A produção mundial de elastômeros sintéticos e de borracha natural é 17.500.000 t/ano. Os elastômeros especiais apresentam um consumo anual de aproximadamente 1.000.000 t e desses, apenas 8.000 t/ano são referentes ao consumo de elastômeros acrílicos (DATTA, S., 2004).

Os elastômeros acrílicos estão incluídos no grupo de elastômeros especiais, pois apresentam resistência a óleos, à radiação ultravioleta, a altas temperaturas, ao ozônio e ao oxigênio. Essas características tornam os elastômeros acrílicos adequados para a indústria automobilística, na confecção de artefatos como gaxetas, mangueiras, juntas, revestimentos de fios etc (KOBAYASHI, N., 2004; KUBOTA, I., 2004).

Em geral, as borrachas sintéticas convencionais contêm insaturações na cadeia polimérica o que as torna vulneráveis ao ataque do oxigênio, causando a degradação do polímero. Os elastômeros acrílicos são polímeros polares que não possuem insaturação residual na cadeia principal e, portanto, não são prontamente atacados pelo oxigênio exibindo, então, alta resistência ao calor e a óleos quentes (BLEYIE, P.L, 1982; BRYDSON, J.A., 1988).

As borrachas são materiais de baixo módulo e, desta forma, é comum o uso de cargas em composições elastoméricas. As cargas que, numa composição de borracha, além de aumentar o módulo, melhoram o desempenho mecânico como resistência à tração, ao rasgamento e à abrasão, são classificadas como reforçadoras. Neste trabalho, foi feita a incorporação de mica em borracha acrílica, e comparada sua influência quanto às propriedades mecânicas, térmicas, dinâmicas, reométricas e óticas, com as de composição com negro de fumo, e composição tipo

goma pura (sem carga). O elastômero foi escolhido por ser um dos últimos fabricados no Brasil, a mica devido a sua resistência térmica, baixo custo e grande disponibilidade no Brasil, e o negro de fumo por sua característica de carga reforçante para elastômeros. Além destes fatos, o estudo realizado nesta Dissertação gera interesse, pois não há na literatura estudos sobre a influência da mica em composições de borracha acrílica.

2. OBJETIVOS

Desenvolver composições vulcanizáveis de elastômero acrílico, com teores variados de mica ou negro de fumo e analisar estas composições quanto aos desempenhos mecânico, térmico, morfológico, dinâmico e de processamento; e avaliar as composições quanto ao envelhecimento acelerado em ar, sendo estes resultados comparados aos das composições originais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ELASTÔMEROS ACRÍLICOS

Os primeiros elastômeros acrílicos sintetizados foram homopolímeros de acrilato de etila ou acrilato de metila. Esses polímeros apresentavam algumas desvantagens, já que os grupamentos éster do poli(acrilato de etila) protegem o hidrogênio- α , dificultando a cura com peróxidos (HANSEN, R. H., 1963; SEMENGEN, S. T., 1952; SCHULTZ, A. R., 1956).

Com o estudo e desenvolvimento dos elastômeros acrílicos, percebeu-se a necessidade de introduzir um monômero reativo – contendo sítio de cura – que atua na reticulação do elastômero acrílico. Os primeiros sítios de cura foram o butadieno e o isopreno, que podem ser curados com enxofre e peróxidos (STRASSBURG, R. W., 1988). Porém, a incorporação desses sítios de cura provocou uma diminuição na resistência a óleos quentes contendo enxofre (FISHER, C. H., 1944).

Atualmente, os elastômeros acrílicos são copolimerizados a partir de ésteres acrílicos (em maior quantidade) de fórmula geral ($\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$) como, por exemplo, o acrilato de etila ($\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$) ou acrilato de butila ($\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$), ou ainda a partir de alcoxi-acrilatos de fórmula geral ($\text{CH}_2=\text{CHCOOROR}'$) como, por exemplo, o acrilato de metoxi-etila ($\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), e um segundo monômero contendo sítio de cura, que atua na reticulação da borracha (BLEYE, P. L., 1982; BRYDSON, J. A., 1988).

O acrilato de alquila e o alcoxi-acrilato podem ser usados em combinação. Neste caso, a quantidade preferencial de acrilato de alquila fica em torno de 45 a 88% por peso. Se o teor de acrilato de alquila for muito baixo, a resistência à tração e o alongamento na ruptura do vulcanizado ficam abaixo do valor adequado; se o teor de acrilato de alquila for muito alto, obtém-se um artefato com baixa resistência a óleo (KUBOTA, I. K.; AIMURA, Y. K.; TSUGAWA, D. K., 2004).

Os elastômeros acrílicos comerciais contêm 1 a 5 % de sítio de cura. Atualmente, os comonômeros mais empregados como sítio de cura de elastômeros acrílicos são os que contêm halogênio (cloro, em especial), os epóxidos, os carboxílicos e os diênicos (FUJITA, M. K., 2004; KOBAYASHI, N., 2004). Alguns elastômeros acrílicos apresentam sítio de cura duplo, ou seja, são incorporados dois diferentes tipos de comonômeros na cadeia polimérica, sendo os mais importantes

comercialmente são os sítios clorado/carboxilado e epóxido/carboxilado (GIANNETTI *apud* DEMARCO, 2005).

A borracha acrílica pode ser obtida por polimerização *via* radical livre ou aniônica, sendo que a polimerização *via* radical livre é preferida, pois fornece um material mais irregular e, portanto, mais amorfo (BRYDSON, J.A., 1988).

Os métodos empregados para obter a borracha acrílica são: polimerização em massa, em solução e em emulsão. A polimerização em massa apresenta difícil controle da temperatura; já a em solução, quando os monômeros são solúveis em água, gera um material muito viscoso, de difícil manipulação. A polimerização em emulsão tornou-se, então, o método mais empregado na produção de elastômeros acrílicos. Por essa técnica, a polimerização se completa em 3 h, à pressão atmosférica, e mais de 90% do monômero é convertido em polímero (STRASSBURG, R.W., 1988).

Os monômeros de ésteres acrílicos podem polimerizar através da influência de calor, luz e iniciadores do tipo persulfatos, azo compostos, e peróxidos como, por exemplo, peróxido de benzoíla; sendo incorporado posteriormente o monômero contendo sítio reativo, formando um copolímero com uma pequena proporção deste monômero reativo (na faixa de 1 a 5%), como mostra a Figura 1 (ANDRADE, B. F., 2006, STRASSBURG, R. W., 1988).

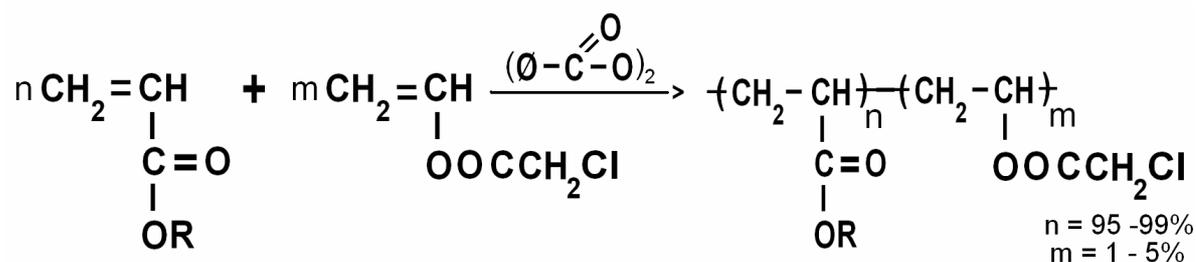


Figura 1 – Polimerização do monômero acrílico com iniciador peróxido de benzoíla e incorporação do sítio de cura contendo cloro

O interesse inicial pelos elastômeros acrílicos ocorreu antes da Primeira Guerra Mundial, na Alemanha. Em 1912, Röhm realizou a tentativa inicial de explorar economicamente a borracha acrílica através da sua vulcanização com

enxofre por 2 h a 40°C. Alguns anos depois, Nowak e Hofmeir relataram a necessidade do uso do negro de fumo nas composições de elastômeros acrílicos. Os elastômeros acrílicos tornaram-se comerciais a partir de estudos de Fisher *et al* no Laboratório de Pesquisa do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América (*Eastern Regional Research Laboratory of the U.S. Department of Agriculture*), sendo chamados de Lactoprene-EV e Lactoprene-BN. Estes foram comercializados em larga escala pelo Laboratório da Universidade de Akron (*University of Akron's Government Laboratories*). O Lactoprene-EV é um copolímero de acrilato de etila e 2-éter cloro-etil vinílico e o Lactoprene-BN é um copolímero de acrilato de butila e acrilonitrila; e eram vulcanizados com enxofre (MARK, H. F., 1964; STRASSBURG, R. W., 1988).

Em 1948, a B. F. Goodrich Chemical Company desenvolveu o Hycar PA e Hycar PA-21. Como o Hycar PA-21 apresentava vantagens, como melhor processabilidade e maior flexibilidade em baixas temperaturas, em relação ao Hycar PA, o desenvolvimento foi concentrado neste, chamado posteriormente Hycar 4021. A partir de 1963, empresas como Thiokol Chemical Company e American Cyanamid Company começaram a fabricar elastômeros acrílicos denominados Thiacril 36 e Thiacril 41, e Cyanacril, respectivamente (BRYDSON, J. A., 1988).

Atualmente, os principais produtores de elastômeros acrílicos estão distribuídos pelo Japão (Unimatec, Tohpe Corporation e Zeon Corporation), Estados Unidos (Zeon Corporation) e, mais recentemente, Brasil (Petroflex Industria e Comércio S/A).

3.2. MISTURAS POLIMÉRICAS E COMPÓSITOS

O interesse em misturas poliméricas e compósitos teve um aumento significativo nas últimas décadas devido, principalmente, ao baixo custo de produção, já que não há a necessidade de desenvolvimento de um novo polímero, mas sim, uma combinação das propriedades de cada um dos polímeros constituintes da mistura. Nesse contexto, observa-se um aumento crescente nas pesquisas de compósitos de borracha acrílica com outros polímeros, termorrígidos ou termoplásticos (KONING, C.; 1998).

3.2.1. Mistura borracha acrílica/ borracha natural

Foi realizado um estudo sobre a influência das condições de mistura nas propriedades morfológicas e físicas da mistura das borrachas natural e acrílica (WOOTTHIKANOKKHAN, B., 2002; WOOTTHIKANOKKHAN, B., 2003a; WOOTTHIKANOKKHAN, B., 2003b). Dois métodos foram abordados: no primeiro (A), a borracha natural foi mastigada e misturada com a acrílica, seguido pela adição do sistema de vulcanização (ZnO, ácido esteárico, o acelerador benzotiazol mercaptan (MBT), estearato de sódio e enxofre), e a mistura foi terminada com 15 min. No segundo método (B), a borracha natural foi misturada com seus aditivos de vulcanização por 7 min, sendo posteriormente adicionada a borracha acrílica e o estearato de sódio e a mistura continuou por 20 min. Por fim, o enxofre foi adicionado e a mistura foi terminada em 3 min (WOOTTHIKANOKKHAN, B.; TONGRUBBAI, B., 2002).

Foram estudados parâmetros reométricos, resistência à tração na ruptura e o alongamento na ruptura para as composições. A Figura 2 compara o tempo ótimo de cura (t_{90}) das composições. Quanto maior o teor de borracha natural na mistura, menor é o valor do t_{90} . Não houve grande influência do método de mistura (A ou B) no t_{90} (WOOTTHIKANOKKHAN, B.; TONGRUBBAI, B., 2002).

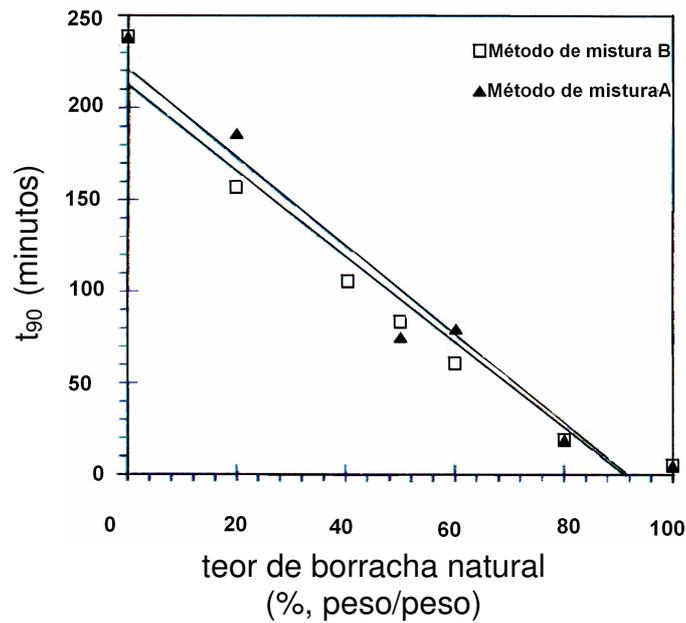


Figura 2 – Influência do teor de borracha natural no tempo ótimo de cura das misturas ACM/NR (WOOTTHIKANOKKHAN, B.; TONGRUBBAI, B., 2002)

A Figura 3 mostra a tração na ruptura das composições em função do teor de borracha natural. Os valores de tração tendem a aumentar com o acréscimo de NR na mistura. O efeito do tipo de mistura foi melhor observado para as composições contendo 40 e 50% de borracha natural (WOOTTHIKANOKKHAN, B.; TONGRUBBAI, B., 2002).

Em relação ao alongamento na ruptura (Figura 4), os valores inicialmente aumentaram com o aumento do teor de NR e alcançaram um platô. O efeito do método de mistura no alongamento na ruptura pode ser negligenciado (WOOTTHIKANOKKHAN, B.; TONGRUBBAI, B., 2002).

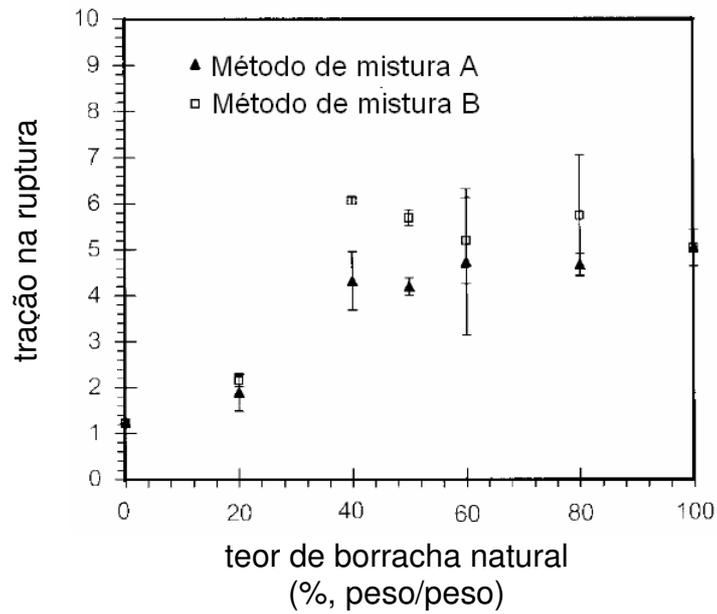


Figura 3 – Influência do teor de borracha natural na resistência à tração na ruptura das misturas ACM/NR (WOOTTHIKANOKKHAN, B.; TONGRUBBAI, B., 2002)

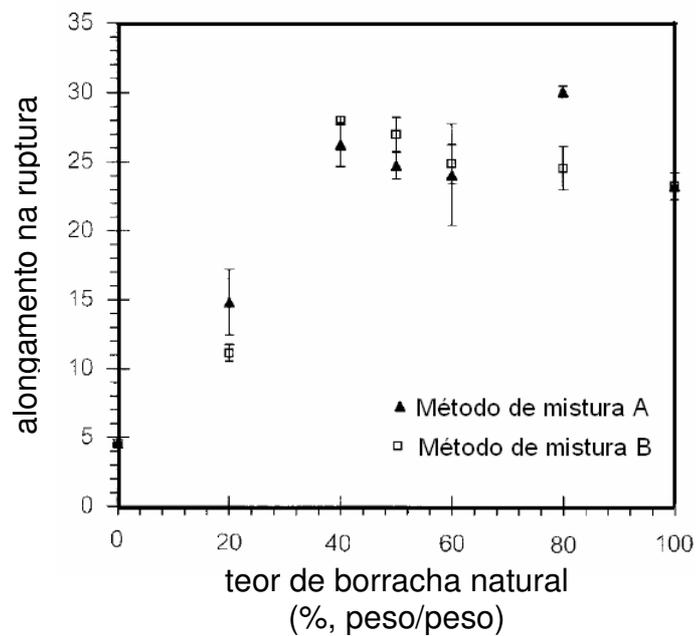


Figura 4 – Influência do teor de borracha natural no alongamento na ruptura das misturas ACM/NR (WOOTTHIKANOKKHAN, B.; TONGRUBBAI, B., 2002)

Os autores também estudaram a resistência a óleo das misturas de borracha natural e acrílica. Após o teste de imersão em óleo observou-se que, quanto maior o teor de borracha acrílica, menor foi a variação de massa. Isso ocorre porque a borracha acrílica possui grupamentos éster que conferem grande polaridade à borracha. A borracha acrílica, então, incha menos do que a borracha natural em óleos. Pode-se concluir que o aumento do teor de borracha acrílica acarreta em um aumento da resistência a óleos da composição. Os autores verificaram que o tipo de mistura (A ou B) não influenciou nas propriedades morfológicas e físicas das misturas (WOOTTHIKANOKKHAN, B.; TONGRUBBAI, B., 2002).

3.2.2. Mistura borracha acrílica/ nylon-6

A mistura reativa entre nylon-6 e borracha acrílica foi estudada com intuito de desenvolver um elastômero termoplástico com características melhoradas quanto à resistência a óleo e ao aquecimento (JAH, A; BHOWMICK, A. K, 1997a).

Os pesquisadores analisaram as propriedades mecânicas da mistura nylon-6/borracha acrílica 40/60, também com o intuito de identificar a existência ou não de reação química entre os dois polímeros. As propriedades obtidas são mostradas na Tabela 1 (JAH, A; BHOWMICK, A. K, 1997a).

Tabela 1- Propriedades mecânicas do nylon-6/borracha acrílica 40/60 (JAH, A; BHOWMICK, A. K, 1997a)

| Tempo de reação ^a (min) | Resistência à tração (MPa) | Alongamento na ruptura (%) | Módulo de Young (MPa) | Dureza (Shore-D) |
|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|---------------------|
| 5 | 4 | 50 | 20 | 35 |
| 7 | 7 | 84 | 23 | 42 |
| 9 | 6 | 60 | 29 | 44 |
| 11 | 5 | 40 | 29 | 47 |
| 13 | 12 | 96 | 37 | 48 |

^a Tempo de mistura a 220°C/ 40rpm + 2 min de moldagem a 230°C/ 10MPa

Observa-se que a resistência à tração e o alongamento na ruptura variam com o aumento do tempo de reação. Além disso, o módulo de Young e a dureza aumentam progressivamente. Como o teor de borracha foi fixado, o desempenho das propriedades mecânicas deve-se a reações interfaciais, o que melhora a adesão entre os dois componentes. Pode-se notar que para o tempo de reação de 13 min, o

módulo de Young e a resistência à tração são bastante aumentados, o que se assemelha ao reforço dado pelas cargas em sistemas elastoméricos (JAH, A; BHOWMICK, A. K, 1997a).

O comportamento de envelhecimento foi estudado para a composição 40/60 (peso/peso) nylon-6/ACM a 150°, 175° e 200°C. A Figura 5 mostra a variação da resistência à tração e alongamento na ruptura durante o envelhecimento a 150°C, em função do tempo (JAH, A; BHOWMICK, A. K, 1998).

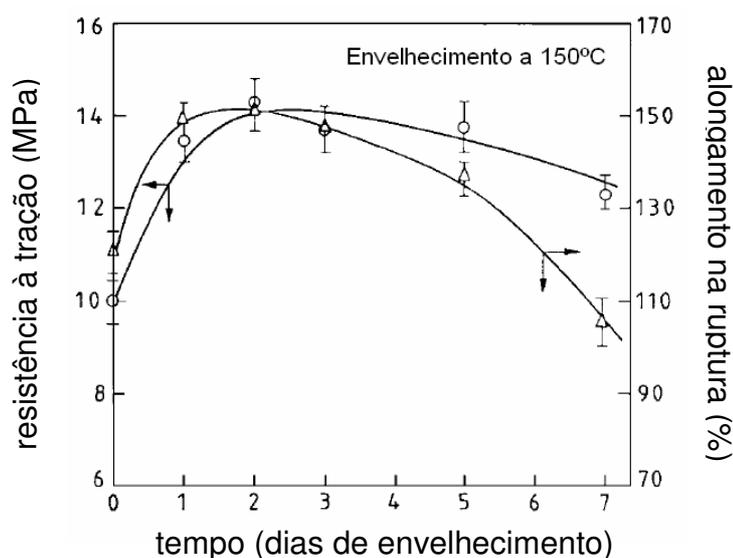


Figura 5 – Influência da quantidade de dias de envelhecimento nas propriedades mecânicas da composição 40/60 (peso/peso) nylon-6/ACM (JAH, A; BHOWMICK, A. K, 1998)

A resistência à tração mostra um aumento no estágio inicial de envelhecimento e diminui após três dias. O alongamento na ruptura apresenta comportamento semelhante. Isso pode ser atribuído à reação de pós-cura da borracha acrílica a 150°C durante os estágios iniciais de envelhecimento. Após três dias, ocorre a degradação das duas fases da mistura, provocando uma diminuição nas propriedades mecânicas (JAH, A; BHOWMICK, A. K, 1998).

Na Figura 6 são apresentados os dados de tração na ruptura e alongamento na ruptura para as composições envelhecidas a 150°, 175° e 200°C, e também para a composição que não sofreu envelhecimento (25°C) (JAH, A; BHOWMICK, A. K, 1998).

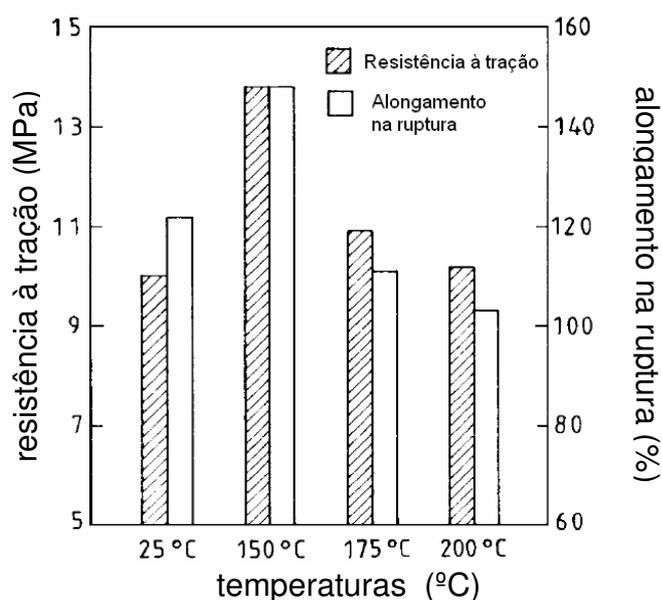


Figura 6 – Influência da temperatura de envelhecimento nas propriedades mecânicas composição 40/60 (peso/peso) nylon-6/ACM (JAH, A; BHOWMICK, A. K, 1998)

Observa-se uma melhoria das propriedades a 150°C, como já explicado anteriormente. Além disso, é interessante notar que as propriedades mecânicas das misturas envelhecidas a 175° e 200°C não apresentaram diminuição significativa quando comparadas à composição não envelhecida, indicando que a composição nylon-6/ACM apresenta excelente resistência térmica (JAH, A; BHOWMICK, A. K, 1998).

3.2.3. Mistura borracha acrílica/ PET

Jha e Bhowmick estudaram a influência da interação dos polímeros nas propriedades térmicas e de tração da mistura de poli(tereftalato de etileno) - PET - e elastômero acrílico. A análise térmica foi realizada em um Analisador Térmico DuPont 9000, com razão de aquecimento de 20°C/min de -100°C até 500°C. A Tabela 2 mostra os dados para a mistura PET/ borracha acrílica em diferentes composições. A porcentagem de cristalinidade do PET foi calculada assumindo que o calor de fusão do cristal de PET é $1,4 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$ (JAH, A; BHOWMICK, A. K, 1997b).

Tabela 2 – Propriedades térmicas das misturas PET/borracha acrílica (JAH, A; BHOWMICK, A. K, 1997b)

| Mistura (PET/ borracha acrílica, peso/peso) | Tg (°C) | | Tm ^a (°C) PET | PET ^b cristalinidade (%) |
|--|---------|-------------------|-----------------------------|---|
| | PET | borracha acrílica | | |
| 100/0 | 76 | — | 253 | 26 |
| 80/20 | 76 | -20,0 | 253 | 32 |
| 60/40 | 76 | -17,0 | 255 | 22 |
| 50/50 | 76 | -13,0 | 255 | 33 |
| 40/60 | — | -15,5 | 253 | 45 |
| 20/80 | — | -16,5 | 255 | 41 |
| 0/100 | — | -13,5 | — | — |

^a Temperatura de fusão cristalina (pico mínimo)

^b $\Delta H_f(\text{PET}) = 1,4 \times 10^5 \text{ J.kg}^{-1}$

Os resultados mostram que tanto a Tg como a Tm do PET não sofreram modificação pela presença da borracha acrílica. Porém, a Tg da borracha acrílica diminuiu progressivamente com a adição de PET da mistura. Isso indica que as frações de PET com baixo peso molecular podem atuar como plastificantes da borracha acrílica e, dessa forma, aumentam a flexibilidade das cadeias, resultando na redução da Tg da mistura (JAH, A; BHOWMICK, A. K, 1997b).

A cristalinidade do PET foi determinada pelo seu calor de fusão e observou-se que a cristalinidade do PET é aumentada em presença de borracha acrílica. Alguns estudos comprovaram que o poli(metacrilato de metila) facilita a cristalização do PET; isso indica que grupamentos acrilatos da borracha acrílica favorecem a formação e nucleação de cristais de PET, provocando um aumento da cristalinidade. Essa é uma indicação de que existe uma forte interação na interface dos dois componentes da mistura, o que modifica a perfeição e a pureza dos cristais (NADKARNI, V. M.; JOG, J. P., 1987).

Os pesquisadores estudaram o comportamento de tensão-deformação da mistura 50/50 PET/borracha acrílica e foi verificado que, com um aumento do tempo de aquecimento, a resistência à tração e o módulo aumentam, e a tensão na ruptura diminui (Quadro 1). Esses resultados indicam uma adesão interfacial forte, confirmando a possibilidade de ocorrer a reação de transesterificação entre os grupos funcionais do PET e da borracha acrílica (JAH, A; BHOWMICK, A. K, 1997b).

Quando a mistura sofre um recozimento (annealing) a 100°C por 2 h para iniciar a cristalização da fase plástica, os valores de módulo são aumentados.

Quadro 1– Propriedade mecânicas de misturas PET/borracha acrílica (50/50) (JAH, A; BHOWMICK, A. K, 1997b)

| Descrição | Módulo 100% | Módulo 200% | Módulo 300% | Resistência à tração (MPa) | Tensão na ruptura |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------------------|-------------------|
| Aquecida a 300°C por 15 min | 1,22 (2,0) | 1,72 (2,71) | 2,03 (2,9) | 2,1 (2,9) | 3,9 |
| Aquecida a 300°C por 30 min | 1,34 (2,24) | 2,23 (3,47) | 2,77 (4,23) | 2,9 (4,3) | 3,6 |
| Aquecida a 300°C por 45 min | 1,47 (2,24) | 2,6 (- -) | — (- -) | 2,8 (3,1) | 2,4 |
| Aquecida a 300°C por 60 min | 1,89 (3,24) | 2,9 (- -) | — (- -) | 2,0 (4,0) | 1,9 |

Os valores em parênteses indicam as propriedades das amostras após recozimento a 100°C por 2 h

3.2.4. Mistura borracha acrílica/ elastômero fluorado

Kader e Bhowmick estudaram o comportamento de envelhecimento térmico e de degradação da borracha acrílica (ACM), do elastômero fluorado (FKM) e de misturas entre esses dois elastômeros contendo acrilatos polifuncionais (KADER, M. A., 2002; KADER, M. A., 2003a). Em um trabalho anterior, esses pesquisadores concluíram que as propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas da mistura de borracha acrílica e elastômero fluorado foram melhoradas com a adição de acrilatos polifuncionais (diacrilato de hexanodiol, HDDA; triacrilato de trimetilol propeno, TMPTA; hexa-acrilato de dipentaeritritol, DPHA). Na Figura 7 pode-se observar as estruturas de tais poliácrlatos (KADER, M. A.; BHOWMICK, A. K., 2001).

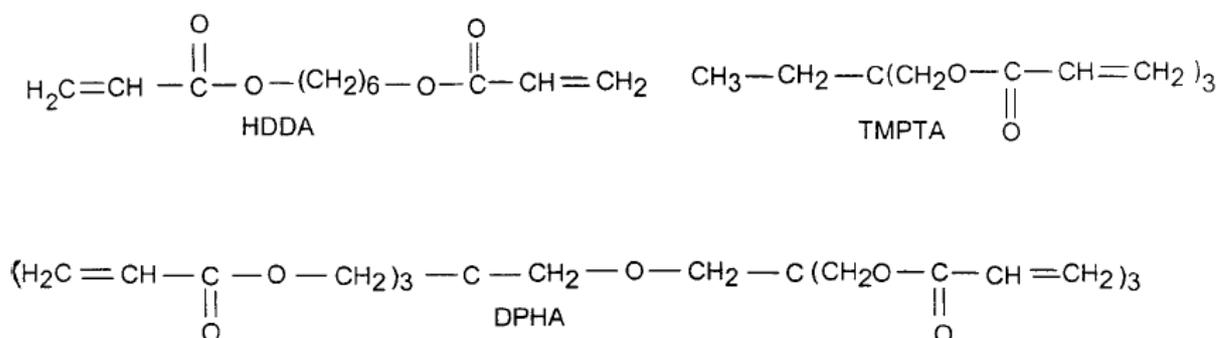


Figura 7 – Poliácrlatos utilizados na mistura ACM/FKM (KADER, M. A.; BHOWMICK, A. K., 2001)

Foi estudada a influência da adição de carga nas propriedades do compósito. O comportamento de tensão-deformação da composição ACM/FKM/p-TMPTA (50/50/30)- AFT30 - mostrou o reforço do negro de fumo (N550) a altos teores. A adição de pequeno teor de N550 (10 phr) - AFT30F₁₀ - não alterou consideravelmente o comportamento de tensão-deformação da composição. Quando o teor de negro de fumo foi aumentado, observou-se aumento no módulo e na tração na ruptura, com redução no alongamento (Figura 8). O teor máximo de negro de fumo adicionado foi 50 phr – AFT30F₅₀ - pois os pesquisadores acreditam que com maiores teores de carga, pode haver um efeito de diluição com a formação de aglomerados, o que pode acarretar em baixa interação entre a carga e a cadeia polimérica, levando à redução de alongamento. A adição de negro de fumo provocou um aumento no módulo, resistência à tração e resistência ao rasgamento, e diminuição no alongamento na ruptura para todas as composições (KADER, M. A.; BHOWMICK, A. K., 2003b).

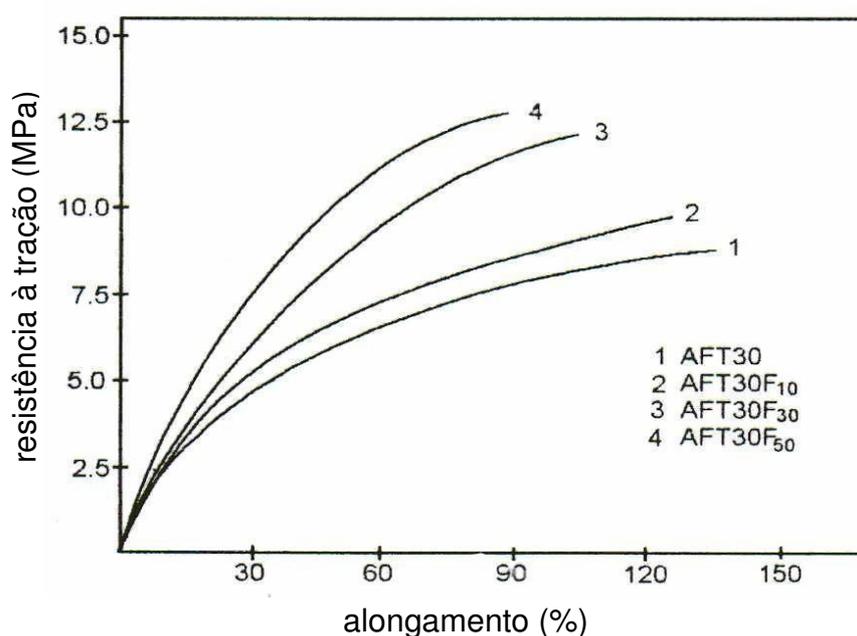


Figura 8 – Curva de resistência à tração versus alongamento na ruptura das composições ACM/FKM/p-TMPTA em função do teor de negro de fumo adicionado. 1) sem negro de fumo. 2) 10 phr de negro de fumo. 3) 30 phr de negro de fumo. 4) 50 phr de negro de fumo (KADER, M. A.; BHOWMICK, A. K., 2003b)

Os autores perceberam que o aumento ótimo nas propriedades da mistura é alcançado adicionando entre 10 e 30 phr de negro de fumo (KADER, M. A.; BHOWMICK, A. K., 2003b).

Da mesma forma, foi estudado o efeito da adição de sílica nas composições, e os resultados foram similares aos obtidos com negro de fumo para teor de carga igual a 30 phr (AFT30S₃₀), como pode ser visto na Tabela 3 (KADER, M. A.; BHOWMICK, A. K., 2003b).

Tabela 3 – Propriedades físicas das misturas ACM/FKM/p-TMPTA com negro de fumo e sílica (KADER, M. A.; BHOWMICK, A. K., 2003b)

| | AFT30 | AFT30F ₃₀ | AFT30S ₃₀ |
|----------------------------------|-------|----------------------|----------------------|
| Composição (peso/peso) | | | |
| ACM | 50 | 50 | 50 |
| FKM | 50 | 50 | 50 |
| TMPTA | 30 | 30 | 30 |
| FEF (N550) | - | 30 | - |
| SÍLICA | - | - | 30 |
| Propiedades físicas | | | |
| Módulo 100% (MPa) | 7,8 | 10,9 | 9,6 |
| Resistência à tração (MPa) | 9,2 | 12,0 | 10,8 |
| Alongamento na ruptura (%) | 138,0 | 107,0 | 113,0 |
| Resistência ao rasgamento (N/mm) | 56,0 | 58,0 | 52,0 |

Com o envelhecimento acelerado em ar, todas as composições mostraram valores negativos em %, indicando deterioração das propriedades. A adição de carga reduziu a extensão do envelhecimento, observado principalmente para o alongamento na ruptura. Por exemplo, a variação no alongamento na ruptura diminuiu de -30,4% na composição sem carga (AFT30) para -21,5% para a composição com 30 phr de negro de fumo (AFT30F₃₀). Com maiores teores de negro de fumo (50 phr), ocorreu um efeito reverso na diminuição da variação (em %) do alongamento na ruptura, o que pode ser atribuído ao excesso de carga na composição (KADER, M. A.; BHOWMICK, A. K., 2003b).

A adição de negro de fumo conferiu diminuição no inchamento em solvente (metiletilcetona – MEK) devido à restrição da penetração das moléculas do solvente

no polímero, pela formação de uma rede polímero-carga (KADER, M. A.; BHOWMICK, A. K., 2003b).

3.2.5. Mistura borracha acrílica/ PVC

Um outro tipo de estudo com a borracha acrílica é sua mistura com PVC (WIMOLMALA, E., 2001; WONG-ON, J., 2003; HASSAN, A., 2006). As propriedades morfológicas das misturas foram investigadas em função do teor de borracha acrílica a 155°C. A Figura 9 mostra a microscopia eletrônica de varredura das composições PVC/ACM, a temperatura de mistura igual a 155°C. Para a mistura contendo 10% de borracha acrílica [Figura 9(a)], não há separação de fases, sugerindo que a mistura é miscível. Com o aumento do teor de borracha para 20%, pode ser observada uma ligeira separação de fases [Figura 9(b)]. A fase escura representa a borracha acrílica e a fase clara, o PVC. A morfologia, neste caso, é co-contínua (WIMOLMALA, E., 2001).

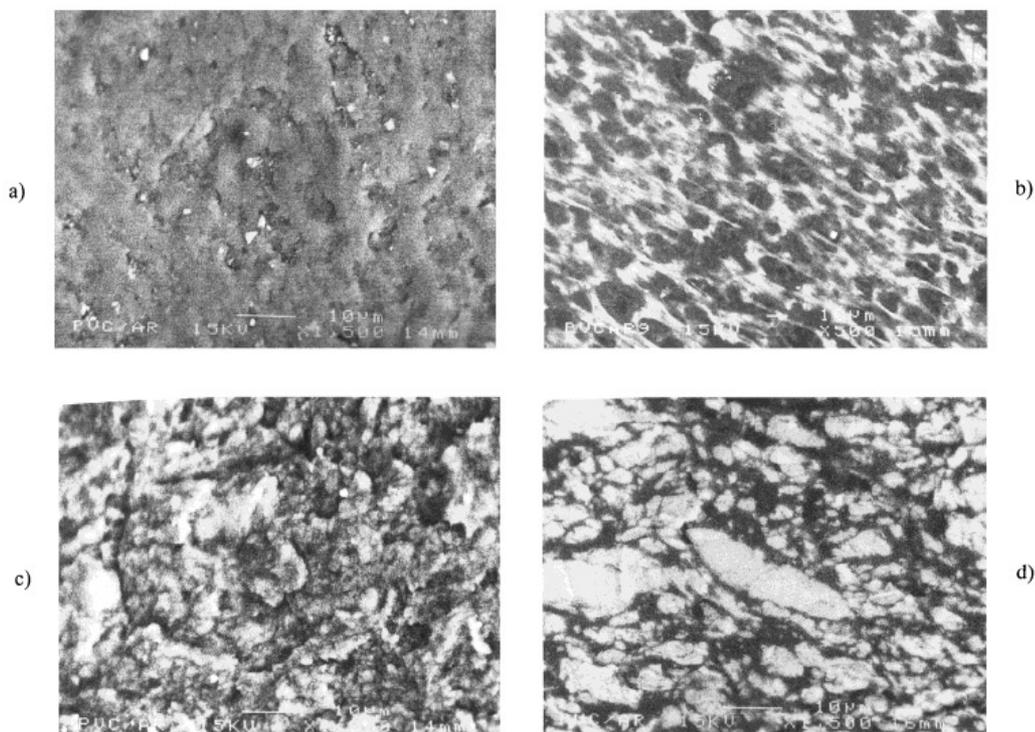


Figura 9 – Micrografias eletrônicas de varredura de composições extrusadas PVC/ACM a 155°C: (a) 90/10% (peso/peso), (b) 80/20% (peso/peso), (c) 70/30% (peso/peso), (d) 60/40% (peso/peso) (WIMOLMALA, E., 2001)

Para composições contendo 30% de borracha acrílica, é possível perceber que não há uma total separação de fases [Figura 9(c)] e pode ser vista uma sub-inclusão da fase de ACM na fase do PVC. Isso ocorre, provavelmente, devido à miscibilidade dos dois polímeros. Com 40% de borracha acrílica na mistura [Figura 9(d)], o PVC forma uma discreta fase (WIMOLMALA, E., 2001).

Em outro trabalho, foi feita a vulcanização dinâmica da mistura PVC/ACM com enxofre e foram investigadas as variações na tenacidade (obtida através da propriedade de tração) das misturas em função do teor de enxofre. Para a mistura contendo 30% em peso de borracha acrílica observou-se que, com a diminuição do teor de enxofre de 1 para 0,5 phr, a tenacidade diminuiu de 5,8 para 3,4 J. Segundo os autores, o tamanho de partícula da borracha não diminuiu significativamente, e este fato sugere que uma diminuição na densidade de ligações cruzadas gera uma diminuição na tenacidade da mistura (WONG-ON, J., 2003).

A tenacidade é influenciada pela velocidade de rotação da dupla rosca. Para as misturas não vulcanizadas (40% em peso de borracha acrílica), observa-se que a tenacidade pouco varia em função da velocidade; enquanto que para misturas vulcanizadas dinamicamente (40% em peso de borracha acrílica) ocorre um aumento da tenacidade com o aumento da velocidade de rotação das roscas, até um valor de 40 rpm. Acima desta velocidade de rotação, percebe-se uma diminuição no valor de tenacidade (WONG-ON, J., 2003).

Houve um aumento da tenacidade com a diminuição do tamanho das partículas e com o aumento da densidade de ligações cruzadas e foi verificada uma velocidade (de rotação das roscas) ótima correspondente ao valor máximo de tenacidade obtido para cada mistura. Para as misturas contendo 30-40% em peso de ACM, a velocidade ótima foi 40 rpm, enquanto que as misturas contendo 20 % da borracha apresentam velocidade ótima em 80 rpm (WONG-ON, J., 2003).

3.2.6. Nanocompósitos híbridos de borracha acrílica/sílica

Bandyopadhyay e colaboradores estudaram os efeitos reforçantes da sílica formada *in-situ* na borracha acrílica, utilizando tetraetoxi-silano (TEOS) como precursor de sílica na técnica sol-gel. As propriedades do nanocompósito híbrido dependem da morfologia da fase inorgânica, que está relacionada com a natureza da matriz polimérica, e das condições empregadas na reação sol-gel. Os principais

parâmetros que afetam a reação sol-gel são as concentrações de componentes orgânicos e inorgânicos, o solvente, a razão entre água e tetraetoxi-silano, o pH, a temperatura de reação e a temperatura de geleificação. Os pesquisadores observaram que o pH do meio deve ser mantido em 1,5 e a concentração de tetraetoxi-silano 45% em relação à concentração de borracha acrílica (BANDYOPADHYAY, A., 2004a; BANDYOPADHYAY, 2004b; BANDYOPADHYAY, 2005a)

A borracha acrílica foi dissolvida em solventes com características diferentes. Os solventes usados foram N,N-dimetilformamida (DMF), metiletil cetona (MEK), acetato de etila (EAc) e tetrahidrofurano (THF); cujas constantes dielétricas são, respectivamente, 36,70; 18,40; 6,00; e 7,60. A razão entre solvente e borracha foi mantida constante a 1:2 (peso/volume). As composições foram designadas em ACM D (ACM dissolvida em DMF), ACM M (ACM dissolvida em MEK), ACM E (ACM dissolvida em EAc) e ACM T (ACM dissolvida em THF) (BANDYOPADHYAY, A., 2005a).

A Figura 10(a) mostra o comportamento de tensão *versus* deformação dos compósitos híbridos ACM/sílica não curados, preparados com diferentes solventes. Todos os compósitos apresentam melhor desempenho no alongamento próximo a 300%, e logo após a curva mostra um declínio. A resistência à tração e o módulo máximos são observados para a composição ACM T e as composições que apresentaram menor resistência à tração e menor módulo foram a ACM E e ACM D (BANDYOPADHYAY, 2004a; BANDYOPADHYAY, 2005a).

O trabalho também concluiu que a resistência à tração dos compósitos diminuiu com o aumento das constantes dielétricas dos solventes empregados e, segundo os pesquisadores, isso ocorre porque o aumento da polaridade no meio reacional causa maior solvatação dos reagentes, restringindo a geração de sílica nos compósitos híbridos preparados com solventes mais polares que o THF (BANDYOPADHYAY, 2004a; BANDYOPADHYAY, 2005a).

A Figura 10(b) apresenta a resistência à tração e o módulo dos compósitos híbridos não-curados ACM/sílica preparados usando diferentes razões molares entre TEOS e água. A composição ACM W1 (com razão molar entre TEOS e água 1:1) mostra menores valores de resistência à tração e módulo. ACM W2 (1:2) e ACM W4 (1:4) mostram valores comparáveis de resistência à tração e módulo, porém a primeira composição é transparente, enquanto a segunda é parcialmente opaca,

devido à aglomeração de partículas de sílica (observadas no TEM) (BANDYOPADHYAY, 2004a; BANDYOPADHYAY, 2005a).

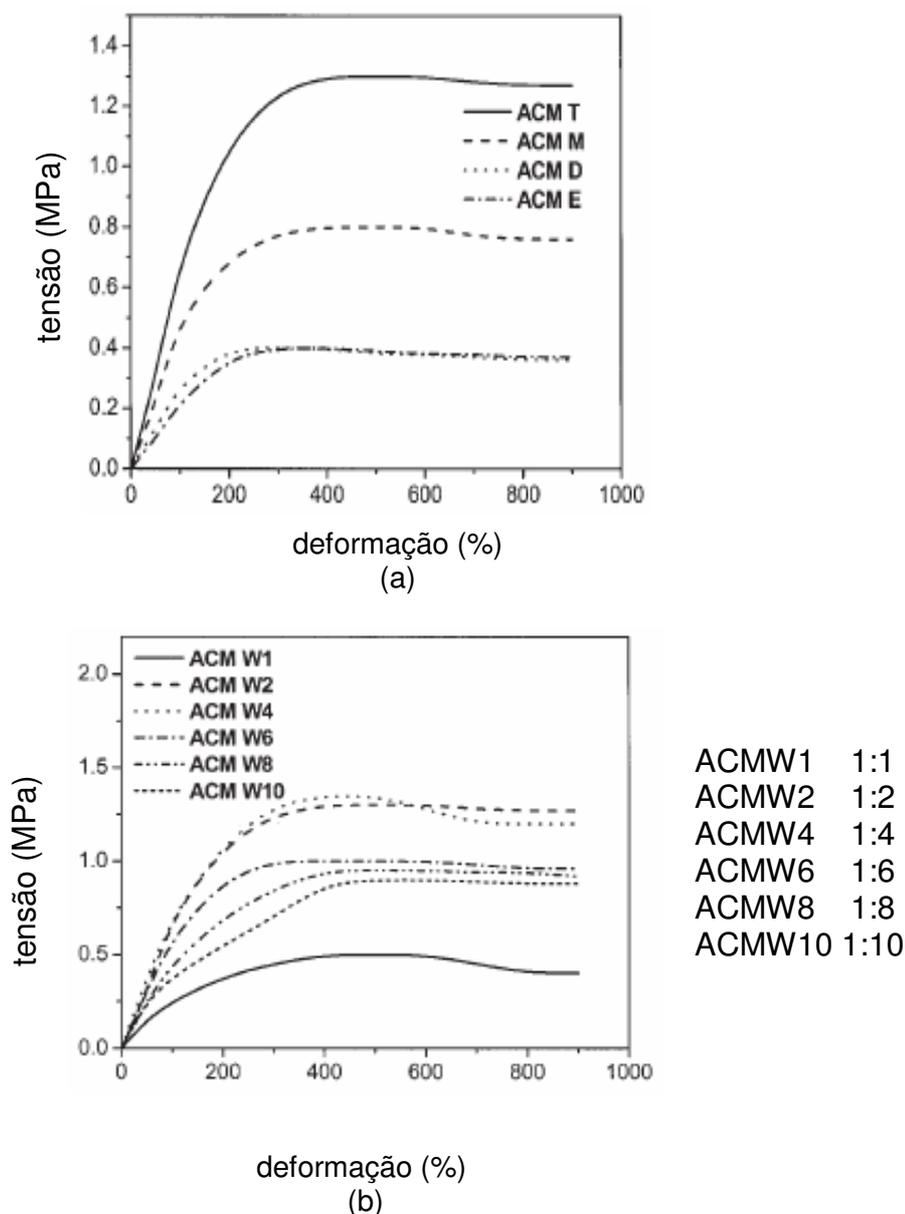


Figura 10 – Curvas de resistência à tração dos compósitos híbridos não-curados ACM/sílica preparados com (a) diferentes solventes e (b) diferentes razões molares entre TEOS e água (BANDYOPADHYAY, 2004a)

As composições que contém alto teor de água (ACM W6-10) apresentam baixa resistência à tração, que diminui com o aumento do teor de água. O aumento do teor de água causa uma maior separação de fases nos compósitos, formando sílica de tamanha grande, que não é dispersa homoganeamente como partículas de

nanossílica nos compósitos ACM W1, ACM W2 e ACM W4 (BANDYOPADHYAY, 2004a; BANDYOPADHYAY, 2005a).

As composições foram, então, curadas com HMDC (carbamato de hexametileno diamina) e AMBZ (benzoato de amônio) e observou-se uma melhora das propriedades mecânicas dos híbridos. A extensão da melhoria foi maior para os nanocompósitos (ACM W2 e ACM W4) comparada com o microcompósito (ACM W6). Houve um aumento de 247% na resistência à tração para ACM W2 e ACM W4, e 57% nos valores de módulo de tensão para a composição ACM W6. O aumento da resistência e do módulo são provavelmente devidos ao sinergismo entre o reforço que a sílica confere e a formação de ligações cruzadas na fase elastomérica (BANDYOPADHYAY, A.; 2004a).

3.2.7. Mistura borracha acrílica/poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN)

O efeito do tamanho de partículas de borracha acrílica na tenacidade da fratura e nas propriedades de tensão usando uma matriz de poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN) foi estudado por Steenbrink. As partículas são formadas por um núcleo de poli(acrilato de butila) ligeiramente reticulado com um revestimento de poli(metacrilato de metila) e agem como agente tenacificador. As partículas usadas foram designadas como RH e UM, dependendo do tipo de fornecedor, e os tamanhos variaram de 100, 300 e 600 nm para a borracha acrílica RH e 150, 250, 350 e 450 nm para a UM (STEENBRINK, A. C., 1998).

O tamanho das partículas elastoméricas foi variado de 100 a 600 nm de diâmetro, sendo que foi verificado que as partículas menores (entre 100 e 150 nm), quando misturadas à matriz, se aglomeram e as partículas maiores ficaram mais bem dispersas na matriz de SAN. Os pesquisadores observaram que o módulo elástico e a tensão no ponto de ruptura são independentes das propriedades mecânicas, da densidade de ligações cruzadas e do tamanho das partículas elastoméricas. A tenacidade no impacto obtida por teste Izod das misturas foi muito sensível às propriedades mecânicas da partícula de borracha acrílica. Entre 20° e 90°C, todas as misturas com partículas UM foram frágeis, enquanto as misturas com RH mostraram uma transição frágil-tenaz. A temperatura desta transição frágil-tenaz para as misturas com partículas maiores (0,6 µm) foi menor do que a da mistura com

partículas menores (0,3 μm), sugerindo pouca influência do tamanho da partícula (STEENBRINK, A. C., 1998).

3.2.8. Mistura borracha acrílica/EVA

A interação da borracha acrílica com EVA (copolímero de etileno e acetato de vinila) foi estudada, referente ao retorno elástico da mistura. Essa mistura foi investigada pelo fato do EVA ter importância tecnológica devido a sua boa resistência ao trincamento sob tensão (por ação do ambiente) e a borracha acrílica ser resistente a temperaturas entre -15 e 180°C , à oxidação, ozônio, e a óleo à temperatura elevada. O sistema de cura usado foi 2 phr de Pb_3O_4 , 2 phr de ciclohexil benzotiazil-sulfenamida e 1 phr de enxofre. As razões de plástico e borracha nas misturas são mostradas na Tabela 4. As misturas vulcanizadas foram alongadas à temperatura ambiente e à 150°C e o retorno elástico foi medido à 150°C (CHOWDHURY, S. R.; DAS, C. K., 2000).

Tabela 4 – Formulação da composição EVA/ borracha acrílica (CHOWDHURY, S. R.; DAS, C. K., 2000)

| Misturas | R20 | R40 | R50 | R60 | R80 |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| EVA | 80 | 60 | 50 | 40 | 20 |
| borracha acrílica | 20 | 40 | 50 | 60 | 80 |

Os autores avaliaram as variações no retorno elástico das misturas em função do tempo de cura, a um teor constante de borracha, tanto para alta temperatura (HT) quanto para temperatura ambiente (RT). A Figura 11 (a) mostra essas variações (CHOWDHURY, S. R.; DAS, C. K., 2000).

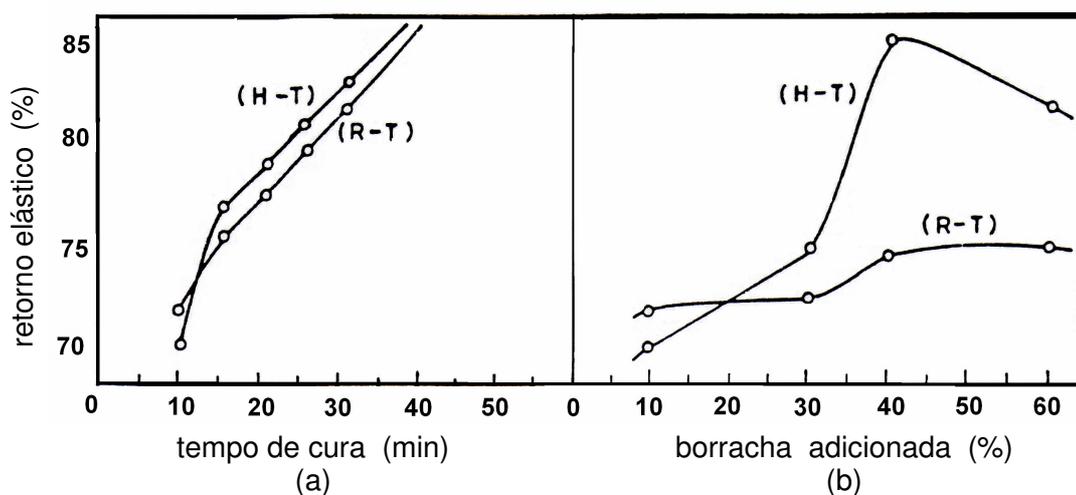


Figura 11 - Variação da porcentagem de retorno elástico (a) com o tempo de cura e (b) com a porcentagem de teor de borracha para a mistura EVA/borracha acrílica, onde (H-T) representa alta temperatura e (R-T) temperatura ambiente (CHOWDHURY, S. R.; DAS, C. K., 2000)

A mistura alongada à alta temperatura apresentou maior retorno elástico que a alongada à temperatura ambiente. Nesse caso, só a fase elastomérica foi reticulada e quanto maior o tempo de cura, maior será a quantidade de ligações cruzadas. Isso promove uma maior memória elástica do material, ou seja, o material alcança maior recuperação elástica (CHOWDHURY, S. R.; DAS, C. K., 2000).

A variação do retorno elástico da mistura em função do teor de borracha acrílica, a tempo de cura constante, também foi investigada e é mostrada na Figura 11 (b). Observa-se que o aumento do teor de borracha acrílica provoca um aumento do retorno elástico das misturas à alta temperatura e à temperatura ambiente. Quando a mistura é constituída de maior quantidade de fase elastomérica, a memória elástica tem maior desempenho (CHOWDHURY, S. R.; DAS, C. K., 2000).

3.3. CARGAS EM ELASTÔMEROS

Cargas são definidas como sólidos finamente divididos que, adicionados a composições poliméricas, podem modificá-las; seja provocando melhoria das propriedades, ou simplesmente reduzindo custos. Cargas que melhoram certas propriedades mecânicas como, por exemplo, resistência ao rasgamento, resistência à tração e a abrasão chamadas cargas reforçantes ou ativas. Quando, ao incorporar uma carga ao polímero, há facilidade de processamento e redução de custos, sem acarretar aumento nas propriedades mecânicas, a carga é dita inerte ou de extensão (FRISSELL, W. J., 1964; VASILE, C., 2000).

Entretanto, uma carga pode atuar ora como reforçante, ora como inerte, dependendo do método de preparação e tratamento superficial. Além disso, o reforço obtido com adição de carga não é contínuo, ou seja, existe uma quantidade máxima de carga a ser incorporada para que se tenha reforço máximo. Após atingir o volume limite de carga na composição polimérica, a carga passa a atuar como diluente e as propriedades tendem a diminuir (BOHWMICK, A. K.; HALL, M. M.; BENAREY, H. A., 1994).

Algumas cargas especiais têm sido empregadas em polímeros como, por exemplo, fibra de vidro, que tem a função de reforçar poliéster e outros polímeros; e pós metálicos, que induzem condutividade térmica e elétrica em plásticos. Essas cargas possuem custo superior às cargas de propósito geral e podem, em alguns casos, ter valor superior ao do polímero (FRISSELL, W. J., 1964).

As cargas são classificadas também por suas características como, por exemplo, composição química, origem, função e morfologia. A Tabela 5 apresenta os métodos de classificação e alguns exemplos (FRISSELL, W. J., 1964; WYPYCH, G., 1999).

Tabela 5 – Métodos de classificação de cargas (FRISSELL, W. J., 1964; WYPYCH, G., 1999)

| Método de classificação | Exemplos |
|-------------------------|---|
| composição química | carbonato de cálcio, sílica, mica, talco, negro de fumo |
| origem | mineral, sintética |
| função | reforço, redução de custo |
| morfologia | fibra, esfera, lâmina |

Além das classificações definidas na Tabela 5, as cargas também podem ser

classificadas como orgânicas ou inorgânicas. Elas podem ser incorporadas tanto em termoplásticos quanto termorrígidos ou borrachas (HANCOCK, M.; ROTHON, R. N., 1995).

A carga mais usada em composições elastoméricas é o negro de fumo, que atua como agente reforçante; e este reforço é consequência da natureza química, do tamanho médio de partícula e da área superficial. Negros de fumo com tamanho de partícula entre 0,02 e 0,03 μm e área superficial entre 90 e 130 m^2/g são considerados como altamente reforçantes. Negros de fumo que fornecem reforço médio às composições apresentam tamanho de partícula entre 0,04 e 0,09 μm e área superficial entre 30 e 70 m^2/g . Os tipos de negro de fumo com tamanho de partícula maior são classificados como semi-reforçadores (STOY, W. S., 1985).

O reforço também pode ser relacionado à estrutura molecular e ao pH da carga. A estrutura molecular do negro de fumo tem sido estudada e foi dividida em três tipos: 1) partículas agrupadas como “cachos de uvas”, que são consideradas estruturas normais. Negros de fumo do tipo fornalha (*furnace*) estão incluídos nesse grupo. 2) partículas com pouca tendência a se agrupar são consideradas anormais em relação à estrutura. Negros de fumo do tipo térmico (*thermal*) estão nesse grupo. 3) outros tipos de negro de fumo, que têm alto teor de estrutura tipo corrente (*chainlike*) são chamados negros de fumo de “alta estrutura” (*high-structure*) e um exemplo é o negro de fumo do tipo acetileno (MONTENEGRO, R. S., 1998).

Quanto ao pH do negro de fumo, sua importância é devido à influência que este exerce na cura. Meios ácidos tendem a retardar a cura e meios neutros ou alcalinos tendem a acelerar a cura (FRISSELL, W. J., 1964).

Existem atualmente mais de 50 tipos comerciais de negro de fumo disponíveis e o predominante é o negro de fumo de fornalha, constituindo mais de 95% do total de negros de fumo produzidos no mundo, devido ao menor custo de produção e à quantidade de aplicações (MONTENEGRO, R. S., 1998).. Os três produtores nacionais são Columbian Chemical Brasil, Cabot Brasil Ind. e Com. Ltda, e Degussa Brasil Ltda. O consumo de negro de fumo no Brasil é cerca de 270.000 toneladas, com crescimento estimado entre 2 e 3% ao ano e as suas aplicações são em pneus (68%), bandas de recauchutagem (20%), artefatos leves (10%), tintas e plásticos (2%) (BORRACHA ATUAL, 2003).

Existe um grande interesse em aprimorar a qualidade do negro de fumo no país para atender novas especificações como, por exemplo, em tintas de alto desempenho (usadas em impressoras jatos de tinta). Devido à grande variedade de negros de fumo, os preços variam de US\$ 400/t para os tipos básicos, usados como cargas em composições de borracha, até US\$ 4000 a US\$ 6000/t para tipos especiais usados como pigmentos (BORRACHA ATUAL, 2003).

Outras cargas são adicionadas em elastômeros como, por exemplo, a sílica, caolin, carbonatos etc.

Em composições de borracha acrílica, o negro de fumo também vem sendo estudado (ANDRADE, B. F., 2006; HASHIMOTO, K., 1998). Dentre os tipos de negro de fumo estudados (N 339, N 550, N 762, N 990, Furnex 1001), os que apresentaram melhor reforço foram o N 550 e o Furnex 1001. A influência do tipo de negro de fumo na tensão na ruptura (T_B) e na deformação permanente a compressão (C_S) em composições de borracha acrílica foi estudada para teor de negro de fumo igual a 50 phr e é mostrada na Figura 12. Os tipos de negro de fumo estudados foram o ISAF (*intermediate super-abrasion furnace*), HAF (*high-abrasion furnace*), HAF-LS (*low structure-high abrasion furnace*), MAF e FEF (*fast-extrusion furnace*) (HASHIMOTO, K., 1998).

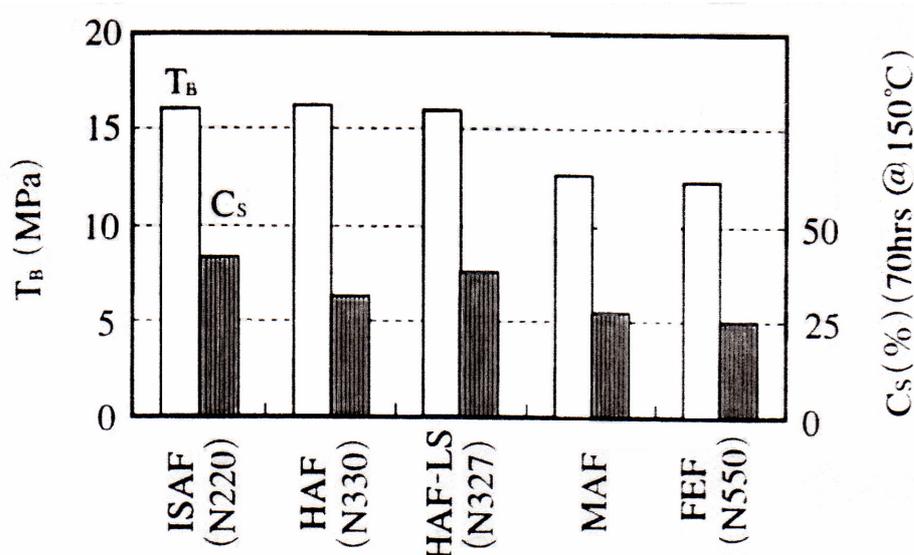


Figura 12 – Influência do tipo de negro de fumo na tensão na ruptura (T_B) e na deformação permanente à compressão (C_S) em composições de borracha acrílica (HASHIMOTO, K., 1998)

Em composições de borracha acrílica também são usadas cargas brancas como, por exemplo, sílica, argila e talco. As cargas devem ser cuidadosamente escolhidas, pois os valores de pH afetam a cura, como já foi visto para o negro de fumo. Foi realizado um estudo da cura de borracha acrílica contendo sílicas com pH distintos. Na Figura 13 são mostradas as diferentes curvas de cura para as composições de borracha acrílica contendo sílica (HASHIMOTO, K., 1998).

A sílica #67 apresenta valores de pH entre 7 e 8. A sílica #1120 apresenta valores entre 10,4 e 10,9. A sílica VN-3 tem como faixa de pH 5,8 e 6,8. É possível verificar que a sílica com maior valor de pH (#1120) favorece um aumento no torque máximo e acelera a cura (HASHIMOTO, K., 1998).

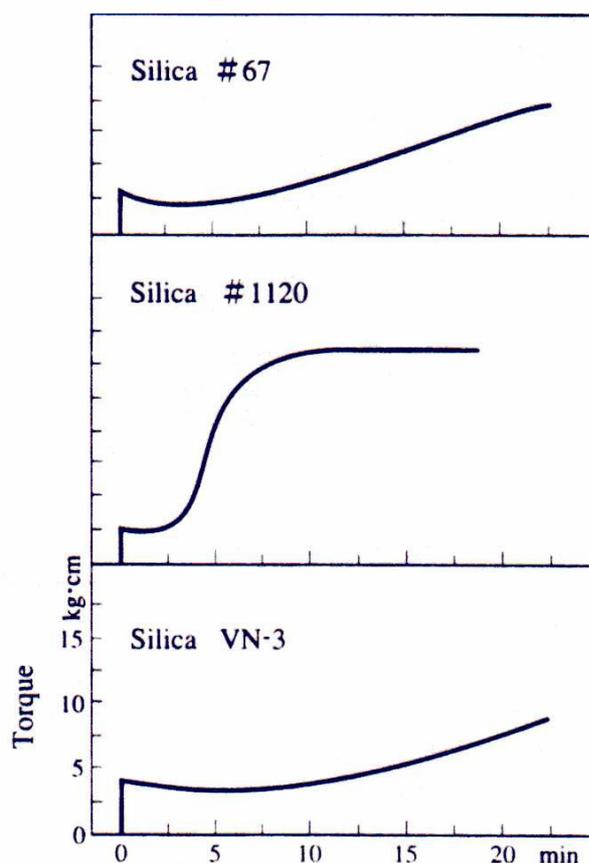


Figura 13 – Comportamento da cura a 170°C de composições de borracha acrílica contendo diferentes tipos de sílica como carga (HASHIMOTO, K., 1998)

Outra carga que vem sendo usada em polímeros é a mica. Suas aplicações iniciais foram na área de tintas e aditivos para plásticos. Entretanto, a aplicação em composições elastoméricas tem sido desenvolvida nos últimos anos como, por exemplo, em SBR (FURTADO, C. R. G., 1996), borracha natural (ESCÓCIO, V.A., 2003; JORGE, R. M., 2000), e em misturas de borracha natural e polibutadieno (CASTRO, D. F., 2003), de polibutadieno e SBR (ALCÂNTARA, A. F., 2004), e de ABS/PC (PASTORINI, M. T., 1999),

Mica é a designação dada a um grupo de minerais filossilicatos; e os tipos comerciais mais comuns são a muscovita, a flogopita e a biotita. As micas são constituídas basicamente de alumínio, potássio ou sódio, mas podem conter também ferro, magnésio, lítio e flúor (WOODHAMS, R. T.; XANTHOS, M., 1978). Os principais tipos de mica, seu nome e fórmula estão listados na Tabela 6 (BAILEY, S. W., 1984; SILVA, P. T. S. J., 2005).

Tabela 6 – Principais tipos de mica (BAILEY, S. W., 1984; SILVA, P. T. S. J., 2005)

| | Nome do mineral | Fórmula |
|--|--|--|
| Micas graníticas ou alcalinas | Muscovita ou mica potássica | $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ |
| | Paragonita ou mica sódica | $NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ |
| | Zirvaldita ou mica lítio-fluor-férrica | $K_2O.LiO_2.2FeO.2Al_2O_3.6SiO_2.H_2O.F_2$ |
| | Lepidolita ou mica lítio-fluor-alumino-potássica | $K(Li,Al)_{2,3}(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ |
| Micas piroxênicas ou magnesianas | Flogopita ou alumino-potássico-magnesiânica | $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ |
| | Biotita ou mica ferromagnesiânica | $K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ |
| | Roscoelita ou mica vanadífera | $2K_2O.2Al_2O_3.(Mg,Fe)O.3V_2O_3.10SO_2.4H_2O$ |

A ocorrência da mica se dá, principalmente, em rochas magmáticas, metamórficas e sedimentares, mais exatamente nos pegmatitos, que são corpos rochosos originados na fase tardia da consolidação do magma como, por exemplo, o granítico. Em geral, os pegmatitos possuem entre 2 a 6% de teor de mica, podendo chegar a 40% em casos raros (HANCOCK, M.; ROTHON, R. N., 1995). A mica cristaliza no sistema monoclinico e possui perfeita clivagem nos planos basais, permitindo que seus cristais sejam separados em lâminas finas (DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J., 1992).

A mica apresenta estrutura laminar tetraédrica de silício e oxigênio (camadas de siloxano) e também camadas de alumínio e hidroxila, com estrutura octaédrica. Cada camada octaédrica é disposta entre duas camadas tetraédricas de siloxano (FURTADO, C. R. G., 1996).

Essas camadas são fracamente ligadas entre si por cátions como potássio, lítio, sódio ou cálcio, dependendo do tipo de mica. As camadas octaédricas podem ser hidróxido de alumínio, na muscovita, ou hidróxido de magnésio, na flogopita. A cor da mica é influência da presença de ferro e impurezas (WOODHAMS, R. T., XANTHOS, M., 1978). A estrutura da muscovita está apresentada na Figura 14 (KLEIN, C., 1993).

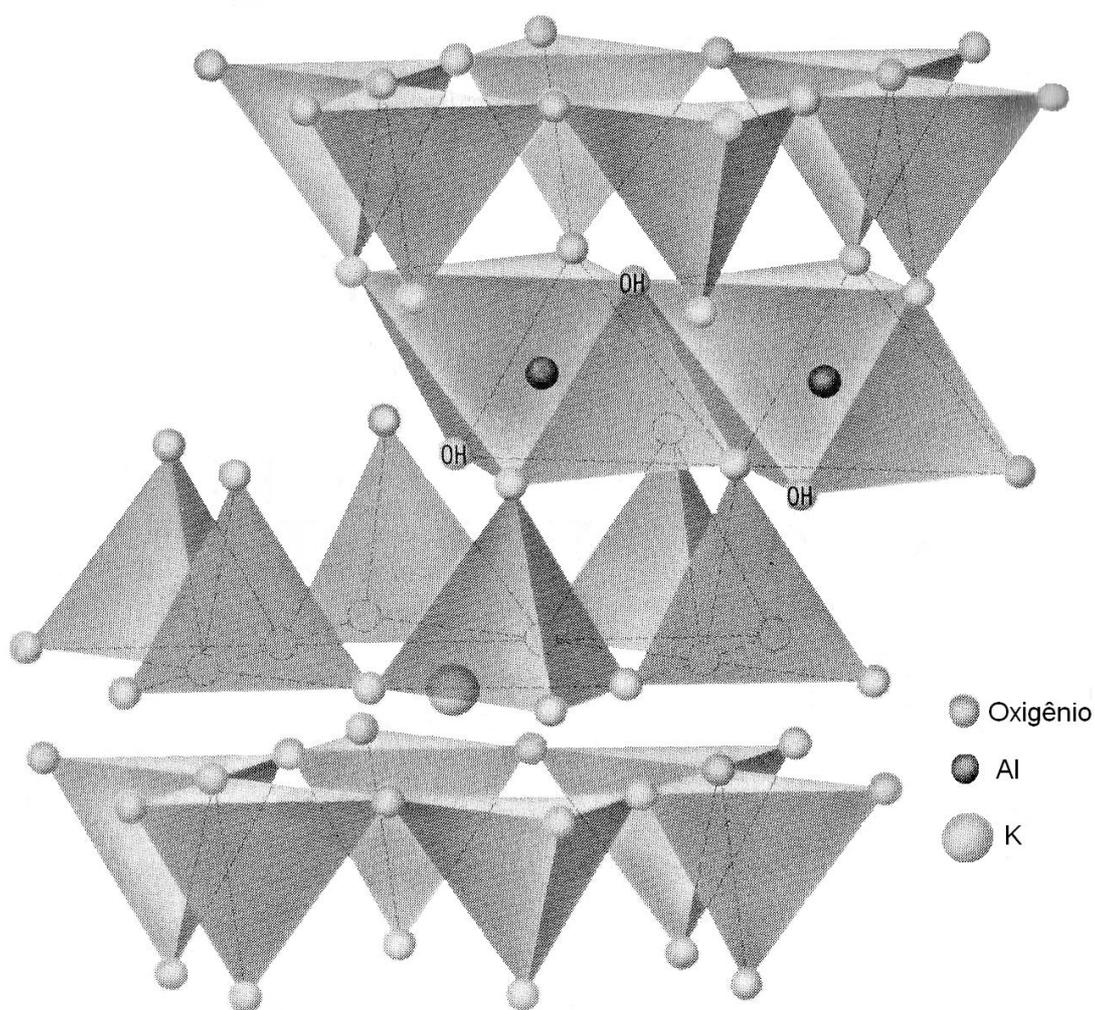


Figura 14 – Esquema da estrutura da mica muscovita (KLEIN, C., 1993)

Os maiores depósitos geológicos de muscovita encontram-se na África do Sul, Brasil, Índia e Rússia. Em outros países, como Argentina, Austrália e Zimbábue localizam-se depósitos importantes de flogopita. A produção mundial de mica em 2003 foi cerca de 290000 t e, desse total, foram produzidas 5200 t de mica em blocos, filmes e lâminas (*splitting*). Na Tabela 7 são apresentados os dados de oferta mundial da muscovita em 2003 (BATISTA, C. M., 2004).

Tabela 7 – Oferta mundial de muscovita em 2003 (BATISTA, C. M., 2004)

| Discriminação | Produção | |
|---------------------------|----------|-------|
| | tonelada | % |
| Países | | |
| Brasil | 5000 | 1,7 |
| Estados Unidos da América | 79000 | 25,3 |
| Rússia | 100000 | 33,3 |
| Canadá | 18000 | 6,0 |
| Coréia | 40000 | 16,7 |
| Índia | 2000 | 0,7 |
| França | 10000 | 3,3 |
| Outros países | 36000 | 13,0 |
| Total | 290000 | 100,0 |

Em 2004 foram exportadas 2305 t de mica muscovita, sendo 712 t referentes a bens primários e 1593 t a produtos manufaturados. Dos bens primários, 73% foram destinados a Bélgica, 13% ao Uruguai, 2% a Angola, 1% a Alemanha e 1% a França. Quanto aos produtos manufaturados, 50% foi destinado a França, 28% ao Reino Unido, 13% aos Estado Unidos, 3% a Suíça e 1% a Alemanha (BATISTA, C. M., 2004).

As importações de mica totalizaram cerca de 1800 t, sendo 1450 t de bens primários e 350 t de manufaturados. Os países fornecedores de bens primários são Alemanha (76%), Índia (19%), Reino Unido (3%), Estados Unidos (1%) e Espanha (1%). Os fornecedores de produtos manufaturados são Estados Unidos (46%), Bélgica (31%), Áustria (7%), Índia (6%) e China (4%) (BATISTA, C. M., 2004).

A Figura 15 apresenta os valores de produção brasileira de muscovita, consumo aparente (produção + importação – exportação) e quantidade exportada e importada entre 2001 e 2004 (BATISTA, C. M., 2004).

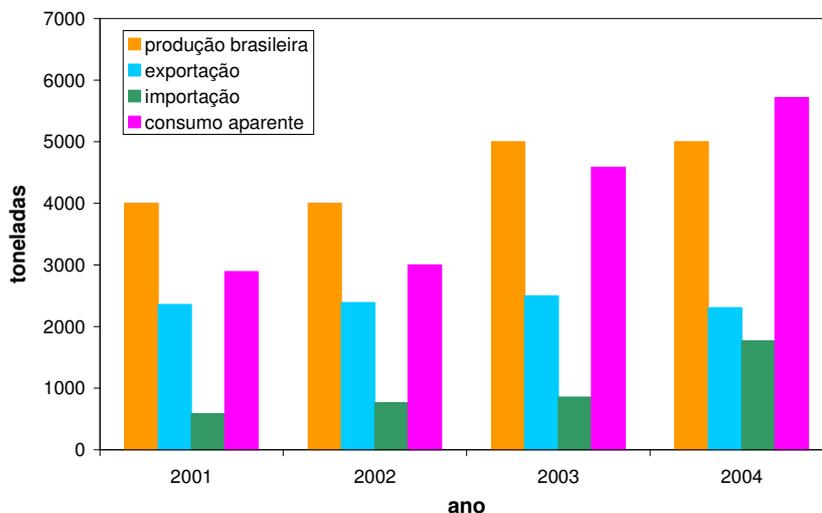


Figura 15 - Valores de produção, exportação, importação e consumo aparente da muscovita entre 2001 e 2004 (BATISTA, C. M., 2004)

Em relação ao valor FOB (US\$), a exportação em 2004 foi mais pronunciada para a Suíça, Polônia, Estados Unidos, Itália, África do Sul etc (Figura 16) e os principais países fornecedores de mica para o Brasil foram Bélgica, Alemanha, Estados Unidos, Áustria etc, como pode ser visto na Figura 17 (DNPM, 2005).

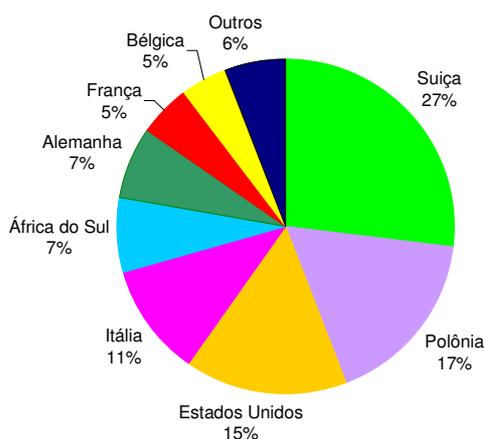


Figura 16 – Principais países de destino da mica brasileira em 2004, com relação ao valor FOB (US\$) (DNPM, 2005)

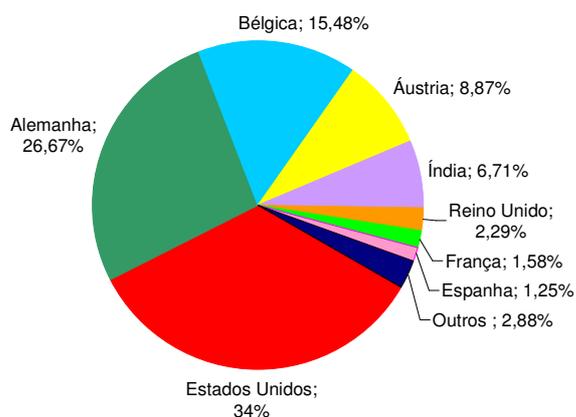


Figura 17 – Principais países fornecedores de mica para o Brasil em 2004, com relação ao valor FOB (US\$) (DNPM, 2005)

Os principais estados produtores de mica no Brasil são Paraná, Minas Gerais, Santa Catarina, Tocantins, São Paulo e Rio Grande do Norte (DNPM, 2005).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PRODUTOS QUÍMICOS

Os materiais empregados na elaboração desta Dissertação foram usados como recebidos e estão descritos a seguir:

- Borracha acrílica HICRYL 1540, procedência: PETROFLEX Indústria e Comércio S.A.; grau de pureza: comercial. A borracha Hicryl 1540 apresenta sítio de cura duplo: clorado e carboxilado, viscosidade Mooney ML (1+4) a 100°C = 38 UM, teor de cinzas = 0,35% e densidade = 1,1 g/cm³.
- Mica muscovita, procedência: BRASILMINAS Indústria e Comércio Ltda; densidade: 2,78g/cm³; área superficial: 3,786 m²/g; tamanho de partícula: 54,77 µm; grau de pureza: comercial.
- Negro de fumo FURNEX N762, procedência: COLUMBIAN CHEMICALS DO BRASIL; tamanho de partícula 61-100nm e a área superficial 30 m²/g; densidade: 1,43 g/cm³; grau de pureza: comercial.
- Struktol WB 222 (a base de ésteres de ácidos graxos, auxiliar de processamento), procedência STRUKTOL Indústria e Comércio; grau de pureza: comercial.
- Naugard 445 (derivado de difenilamina, antioxidante), procedência: UNIROYAL CHEMICALS; grau de pureza: comercial.
- Ácido esteárico (inibidor), procedência: MERCK Indústrias Químicas; grau de pureza: comercial.
- Estearato de sódio (acelerador), procedência: COMARPLAST Indústria e Comércio LTDA; grau de pureza: comercial.
- Chemac PAR K 50 (sal de amônio quaternário, agente de cura), procedência: CHEMICON Indústrias Químicas; grau de pureza: comercial.

- Óleo ASTM 03 - Procedência: PARABOR Indústria e Comércio de Produtos Químicos; grau de pureza: comercial.
- Álcool etílico - Procedência: QUIMEX; grau de pureza: P.A.
- Acetona - Procedência: VETEC Química Fina Ltda. ; grau de pureza: P.A.

4.2. EQUIPAMENTOS

Nessa Dissertação foram usados os equipamentos listados a seguir.

- Balança analítica Gehaka. Modelo AG200. Precisão de 0,0001g^a
- Balança analítica ADP2100. Precisão de 0,01g^a
- Misturador aberto, Farrel Corporation, modelo 6FI350AC^b
- Viscosímetro Mooney, marca Alpha Technologies, modelo MV-2000b^b
- Durômetro, modelo Shore A^a
- Reômetro de disco oscilatório, Tecnologia Industrial, modelo TI100^a
- Reômetro de torque Haake, modelo 9000, acoplado com câmara de mistura tipo Rheomix 600, rotor tipo cam^a
- Prensa Carver, modelo C^a
- Máquina Universal de Testes Instron, modelo 1101^a
- Resiliômetro, marca Brasseis^a
- Rubber Process Analyzer, marca Alpha Technologies, modelo RPA 2000^b
- Paquímetro Mitutoyo Dial Calipers, sensibilidade de 0,01 mm^a
- Micrômetro Peacock, número 207, sensibilidade de 0,001 mm^a
- Analisador termogravimétrico Shimadzu TGA – 51^d
- Microscópio eletrônico de varredura, modelo JSM 5800 LV. Fabricante: JEOL Inc. Prabody^e
- Metalizador modelo JFC 1500. Fabricante: JEOL Inc. Prabody^e
- Estufa de esterilização universal, modelo 219^a
- Estufa com circulação forçada de ar, modelo R19^a
- Estufa com circulação forçada de ar, modelo 90/65/70^a

Os equipamentos foram usados nos seguintes locais:

^a Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano

^b Instituto Nacional de Tecnologia

^c Petroflex Indústria e Comércio S.A.

^d Xistoquímica/UFRJ

^e Instituto Militar de Engenharia

4.3. PROCEDIMENTOS

4.3.1. Processamento das misturas

As misturas foram realizadas em misturador aberto de dois rolos, com razão de atrito 1:1,25, e temperatura máxima controlada em 65°C durante toda a mistura. A borracha acrílica foi laminada por 1 min e, em seguida, foram adicionados o auxiliar de processamento (Struktol WB 222), carga (mica ou negro de fumo), inibidor (ácido esteárico) e antioxidante (Naugard 445). Essa etapa da mistura foi realizada em cerca de 20 min.

Após esse tempo, o acelerador (estearato de sódio) e o agente de cura (Chemac PAR K 50) foram adicionados e a mistura foi terminada em 20 min. A formulação utilizada encontra-se na Tabela 8 e seguiu procedimento empregado pela Petroflex Indústria e Comércio S.A. As cargas estudadas foram mica e negro de fumo, e o teor destas variou de 0 a 50 phr.

Tabela 8 – Formulação empregada nas composições de borracha acrílica

| Componentes | Teor (phr) |
|--------------------|------------|
| Borracha acrílica | 100 |
| Carga | 0 - 50 |
| Struktol WB 222 | 1,5 |
| Naugard 445 | 1,5 |
| Ácido esteárico | 1 |
| Estearato de sódio | 4 |
| Chemac PAR K50 | 1,5 |

4.3.2. Determinação dos parâmetros reométricos

Os parâmetros reométricos foram determinados utilizando-se reômetro de disco oscilatório segundo a norma ASTM D 2084-81, a 180°C, com arco de oscilação 1º, em 1 h. Através dos dados de reometria, são obtidos o torque mínimo (M_L), o torque máximo (M_H), o tempo ótimo de cura (t_{90}), o tempo de pré-cura (t_{s1}) e o índice de velocidade de cura (CRI).

4.3.3. Cura

As composições foram moldadas por compressão a 180°C, a pressão de 5,0 MPa em prensa Carver (molde de 150 x 150 x 2 mm), conforme a norma ASTM D 3182-85, nos tempos ótimos de cura, determinados através dos parâmetros reométricos, para cada composição. Após a cura das composições, foram obtidas placas de 15 x 15 cm para a posterior obtenção de corpos de prova necessários para os testes, segundo a ASTM D 3182-85. A espessura e largura de cada corpo de prova foram determinadas através de micrômetro e paquímetro, respectivamente.

4.3.4. Determinação das propriedades físico-mecânicas das composições

Foram realizados os seguintes ensaios para obtenção das propriedades mecânicas: resistência à tração (ASTM D 412), resistência ao rasgamento (ASTM D 624), densidade (ASTM D 297), dureza (ASTM D 2240), deformação permanente à compressão (ASTM D 395) e resiliência (ASTM D 2632).

4.3.4.1. Resistência à tração

A tensão na ruptura, alongamento na ruptura e módulo foram determinados em corpos de prova, conforme a ASTM D 412, em dinamômetro Instron (modelo 1101), com velocidade de separação das garras de 500 mm/min e velocidade de registro 50 mm/min, a temperatura ambiente. Os resultados foram expressos por mediana dos valores obtidos para cada corpo de prova.

4.3.4.2. Resistência ao rasgamento

A resistência ao rasgamento foi determinada conforme a ASTM D 624, corpo de prova C, em dinamômetro Instron (modelo 1101), com velocidade de separação das garras de 500 mm/min e velocidade de registro 50 mm/min, a temperatura ambiente. Os resultados foram expressos por mediana dos valores obtidos para cada corpo de prova.

4.3.4.3. Densidade

A densidade das composições foi determinada em balança analítica AG200-Gehaka, conforme a ASTM D 297. A Equação 1 foi utilizada para a determinação da densidade experimental das composições e as medidas de densidade foram obtidas em triplicata. O líquido usado foi álcool etílico.

$$\rho = \frac{\text{peso no ar} \times \text{densidade do líquido}}{(\text{peso no ar} - \text{peso no líquido})} \quad \text{Equação 1}$$

onde:

ρ = densidade da amostra (g/cm³)

peso no ar = peso da amostra no ar (g)

densidade do líquido = densidade do líquido obtida para a temperatura de análise (g/cm³)

peso no líquido = peso da amostra imersa no líquido (g)

4.3.4.4. Dureza

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

4.3.4.5. Deformação permanente à compressão (DPC)

O método utilizado para obtenção dos resultados de deformação permanente à compressão seguiu a ASTM D 395, método B. As condições de ensaio empregadas foram: 150°C por 70 h. Os corpos de prova usados neste ensaio foram curados em tempo igual a 4 vezes o tempo ótimo de cura.

4.3.4.6. Resiliência

As medidas de resiliência foram determinadas em Resiliômetro, de acordo com a norma ASTM D 2632. Os ensaios foram realizados em triplicata e foram tomadas três medidas de cada corpo de prova. Os resultados foram expressos em porcentagem, já que a escala do equipamento é dividida em cem partes.

4.3.5. Determinação da densidade de ligações cruzadas

A determinação do grau de ligações cruzadas nas composições foi realizada utilizando-se a equação Flory-Rehner, através de inchamento em solventes orgânicos (Equação 2).

$$v = - \frac{\ln (1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_0 (V_r^{1/3} - V_r/2)} \quad \text{Equação 2}$$

onde:

v = densidade de ligações cruzadas (mol/cm³)

V_r = fração em volume da borracha inchada

χ = parâmetro de interação polímero-solvente

V_0 = volume molar do solvente (cm³/gmol)

Os corpos de prova de dimensões de 2,0 cm x 2,0 cm x 0,2 cm foram imersos em acetona e o equilíbrio foi atingido em três dias. O ensaio foi feito em triplicata para cada composição.

A partir dos dados obtidos com o teste de inchamento, foi realizado um estudo de interação polímero-carga segundo as teorias de Kraus (KRAUS, G., 1963) e Cunneen-Russell (CUNNEEN, J. I., RUSSELL, R. M., 1970).

4.3.6. Envelhecimento acelerado

As amostras foram envelhecidas em estufa com circulação forçada de ar, a 150°C, durante 72 h, segundo a norma ASTM D 573. Após o envelhecimento, foram determinadas a resistência à tração, densidade de ligações cruzadas e dureza das composições.

4.3.7. Envelhecimento em óleo

As composições foram envelhecidas em óleo, seguindo a norma ASTM D 471. O procedimento avalia a variação de volume sofrida pela amostra após a imersão em óleo ASTM 03, e segue a Equação 3.

$$\Delta V = \frac{(M_3 - M_4) - (M_1 - M_2)}{(M_1 - M_2)} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

onde:

ΔV = variação de volume (%)

M_1 = massa inicial da amostra no ar (g)

M_2 = massa inicial da amostra imersa em água (g)

M_3 = massa da amostra no ar após a imersão em óleo (g)

M_4 = massa da amostra imersa em água após a imersão em óleo (g)

4.3.8. Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das composições de borracha acrílica e mica foi estudada através da análise termogravimétrica (TGA), nas seguintes condições: temperatura inicial, 30°C; temperatura final: 800°C; velocidade de aquecimento, 10°C/min; atmosfera de nitrogênio; vazão de nitrogênio 20,00 mL/min.

4.3.9. Processabilidade

A processabilidade das composições de borracha acrílica com mica foi estudada no reômetro de torque HAAKE. As condições do teste foram: temperatura, 40°C; velocidade de rotação, 60rpm; rotor tipo cam; tempo de mistura, 15 min, com capacidade da câmara preenchida de 70%. Os parâmetros obtidos foram o torque estabilizado (TQ), definido como o torque de equilíbrio para cada composição; o torque totalizado (TTQ), obtido através da integral da área sob a curva de torque *versus* tempo; e a energia mecânica (E_M), que é a energia total gasta na mistura. A energia mecânica segue a Equação 4, onde N é a velocidade do rotor e M é o torque. A partir da energia mecânica é possível determinar a energia específica do sistema, através da Equação 5, onde m é a massa da amostra no misturador (LABORATORY INFORMATION HAAKE).

$$E_M = 2 \cdot \pi \cdot N \times \int M dt \quad \text{Equação 4}$$

$$E_{\text{esp}} = 2 \cdot \pi \cdot N/m \times \int M dt \quad \text{Equação 5}$$

4.3.10. RPA

Foram determinadas as propriedades reológicas das composições não curadas de borracha acrílica com mica e negro de fumo no analisador de processamento de borracha (*Rubber Process Analyser* – RPA). Foram realizadas varreduras de deformação e frequência nas amostras, segundo a norma ASTM D 6204. No teste com variação de deformação as condições foram: temperatura, 100°C; frequência, 6 cpm; arco variando de 0,5 a 90°. A varredura de frequência teve como condições: temperatura, 100°C; deformação, 0,5°; frequência variando de 2 a 2000 cpm. As propriedades analisadas foram o módulo elástico (G'), tan delta e a viscosidade dinâmica (n^*).

4.3.11. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura das composições de borracha acrílica com mica e negro de fumo foi realizada para observar as superfícies de fratura de corpos de prova rompidos em ensaio de tração e corpos de prova criofraturados. As amostras foram recobertas com uma camada de ouro, em câmara a vácuo. As micrografias foram feitas com aumento de 200x e voltagem de aceleração do feixe de elétrons de 20 kV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PROPRIEDADES REOMÉTRICAS

Com a finalidade de obter os parâmetros de cura da borracha acrílica, foram realizadas as análises reométricas de todas as composições no reômetro de disco oscilatório. As curvas obtidas de torque *versus* tempo a 180°C encontram-se no Anexo 1. Os dados obtidos a partir dessas curvas são: torque mínimo (M_L), que é relacionado à viscosidade da composição nas condições do ensaio; torque máximo (M_H), após a cura, relacionado à rigidez da mistura, influenciada pelo aumento das ligações cruzadas ou pela adição de carga à composição; tempo de pré-cura (t_{s1}), relacionado à segurança de processamento; tempo ótimo de cura (t_{90}), que é definido como o tempo em que 90 % das ligações cruzadas já foram formadas; e índice de velocidade de cura (CRI), que é calculado pela razão $100/(t_{90} - t_{s1})$. Na Tabela 9 podem ser vistos os parâmetros reométricos obtidos para as composições com mica e negro e fumo estudadas.

Tabela 9 – Parâmetros reométricos das composições de borracha acrílica com mica ou negro de fumo. Condições: arco 1º, temperatura 180°C

| Composições ACM/carga (phr) | M_L (dN.m) | M_H (dN.m) | t_{s1} (min) | t_{90} (min) | CRI (min ⁻¹) | ΔH ($M_H - M_L$) (N.m) |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|--|
| ACM/mica | | | | | | |
| 100/0 | 1,92 | 14,92 | 1,20 | 24,60 | 4,39 | 13,00 |
| 100/10 | 1,81 | 15,48 | 1,20 | 23,40 | 4,63 | 13,67 |
| 100/20 | 2,26 | 16,27 | 1,80 | 22,20 | 5,05 | 14,01 |
| 100/30 | 2,37 | 18,42 | 1,80 | 23,40 | 4,63 | 16,05 |
| 100/40 | 2,49 | 18,76 | 1,80 | 22,80 | 4,76 | 16,27 |
| 100/50 | 2,49 | 21,13 | 1,20 | 24,60 | 4,39 | 18,64 |
| ACM/negro de fumo | | | | | | |
| 100/10 | 2,37 | 17,29 | 1,20 | 22,20 | 4,90 | 14,92 |
| 100/20 | 2,60 | 19,44 | 1,20 | 19,80 | 5,56 | 16,84 |
| 100/30 | 3,16 | 22,15 | 1,20 | 21,00 | 5,21 | 18,99 |
| 100/40 | 3,62 | 26,78 | 1,20 | 23,40 | 4,50 | 23,16 |
| 100/50 | 4,07 | 29,83 | 0,60 | 25,20 | 4,17 | 25,76 |

Pode-se observar que, de modo geral, há um aumento no torque mínimo e no torque máximo das composições, com a adição de carga. Entretanto, a influência da mica nestes parâmetros não é tão significativa quanto a do negro de fumo, indicando menor interação com a matriz elastomérica. Esta afirmativa corrobora os resultados de ΔH , nos quais as maiores diferenças são observadas para as composições com negro de fumo.

O t_{s1} não apresentou grandes alterações com a presença das cargas na composição, sendo os maiores valores encontrados para as composições com mica. Em relação à composição sem carga, os resultados de t_{90} , tanto para as composições com mica quanto com negro de fumo são equivalentes, sendo ligeiramente superiores para as composições com negro de fumo. Como comprovado em trabalhos anteriores (LEBLANC, J. L., 2002), o negro de fumo interage com a matriz elastomérica (*bound rubber*) aumentando o tempo de cura e, como consequência, diminuindo o CRI para as composições com teores acima de 30 phr.

5.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS

Foram determinadas as propriedades mecânicas da composição sem carga (goma pura) com a finalidade de analisar o efeito das diferentes cargas na matriz de borracha acrílica. Na Figura 18 são mostradas as curvas de tensão *versus* deformação para as composições de borracha acrílica com mica. Observa-se que, com o aumento do teor de mica na formulação, há um aumento nos valores de tração na ruptura. O alongamento na ruptura das composições com mica não sofreu grande alteração, permanecendo igual ou próximo ao da goma pura (180% de alongamento).

A Figura 19 apresenta as curvas de tensão *versus* deformação das composições de borracha acrílica com negro de fumo. Percebe-se que, de modo geral, o alongamento na ruptura diminui com o aumento do teor de negro de fumo. Comparando os resultados das composições com mica com os de negro de fumo, é possível comprovar o efeito reforçante que o negro de fumo confere à composição de borracha acrílica. Porém, os valores encontrados para as composições com mica são promissores, pois todos os valores de tensão foram superiores ao da goma

pura. A resistência à tração da composição com 50phr de mica foi 266% superior ao da goma pura, permitindo classificar a mica como uma carga semi-reforçadora para a borracha acrílica.

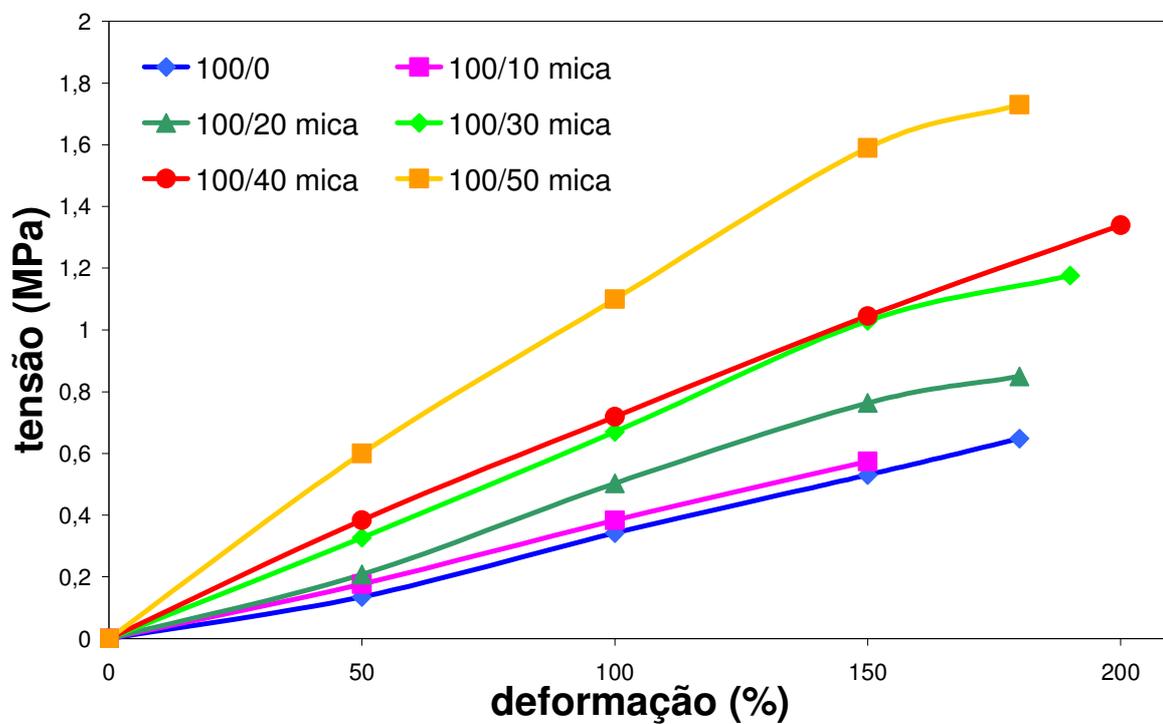


Figura 18 – Curvas de tensão *versus* deformação das composições ACM/mica

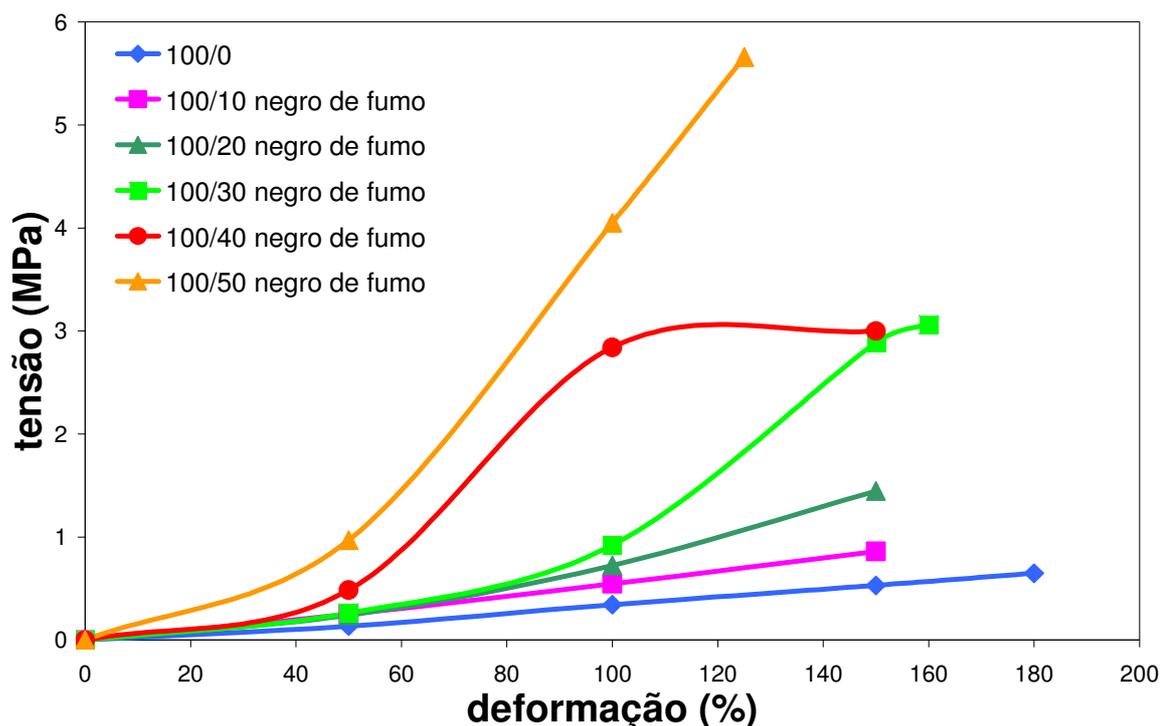


Figura 19 – Curvas de tensão *versus* deformação das composições ACM/negro de fumo

A área sob cada curva obtida nos gráficos de tensão *versus* deformação está relacionada à energia de ruptura das composições. O aumento da área sob a curva indica que é necessária uma maior energia para romper a amostra tracionada, indicando que a carga está reforçando a matriz polimérica. A Tabela 10 mostra que a adição de carga às composições de borracha acrílica confere um aumento nos valores de área. Este aumento é mais pronunciado para as composições contendo negro de fumo em relação à mica, o que sugere que esta carga confere maior reforço à borracha acrílica. Estes resultados corroboram a classificação dada ao negro de fumo como carga reforçadora e a mica como semi-reforçadora.

Tabela 10 – Energia de ruptura das composições de borracha acrílica com mica e negro de fumo

| Composições ACM/carga (phr) | Energia de ruptura (J/m) |
|--------------------------------|-----------------------------|
| ACM/mica | |
| 100/0 | 55,0 |
| 100/10 | 42,3 |
| 100/20 | 78,7 |
| 100/30 | 120,0 |
| 100/40 | 141,0 |
| 100/50 | 207,8 |
| ACM/negro de fumo | |
| 100/10 | 61,0 |
| 100/20 | 84,3 |
| 100/30 | 161,0 |
| 100/40 | 241,5 |
| 100/50 | 271,1 |

Nesta Dissertação, também foi estudada a resistência ao rasgamento das composições em função do teor de carga incorporado e esses valores podem ser vistos na Figura 20 para as diferentes cargas.

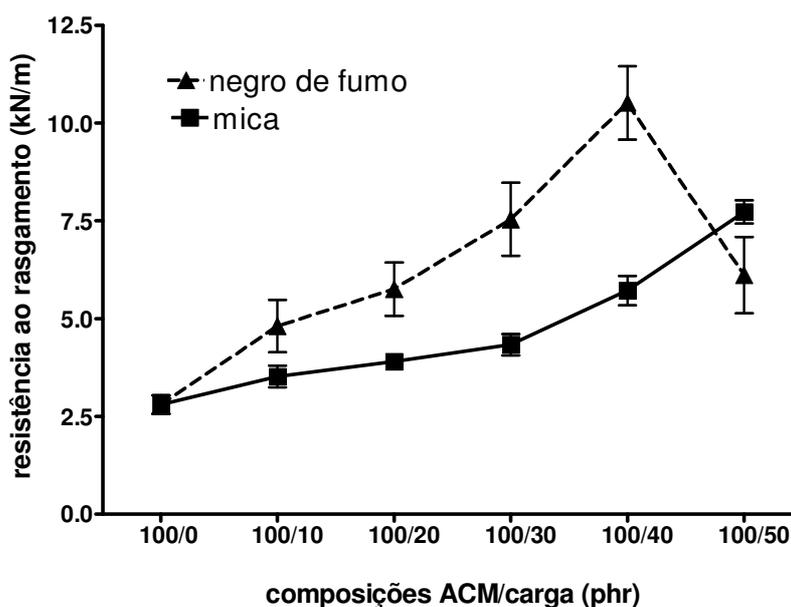


Figura 20 – Influência do teor de carga na resistência ao rasgamento das composições de borracha acrílica com diferentes cargas

Os valores de resistência ao rasgamento das composições são aumentados com a adição de carga nas composições. Para as misturas com negro de fumo, percebe-se um valor máximo na composição com 40 phr, mas para as composições com mica, mesmo com 50 phr de carga este máximo não foi obtido, significando que um teor superior a 50 phr pode ser incorporado a matriz sem causar prejuízo nesta propriedade.

Na Figura 21 são mostrados os valores de módulo a 100% para as composições desenvolvidas com mica e com negro de fumo. Há, como era de se esperar, um aumento desta propriedade com a adição de mica e negro de fumo na mistura, significando um aumento da rigidez molecular, corroborando os resultados de torque máximo M_H e ΔH , discutidos no item 5.1.

Os valores de densidade, dureza, deformação permanente a compressão (DPC) e resiliência das composições de borracha acrílica podem ser vistos na Tabela 11.

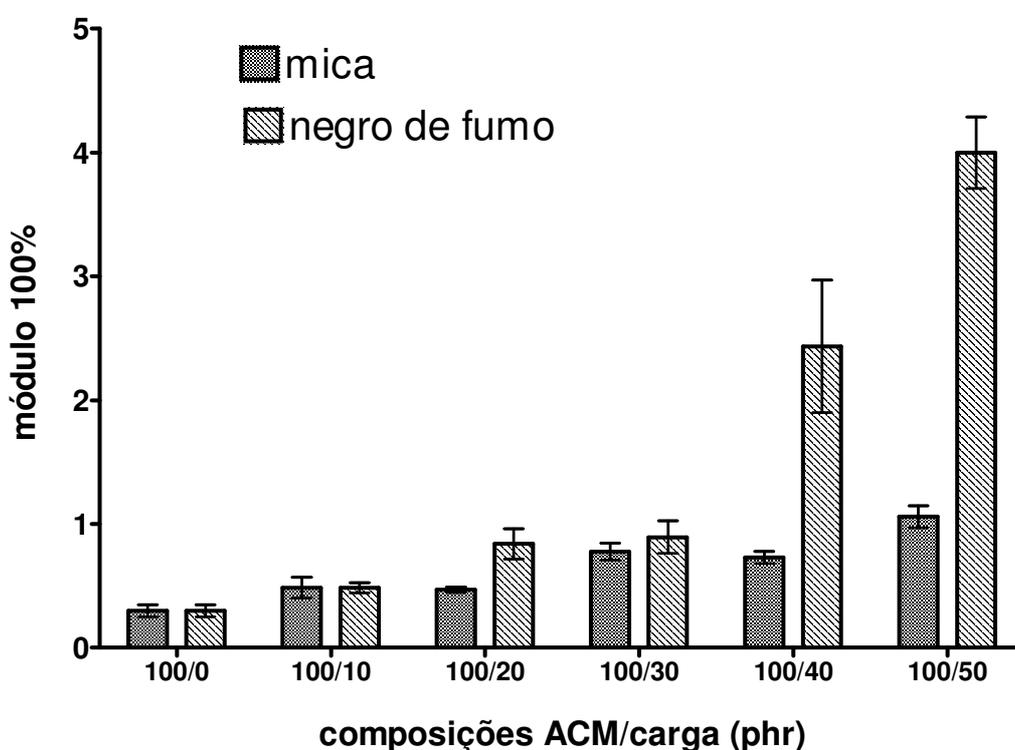


Figura 21– Influência do tipo e teor de carga no módulo 100% das composições de borracha acrílica

Tabela 11 – Valores de dureza, resiliência e DPC nas composições de borracha acrílica com mica e negro de fumo

| Composições ACM/carga (phr) | Densidade (g/cm ³) | Dureza (Shore A) | Resiliência (%) | DPC (%) |
|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------|--------------------|----------------|
| ACM/mica | | | | |
| 100/0 | 1,09 | 19 (±1,0) | 12 (±1,0) | 35,6 (±1,5) |
| 100/10 | 1,14 | 22 (±1,0) | 11,5 (±0,5) | 26,8 (±3,7) |
| 100/20 | 1,20 | 26 (±0,5) | 11 (±0,5) | 44,6 (±0,6) |
| 100/30 | 1,25 | 28 (±1,0) | 10,5 (±0,5) | 43,7 (±4,1) |
| 100/40 | 1,30 | 32 (±1,0) | 9 (±0,5) | 49,1 (±4,7) |
| 100/50 | 1,35 | 36 (±0,5) | 8 (±0,5) | 32,8 (±4,2) |
| ACM/negro de fumo | | | | |
| 100/10 | 1,11 (±0,6) | 25 (±0,5) | 11 (±0,5) | 32,0 (±1,8) |
| 100/20 | 1,15 | 29 (±0,5) | 10 (±0,5) | 32,8 (±3,4) |
| 100/30 | 1,19 | 36 (±0,5) | 9,5 (±0,5) | 38,6 (±1,2) |
| 100/40 | 1,21 | 45 (±0,5) | 9 (±0,5) | 35,0 (±1,2) |
| 100/50 | 1,24 | 54 (±0,5) | 8 (±0,5) | 26,8 (±1,6) |

() Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão de cada valor

Conforme esperado, a densidade das composições aumenta com a incorporação de negro de fumo (densidade = 1,43 g/cm³) e mica (densidade = 2,78 g/cm³). Os resultados de dureza podem ser comparados aos de módulo a 100% e torque máximo, uma vez que estão relacionados à rigidez da composição, ou seja, aumentam com o crescente aumento de carga; sendo os valores de dureza das composições contendo negro de fumo superiores aos das composições contendo mica.

A resiliência fornece informações sobre o caráter elástico do material e é determinada pela quantidade de energia devolvida, após a deformação por aplicação de tensão (ANDRADE, C. T., 2001). A resiliência das composições diminuiu com a adição de carga, e este efeito não se mostrou sensível à natureza da carga.

Os valores de DPC, por sua vez, mostraram-se sensíveis ao tipo de carga usada e, em geral, aumentaram com a adição de mica na composição. Para as composições com negro de fumo, percebe-se uma ligeira diminuição nos valores de DPC em relação à goma pura, com exceção da composição com 30 phr de negro de fumo.

5.3. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS

A determinação da densidade de ligações cruzadas das composições estudadas foi realizada com base na teoria de inchamento no equilíbrio, desenvolvida por Flory-Rehner (FLORY, P. J., 1953; BHOWMICK, A. K., 1994). As composições foram imersas em acetona e o aumento de volume foi medido após 3 dias, quando o inchamento no equilíbrio foi atingido. Este procedimento permite o cálculo da fração em volume de borracha inchada (V_r), que é o parâmetro experimental da equação de Flory-Rehner e é expresso pela razão entre o volume de borracha pura e o volume de borracha inchada.

Quanto maior for a densidade de ligações cruzadas, menor será o inchamento gerado pelo solvente, ou seja, a fração em volume de borracha inchada (V_r) será maior (Figura 22).

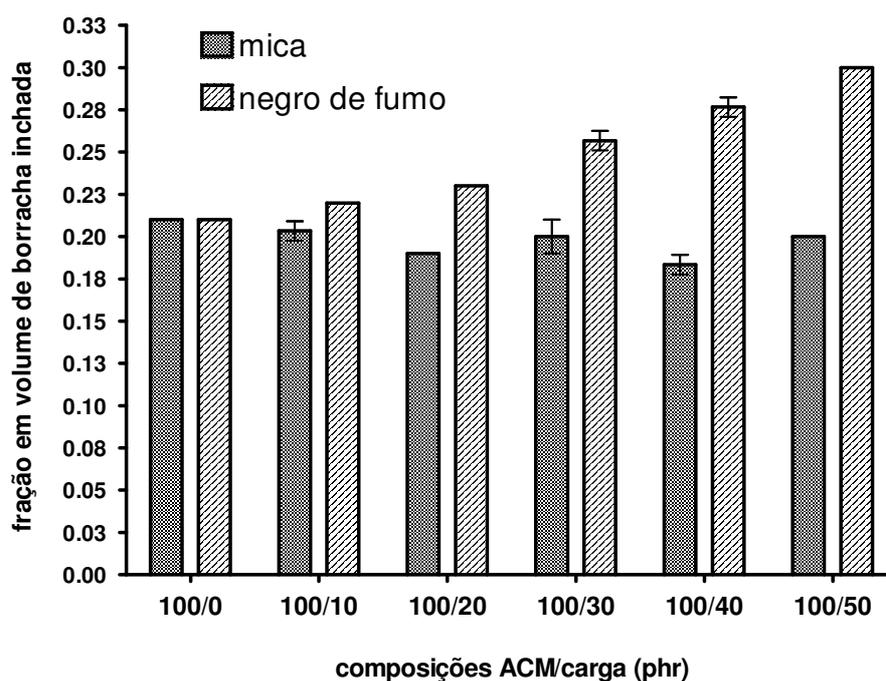


Figura 22 – Influência do teor de carga na fração em volume de borracha inchada

Pode-se observar, através da Figura 22 e Tabela 12, que para as composições contendo mica como carga, não há um aumento de V_r com o aumento do teor de mica, o que sugere pouca interação entre a mica e a borracha acrílica. Entretanto, com o negro de fumo observa-se que V_r aumenta com a adição desta carga à composição indicando boa interação polímero-carga e maiores valores de densidade de ligações cruzadas (v).

Tabela 12 – Densidade de ligações cruzadas por volume de borracha (v) na rede inchada para as composições de borracha acrílica com mica e negro de fumo

| Composições ACM/carga (phr) | | v (mol/cm ³) (x10 ⁶) |
|--------------------------------|--|--|
| ACM/mica | | |
| 100/0 | | 681 (14,57) |
| 100/10 | | 588 (6,08) |
| 100/20 | | 549 (15,52) |
| 100/30 | | 590 (8,02) |
| 100/40 | | 509 (15,01) |
| 100/50 | | 540 (34,53) |
| ACM/negro de fumo | | |
| 100/10 | | 761 (3,51) |
| 100/20 | | 825 (35,73) |
| 100/30 | | 1045 (34,50) |
| 100/40 | | 1213 (7,371) |
| 100/50 | | 1419 (14,64) |

() Os valores entre parênteses indicam o desvio padrão de cada valor

A Figura 23 mostra os dados de inchamento obtidos através da Equação de Kraus para as composições de borracha acrílica contendo mica e negro de fumo como cargas (Equação 6) (KRAUS, G., 1963).

$$\frac{V_{ro}}{V_{rf}} = 1 - m\phi (1 - \phi) \quad \text{Equação 6}$$

onde:

- V_{ro} = fração em volume de borracha na rede inchada da composição vulcanizada sem carga

- V_{rf} = fração em volume de borracha na rede inchada da composição vulcanizada com carga
- m = parâmetro que determina a interação polímero-carga, obtido através da inclinação da reta
- ϕ = fração em volume de carga (ϕ = volume da carga/ volume da mistura)

Os valores de V_{ro} , V_{rf} , ϕ e $\phi / 1-\phi$ foram retirados do Anexo 2. A razão entre V_{ro} e V_{rf} é uma medida da interação entre o polímero e a carga (FURTADO, C. R. G., 1996). Através da Figura 23 pode-se perceber que há uma forte interação entre a borracha acrílica e o negro de fumo, pois os valores de V_{ro}/V_{rf} são inferiores a 1. As composições com mica apresentam comportamento diferente, já que os valores de V_{ro}/V_{rf} são maiores que 1, indicando pouca interação polímero-carga. Esses valores, entretanto, chegam a 1,13 no máximo (para a composição 100/40), o que pode sugerir alguma afinidade entre a mica e a borracha.

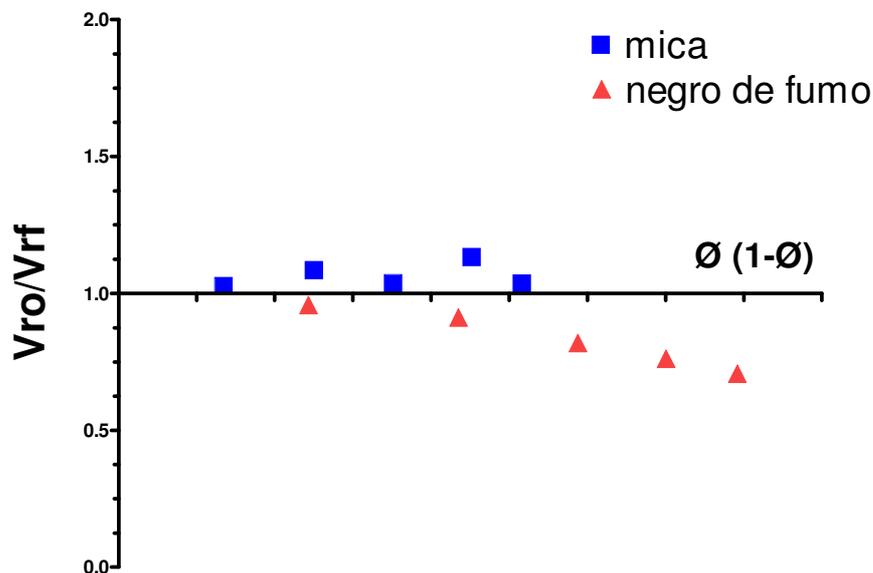


Figura 23 - Correlação entre os teores de carga e as frações em volume de borracha da rede inchada, segundo Kraus, para as composições de borracha acrílica com mica e negro de fumo

Nesta Dissertação também foi estudada a interação polímero-carga através da Equação de Cunnen-Russell (Equação 7) (CUNNEEN, J. I., RUSSELL, R. M., 1970).

$$\frac{V_{ro}}{V_{rf}} = a e^{-z} + b \quad \text{Equação 7}$$

onde:

- V_{ro} = fração em volume de borracha na rede inchada da composição vulcanizada sem carga
- V_{rf} = fração em volume de borracha na rede inchada da composição vulcanizada com carga
- a, b = constantes características de cada sistema, dependem da atividade da carga
- z = fração em peso da carga (z= peso da carga/peso da mistura)

Os valores de V_{ro} , V_{rf} , z e e^{-z} foram retirados do Anexo 3. Na Figura 24 são mostradas as curvas das composições ACM/mica e ACM/negro de fumo, de acordo com a Equação de Cunnen-Russel. Pode-se observar que as composições apresentam o mesmo comportamento que foi visto para a Equação de Kraus. A mica não apresenta forte interação com a borracha acrílica, já que o valor V_{ro}/V_{rf} é maior que 1. Entretanto, pode-se perceber, novamente, a grande interação borracha acrílica-negro de fumo ($V_{ro}/V_{rf} < 1$).

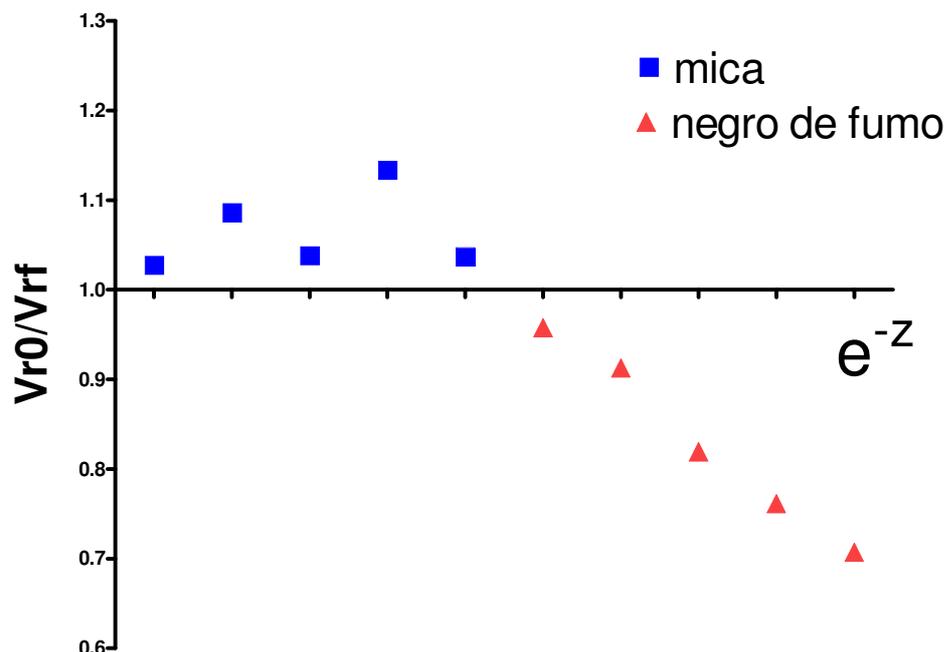


Figura 24 - Correlação entre os teores de carga e as frações em volume de borracha da rede inchada, segundo Cunneen-Russel, para as composições de borracha acrílica com mica e negro de fumo

5.4. ENVELHECIMENTO ACELERADO

As composições de borracha acrílica com mica e negro de fumo foram envelhecidas em estufa com circulação de ar durante 72 h, a 150°C para simular o envelhecimento natural que ocorre sob influência de calor, seguindo a ASTM D 573-81. As misturas envelhecidas foram avaliadas quanto à dureza, tração e alongamento na ruptura, e densidade de ligações cruzadas. Todos os resultados são comparados com as misturas originais.

Os valores para tração e alongamento na ruptura, antes e após o envelhecimento acelerado são mostrados nas Figura 25 e 26. Após o envelhecimento, as composições com mica e com negro de fumo apresentaram valores maiores de resistência à tração na ruptura.

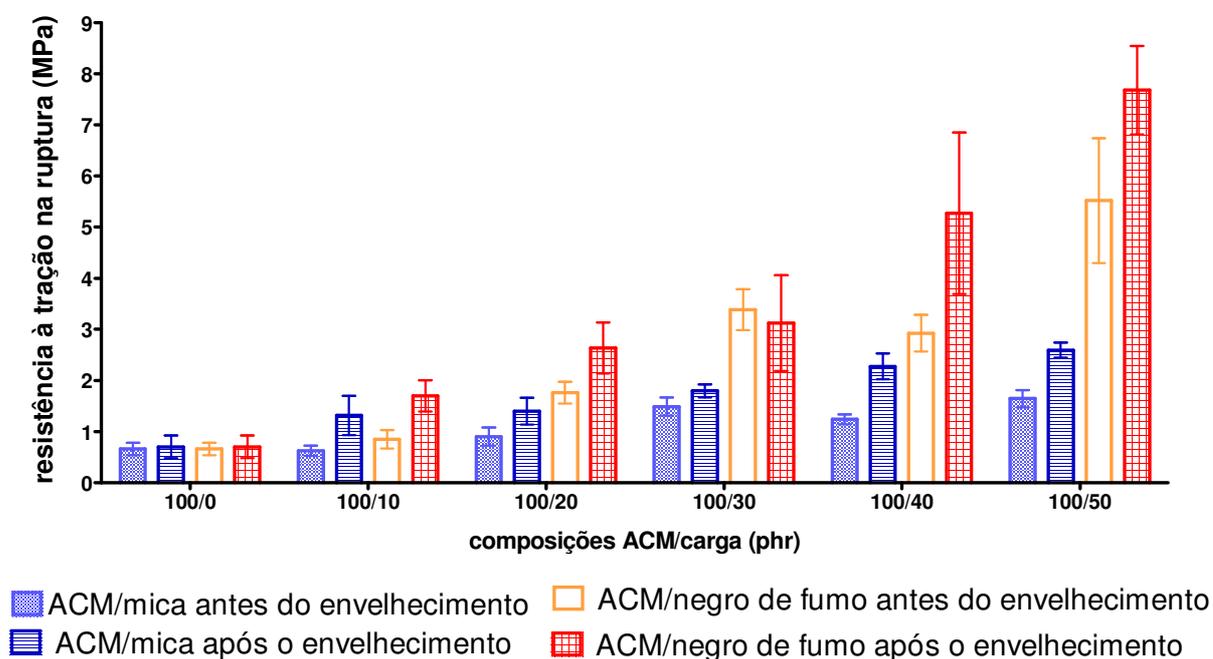


Figura 25 – Resistência à tração na ruptura de composições de borracha acrílica com mica e negro de fumo, antes e após o envelhecimento a 150°C por 72 h

Em geral, o alongamento das composições envelhecidas aumentou, e esse aumento foi mais pronunciado para as composições com mica, chegando até 300% de alongamento na composição com 50 phr.

O envelhecimento acelerado em composições elastoméricas pode estar relacionado à cisão molecular, resultando em cadeias menores, ou à formação de ligações cruzadas, tornando as cadeias fortemente ligadas (GARBARCZYK, M., 2002). Além deste fato, a borracha acrílica apresenta resistência a altas temperaturas e tem suas propriedades melhoradas quando submetida à pós-cura, ou seja, ao aquecimento em estufa após a etapa de cura na prensa. Desta forma, o envelhecimento acelerado pode ter atuado como pós-cura das composições, proporcionando melhor desempenho mecânico nas composições envelhecidas.

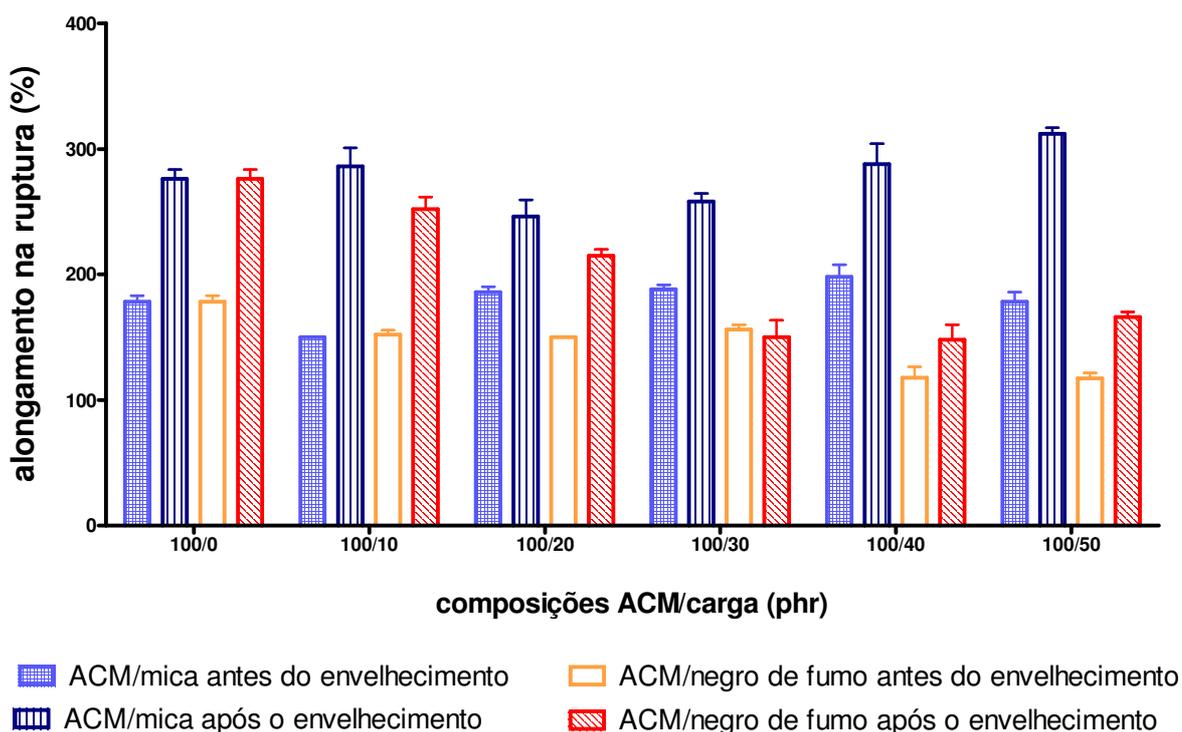


Figura 26 – Alongamento na ruptura de composições de borracha acrílica com mica e com negro de fumo, antes e após o envelhecimento a 150°C por 72 h

Os valores de dureza, módulo a 100% e densidade de ligações cruzadas das composições antes e após o envelhecimento estão ilustrados nas Figura 27, 28 e 29, respectivamente. No caso das composições submetidas a 150°C por 72 h, a dureza e o módulo diminuíram, em relação às composições antes do aquecimento. Estas propriedades são função da rigidez molecular e os resultados obtidos podem ser justificados pelo decréscimo da densidade de ligações cruzadas após o aquecimento. Estes resultados justificam também a melhoria nos valores para tração e alongamento na ruptura. Como é de conhecimento geral, há um valor ótimo de ligações cruzadas, responsável pelo desempenho mecânico das composições elastoméricas (CORAN, A. Y., 1992).

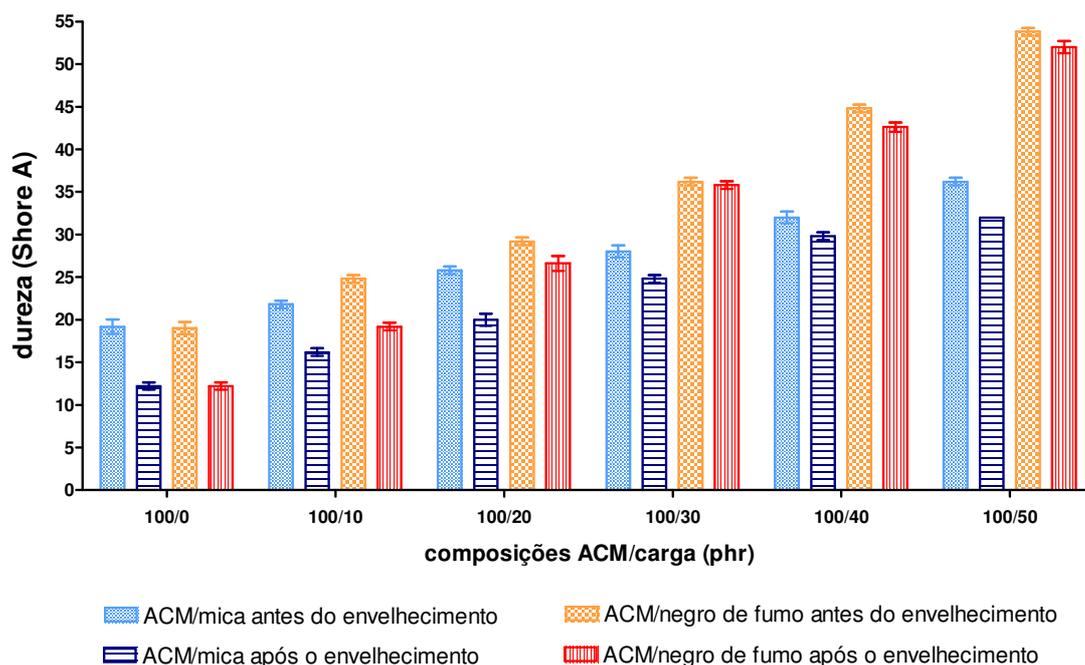


Figura 27 – Dureza das composições de borracha acrílica com mica e negro de fumo, antes e após o envelhecimento acelerado, a 150°C por 72 h

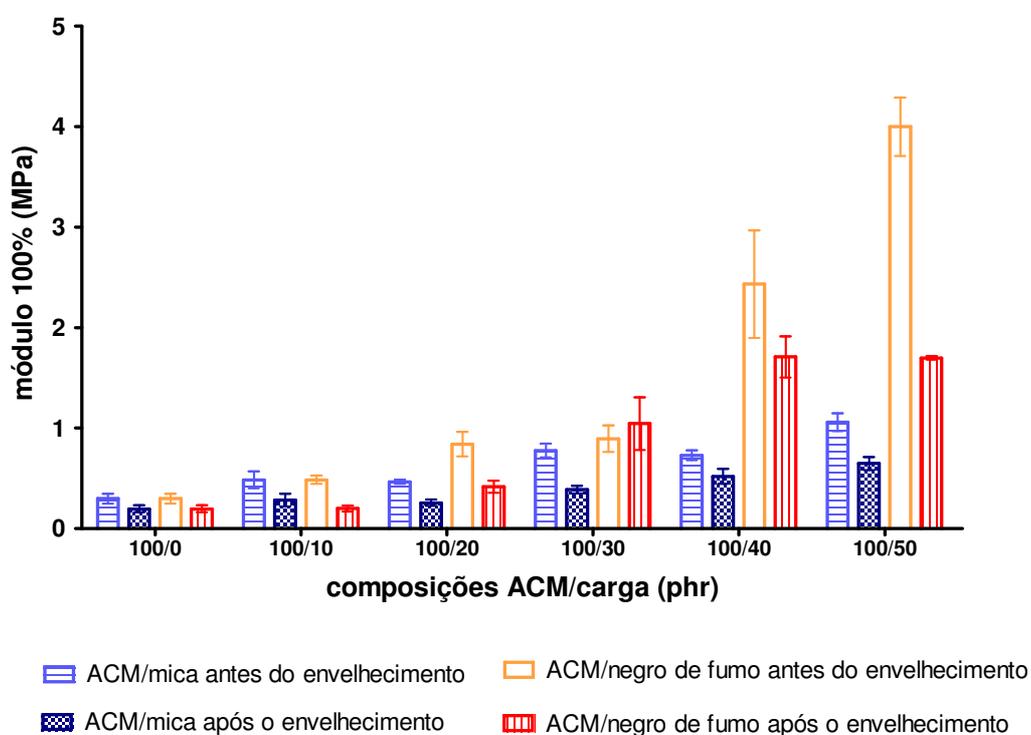


Figura 28 – Módulo 100% das composições de borracha acrílica com mica e negro de fumo, antes e após o envelhecimento acelerado, a 150°C por 72 h

A Figura 29 mostra os valores de densidade de ligações cruzadas (ν), antes e após o envelhecimento acelerado, para as composições de borracha acrílica com mica e negro de fumo. O envelhecimento acarretou na diminuição da densidade de ligações cruzadas de todas as composições estudadas.

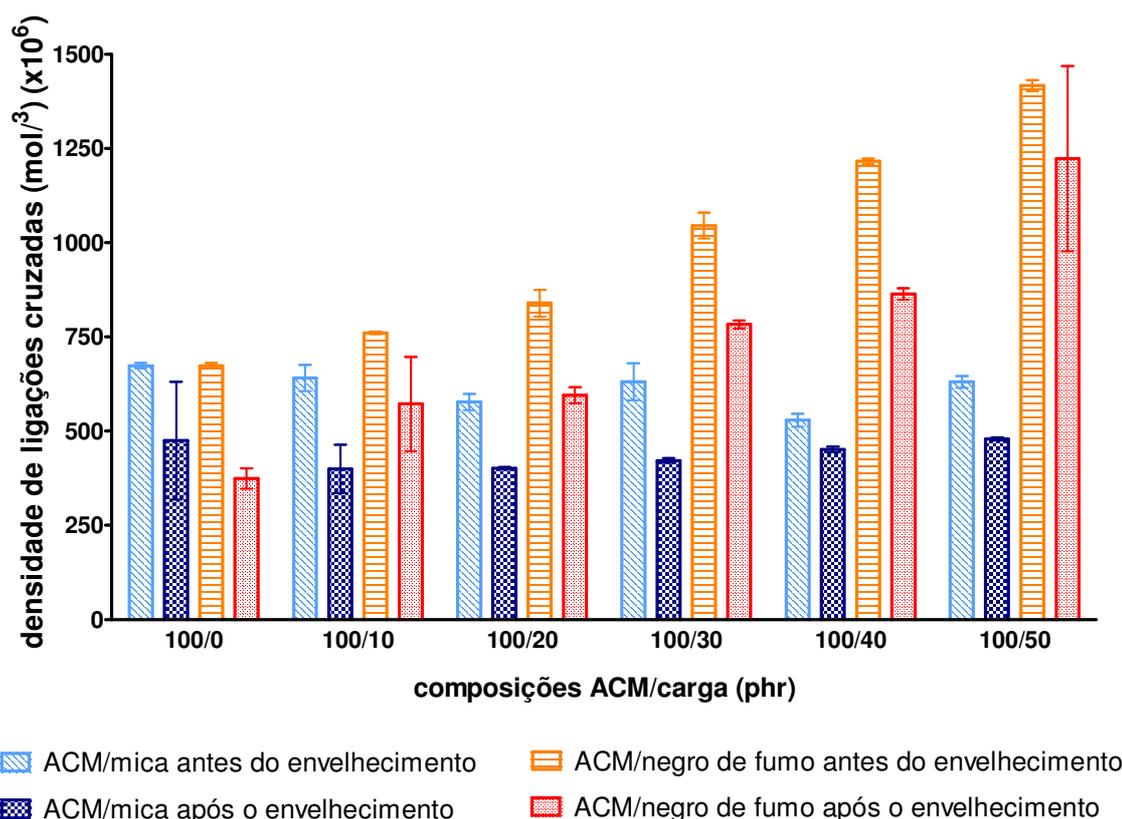


Figura 29 – Densidade de ligações cruzadas das composições de borracha acrílica com mica e negro de fumo, antes e após o envelhecimento acelerado, a 150°C por 72 h

5.5. ENVELHECIMENTO EM ÓLEO

O teste de envelhecimento em óleo é importante devido à aplicação da borracha acrílica em artefatos automotivos, que são continuamente expostos a óleos em altas temperaturas no interior do motor. Com o aumento do teor de carga há uma diminuição na variação de volume das amostras, indicando que ambas as cargas atuam reforçando a propriedade de resistência a óleos quentes da borracha acrílica (Figura 30).

O aumento do teor de mica confere diminuição da variação do volume até a composição 100/40. Após esta composição (50 phr de mica) observa-se um aumento na variação, ficando próximo ao valor da composição 100/30.

A contribuição das cargas neste teste foi similar, já que os valores de variação de volume das amostras foram próximos para os mesmos teores de carga, com exceção da composição 100/50.

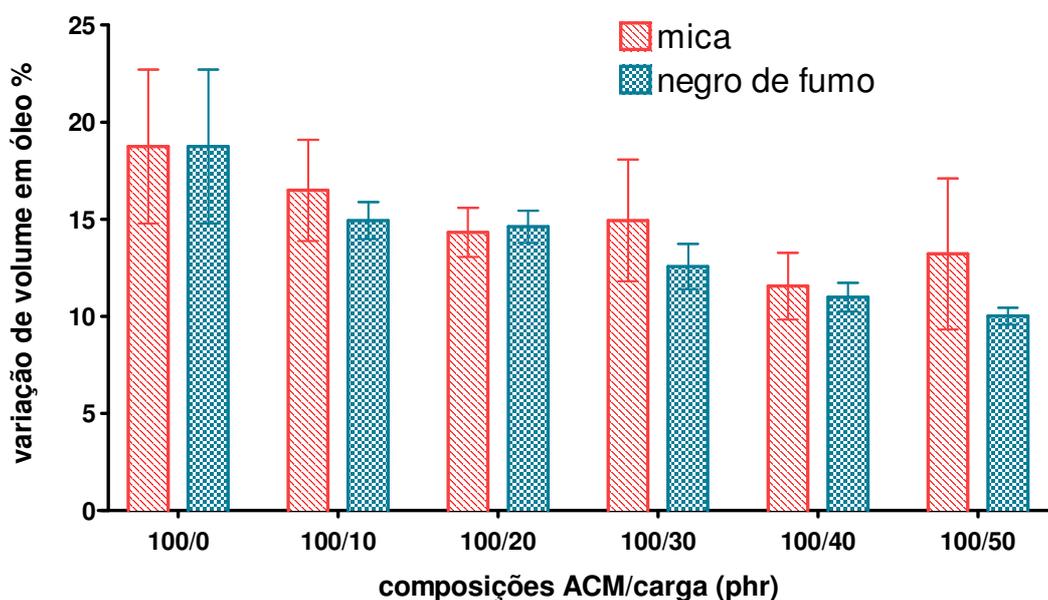


Figura 30 – Influência do teor de carga na variação de volume das composições com borracha acrílica e mica ou negro de fumo

5.6. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA)

As composições ACM/mica com teores de carga variando de 0 a 40 phr foram estudadas quanto à análise termogravimétrica. A análise termogravimétrica é um processo contínuo que determina a variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo a uma temperatura constante (LUCAS, E. F., 2001). Nesta Dissertação, a variação de massa foi determinada através de varredura de temperatura e a faixa estudada foi de 30° a 800°C. As curvas de decomposição térmica (TGA) e de derivada de decomposição térmica (DTG) são mostradas nas Figuras 31 e 32, respectivamente. É possível observar que a temperatura de

decomposição das amostras é cerca de 390°C, não sendo influenciada pela presença da mica.

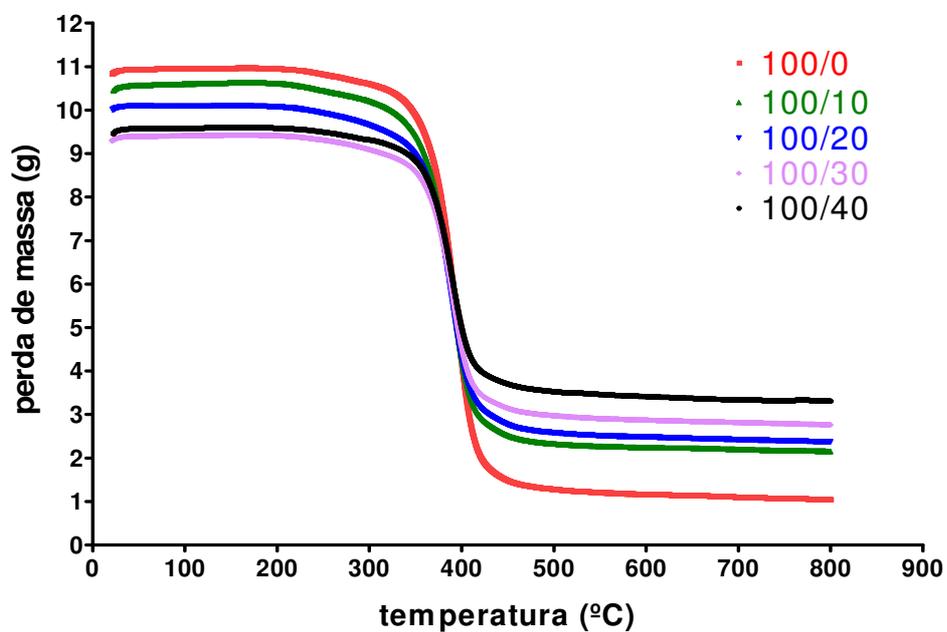
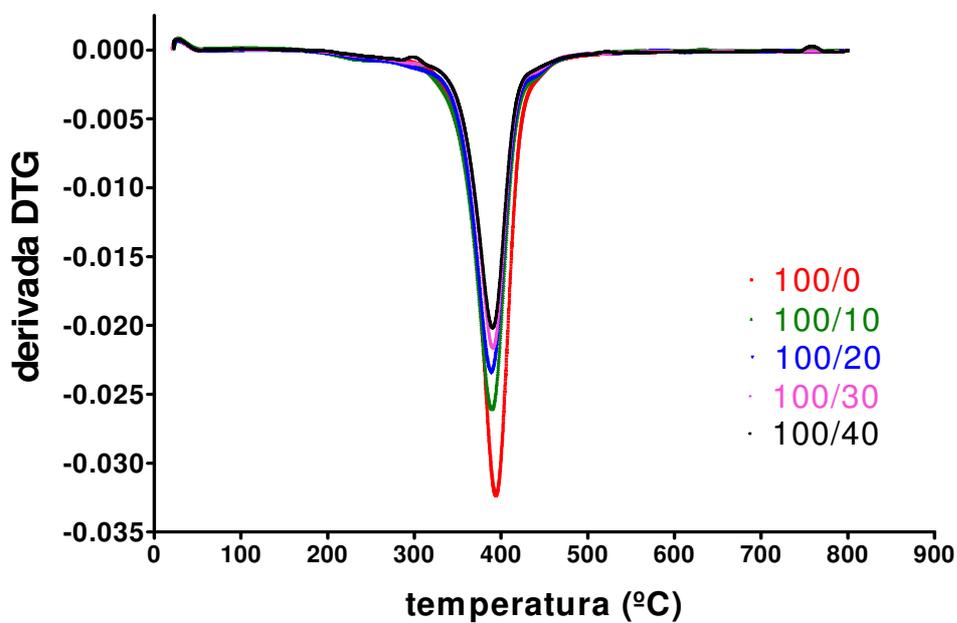


Figura 31 – Curvas de decomposição térmica (TGA) das composições ACM/mica



Figuras 32 – Curvas de derivada de decomposição térmica (DTG) das composições ACM/mica

As curvas de decomposição térmica e derivada de decomposição térmica obtidas para cada composição de borracha acrílica com mica (0 a 40phr) estão no Anexo 4.

A Tabela 13 mostra as temperaturas inicial (T_i), final (T_f) e de pico (T_{pico}), e a quantidade de resíduo gerado na decomposição térmica para cada amostra analisada. A quantidade de resíduo aumenta com o acréscimo de mica na formulação; isto porque a mica é uma carga mineral, não sendo degradada durante a análise termogravimétrica nessas condições.

Tabela 13 – Perda de massa das composições de borracha acrílica com mica

| Composições ACM/mica (phr) | T_i (°C) | T_f (°C) | T_{pico} (°C) | Resíduo (%) |
|-------------------------------|---------------|---------------|--------------------|----------------|
| 100/0 | 264,9 | 446,7 | 393,8 | 8,5 |
| 100/10 | 260,5 | 446,3 | 389,4 | 18,8 |
| 100/20 | 257,3 | 440,2 | 388,9 | 22,9 |
| 100/30 | 260,3 | 441,3 | 390,6 | 28,6 |
| 100/40 | 286,1 | 444,7 | 390,4 | 33,6 |

5.7. PROCESSABILIDADE

A processabilidade das composições de borracha acrílica com teores de mica variando entre 0 e 40 phr foi estudada no reômetro de torque HAAKE. A Figura 33 mostra as curvas de torque *versus* tempo e é possível observar que o torque foi estabilizado em 15 min (900 s) de processamento para todas as composições, sendo este o tempo escolhido para realizar o processamento.

Na Tabela 14 são mostrados os parâmetros de processamento: torque estabilizado, torque totalizado e as energias mecânica e específica das composições. Em relação à composição sem carga, a incorporação de mica aumenta o torque estabilizado, mas não há grande diferença deste parâmetro com o teor crescente de mica. A energia mostra o mesmo comportamento e, como descrito no item 4.3.9, a energia específica é calculada a partir dos valores do torque totalizado e da energia mecânica. Estes resultados permitem concluir que, embora

pequena, a mica tem alguma interação com a matriz de borracha na temperatura do experimento (40°C), o que pode justificar os resultados mecânicos obtidos.

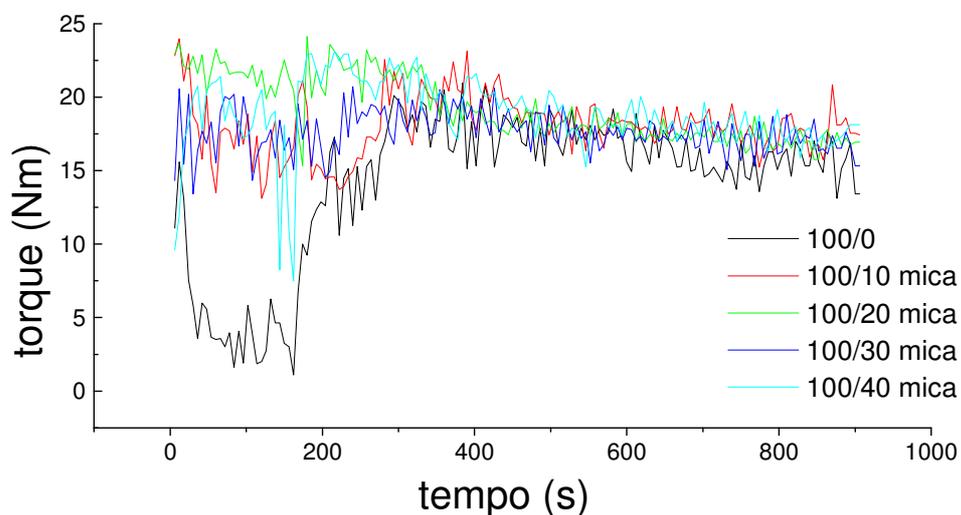


Figura 33 – Curvas de torque *versus* tempo das composições de borracha acrílica com mica (0 a 40phr)

Tabela 14 – Parâmetros de processamento das composições de borracha acrílica com mica

| Composições ACM/mica (phr) | Torque estabilizado TQ (J) | Torque estabilizado total TTQ (J x min) | Energia mecânica (KJ) | Energia específica (J/g) |
|----------------------------|----------------------------|---|-----------------------|--------------------------|
| 100/0 | 16,8 | 161,7 | 60,9 | 939,4 |
| 100/10 | 17,9 | 209,1 | 78,8 | 1151,5 |
| 100/20 | 17,4 | 228,0 | 85,9 | 1202,9 |
| 100/30 | 17,4 | 205,6 | 77,5 | 1041,5 |
| 100/40 | 18,3 | 219,8 | 82,8 | 1079,0 |

5.8. RPA (*Rubber Process Analyser*)

5.8.1. RPA de composições de borracha acrílica e mica

Foi realizado o estudo do comportamento viscoelástico das composições de borracha acrílica com mica através do RPA (Analisador do Processamento de Borracha). A $\tan \delta$ das composições ACM/mica em função da deformação é mostrada na Figura 34. Observa-se que há um aumento nos valores de $\tan \delta$ com o aumento da deformação e com o aumento do teor de mica. Entretanto, estes valores tendem a estabilizar a altas deformações. Com base nestes resultados, nesta Dissertação os testes com RPA em função da frequência foram feitos a baixa deformação, 0,5° (7%) para a análise dos materiais no regime linear.

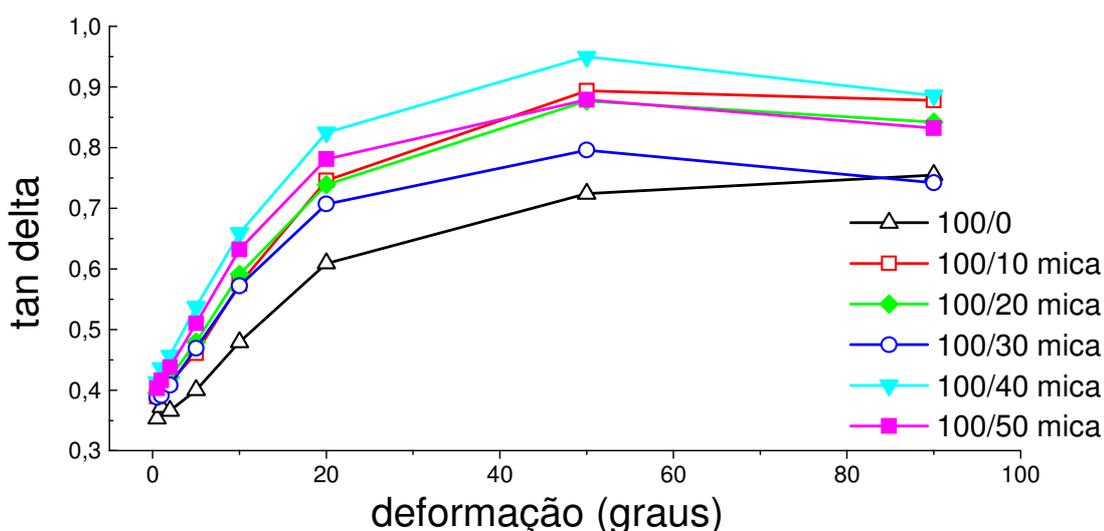


Figura 34 - Influência da deformação e do teor de mica na $\tan \delta$ das composições de borracha acrílica a 100°C e frequência 6 cpm

A Figura 35 mostra o módulo elástico (G') das composições de borracha acrílica com mica, em função da deformação aplicada às amostras. Observa-se que o módulo elástico apresenta maior queda com a incorporação de quantidades crescentes de mica, cujos resultados podem ser estudados sob a teoria do Efeito Payne. A razão entre o módulo elástico a 5% de deformação (G'_{5}) e a 0,5% de deformação ($G'_{0,5}$) é uma medida quantitativa do Efeito Payne. Esta razão tem sido

usada para avaliar a aglomeração de carga em polímeros e é mostrada na Equação 8 (PAYNE, A. R., 1962).

$$G'_{5/0,5} = \frac{G'_{5}}{G'_{0,5}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Quanto menor a razão, maior é o Efeito Payne, ou seja, há maior quebra das interações carga-carga e polímero-carga com a aplicação de deformação ao produto.

Na Tabela 15 são mostrados os valores obtidos para as composições contendo mica. É possível observar que a razão $G'_{5}/G'_{0,5}$ diminui com a adição desta carga, indicando que o Efeito Payne é maior e, portanto, há maior quebra dos aglomerados.

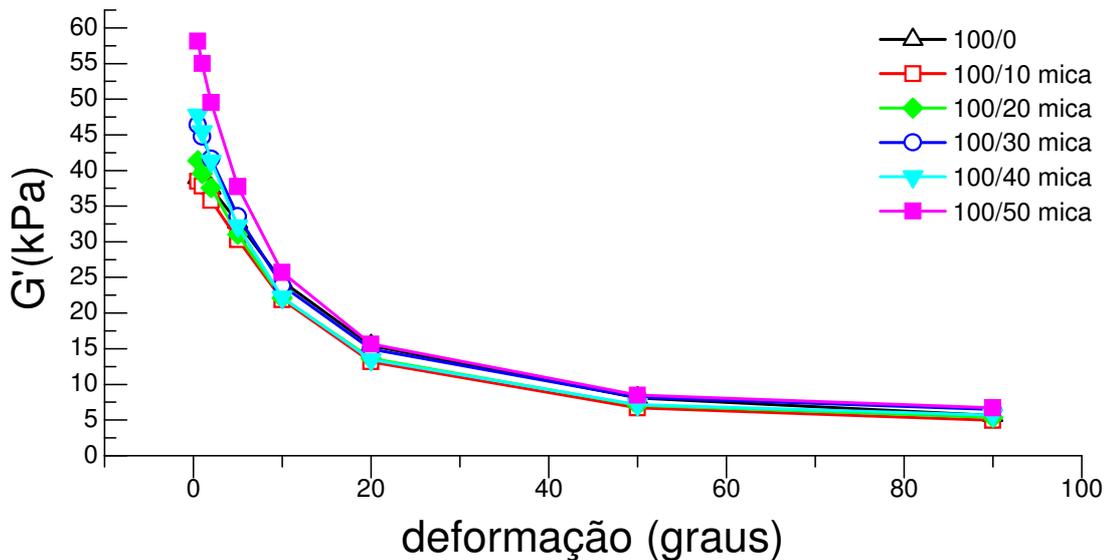


Figura 35 - Influência da deformação e do teor de mica no módulo elástico (G') das composições de borracha acrílica a 100°C e frequência 6 cpm

Tabela 15 – Efeito Payne das composições de borracha acrílica com mica

| Composições ACM/mica (phr) | G'5/0,5 |
|----------------------------|---------|
| 100/0 | 83,87 |
| 100/10 | 78,74 |
| 100/20 | 74,99 |
| 100/30 | 72,34 |
| 100/40 | 67,48 |
| 100/50 | 64,91 |

Na Figuras 36, pode-se verificar a influência da frequência e do teor de mica no módulo elástico (G') das composições. Os resultados mostram um aumento no módulo elástico em função da frequência, e este aumento é influenciado pelo teor de mica na composição. Estes resultados estão de acordo com a teoria de viscoelasticidade, que afirma que quantidades maiores de carga modificam as propriedades elásticas do composto (LEBLANC, J. L., 1996).

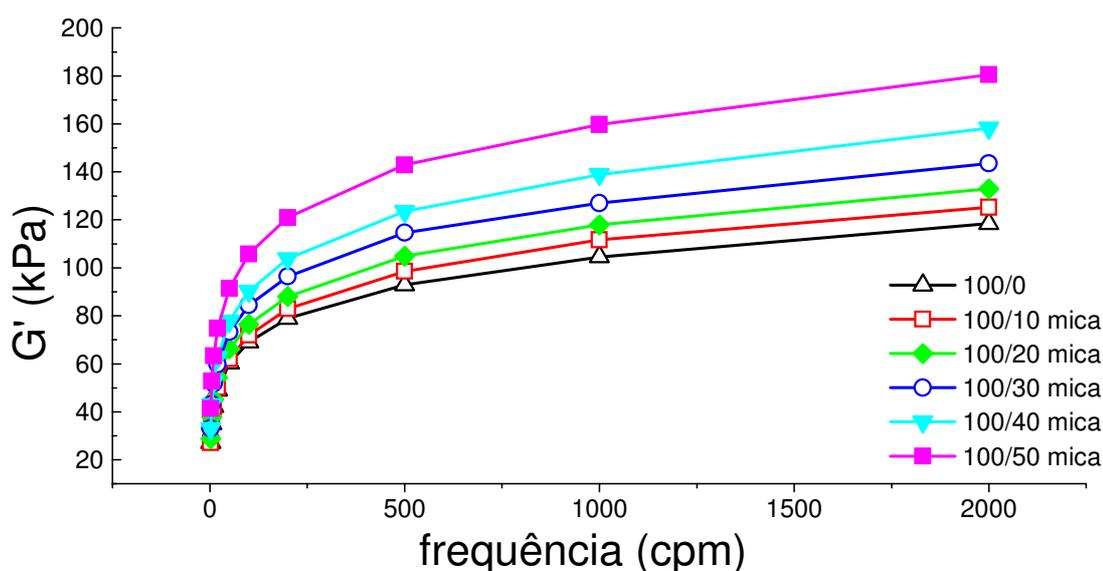


Figura 36 – Influência da frequência e do teor de mica no módulo elástico (G') das composições de borracha acrílica a 100°C e 0,5° (7%) de deformação

Na Figura 37(a) pode ser vista a influência da variação de frequência e teor de carga na viscosidade dinâmica (n^*) das composições de borracha acrílica contendo mica. A Figura 37(b) mostra o detalhe da Figura 37(a) a baixas frequências. A composição que apresenta maior viscosidade a baixas deformações é a composição com 50 phr de mica, indicando que a carga dificulta o processamento. A viscosidade dinâmica diminui para todas as composições, porém a queda da composição com 50 phr de carga (100/50) é mais pronunciada.

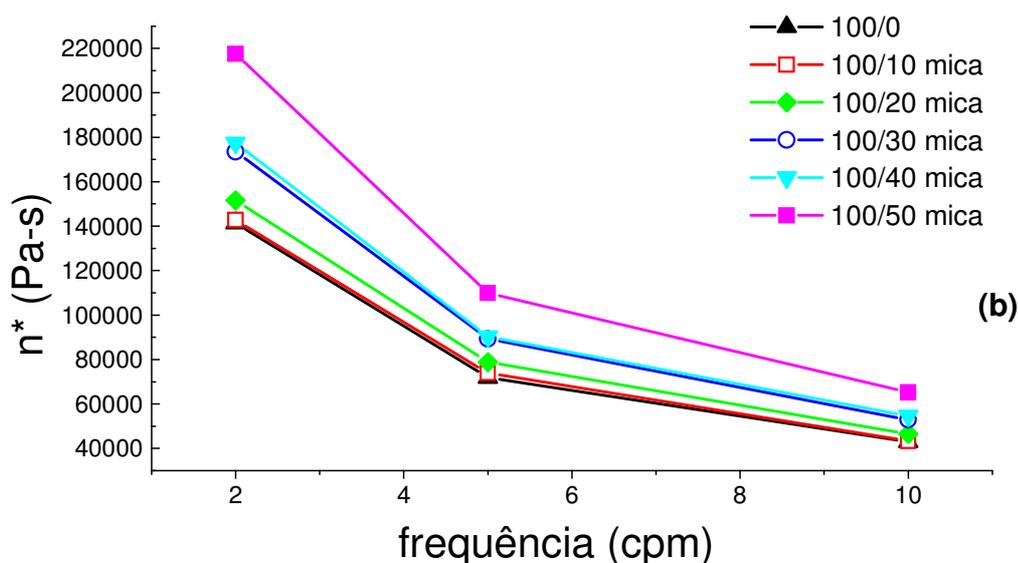
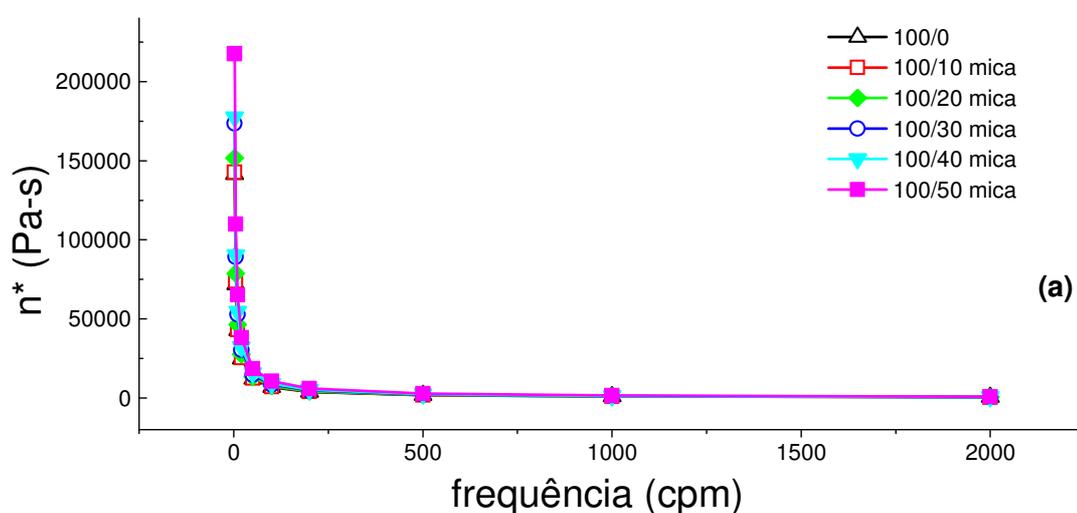


Figura 37– Influência da frequência e do teor de mica na viscosidade dinâmica (n^*) das composições de borracha acrílica a 100°C e 0,5° de deformação (a); detalhe do gráfico para baixas frequências (b)

5.8.2. RPA de composições de borracha acrílica e negro de fumo

O mesmo tipo de estudo com RPA foi realizado para as composições com negro de fumo. As composições de borracha acrílica com negro de fumo foram avaliadas quanto ao tan delta em função da deformação. O aumento da deformação e do teor de negro de fumo gera um aumento nos valores de tan delta, como pode ser visto na Figura 38. Observa-se que com altas deformações (superiores a 50°), há um aumento considerável na tan delta e as propriedades tendem a diminuir.

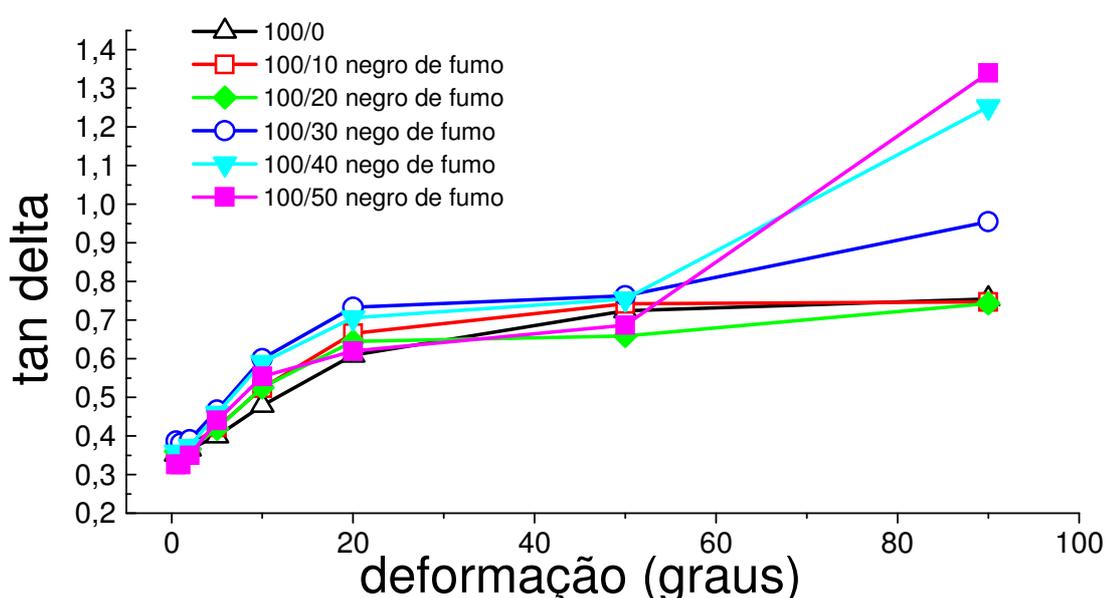


Figura 38 - Influência da deformação e do teor de negro de fumo na tan delta das composições de borracha acrílica a 100°C e frequência 6 cpm

O módulo elástico (G') das composições de borracha acrílica com negro de fumo, em função da deformação, diminui com o teor de negro de fumo, seguindo a mesma tendência da mica (Figura 39). Da mesma forma, pode-se estudar o Efeito Payne dessas composições, através da razão de G' a 5% e a 0,5% de deformação, mostrados na Tabela 16. A razão $G'_{5}/G'_{0,5}$ diminui com a incorporação do negro de fumo e, comparando as composições com mica e negro de fumo, observou-se que a razão decresce mais para ACM/negro de fumo. Portanto, o efeito Payne é maior para essas composições, indicando maior quebra de aglomerados quando se incorpora esta carga, comparando com a mica.

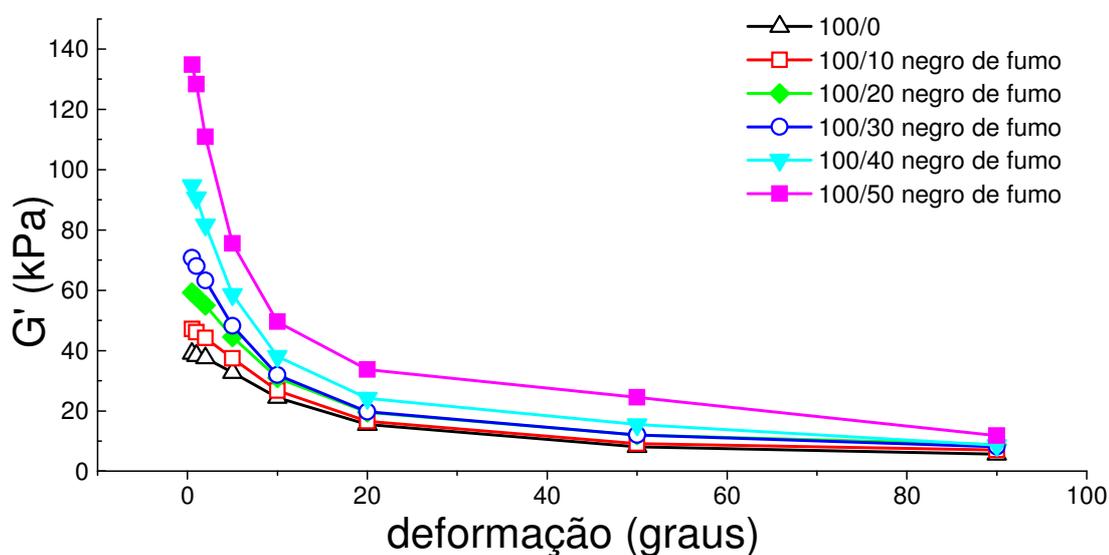


Figura 39 - Influência da deformação e do teor de negro de fumo no módulo elástico (G') das composições de borracha acrílica a 100°C e frequência 6 cpm

Tabela 16 – Efeito Payne das composições de borracha acrílica com negro de fumo

| Composições ACM/negro de fumo (phr) | $G'_{5/0,5}$ |
|-------------------------------------|--------------|
| 100/0 | 83,87 |
| 100/10 | 79,24 |
| 100/20 | 75,14 |
| 100/30 | 68,21 |
| 100/40 | 61,9 |
| 100/50 | 56,03 |

O módulo elástico (G') em função da frequência apresentou aumento com o teor de negro de fumo nas composições; e os valores de G' das composições ACM/negro de fumo são superiores aos valores de G' de ACM/mica (Figura 40).

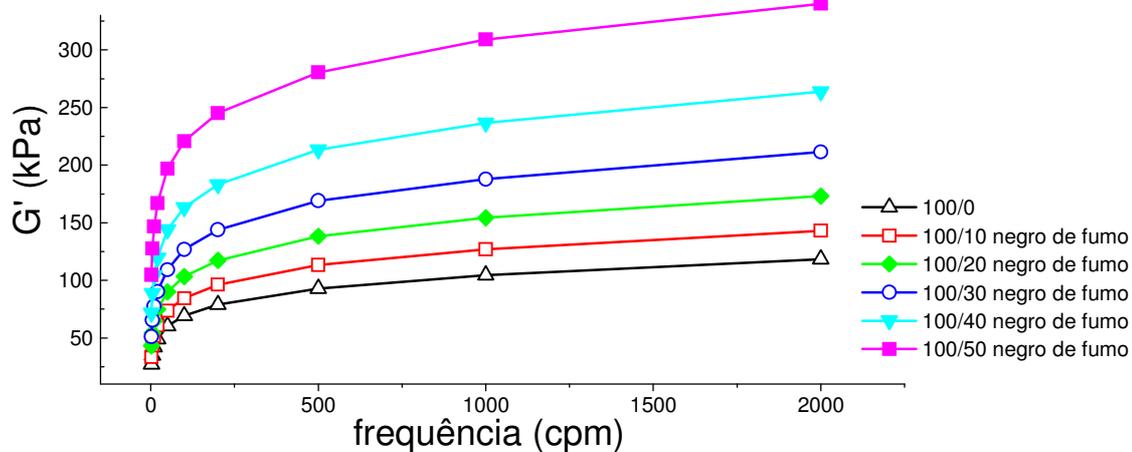


Figura 40 – Influência da frequência e do teor de negro de fumo no módulo elástico (G') das composições de borracha acrílica a 100°C e $0,5^{\circ}$ de deformação

A influência da variação de freqüência e teor de carga na viscosidade dinâmica (n^*) das composições de borracha acrílica contendo negro de fumo pode ser vista na Figura 41(a) e (b). A maior viscosidade é obtida para a composição contendo maior teor de negro de fumo e os valores tendem a diminuir com a influência da freqüência.

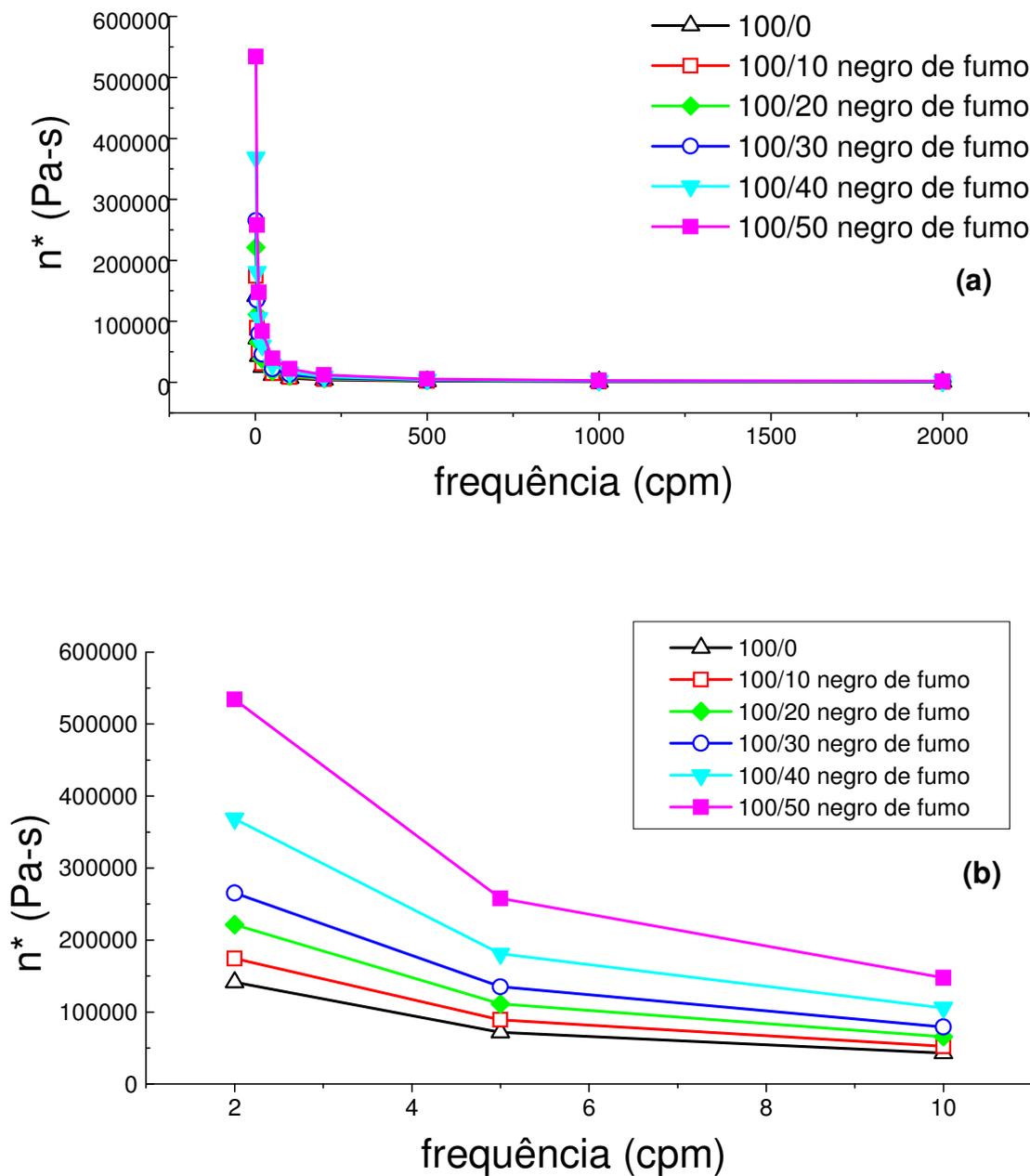


Figura 41 – Influência da frequência e do teor de negro de fumo na viscosidade dinâmica (n^*) das composições de borracha acrílica a 100°C e 0,5° de deformação (a); detalhe do gráfico para baixas frequências (b)

5.9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O estudo das características macroscópicas e microscópicas das superfícies de fratura dos materiais é denominado fratógrafia. Esse estudo visa obter informações sobre o comportamento mecânico e mecanismos de fratura que ocasionam a falha dos materiais. A observação microscópica das superfícies de fratura pode fornecer indicações sobre a distribuição dos componentes em misturas poliméricas (SUAREZ, J. C. M, 1999).

5.9.1 – Microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova de tração

Na Figura 42 são apresentadas as micrografias das superfícies de fratura das composições de borracha acrílica sem carga e contendo mica como carga, após o ensaio de tração. É possível verificar a presença de vazios na matriz elastomérica, mesmo na composição sem carga. Nas composições com mica, esta carga mineral é facilmente identificada, pela dispersão e distribuição relacionadas com o teor incorporado. Apesar das micrografias mostrarem pouca adesão desta carga com a borracha acrílica, seu teor está contribuindo para o aumento da resistência à tração, corroborando também os resultados de energia de ruptura (item 5.2).

As micrografias de borracha acrílica com negro de fumo são mostradas na Figura 43. Observa-se que a matriz de borracha acrílica apresenta aspecto menos rugoso, sugerindo que o negro de fumo está melhor incorporado com a matriz de borracha. Esta afirmativa respalda os resultados maiores de resistência à tração com teores crescentes de carga. Como a compatibilidade carga-matriz é maior com o negro, as composições com esta carga apresentaram valores superiores ao da mica.

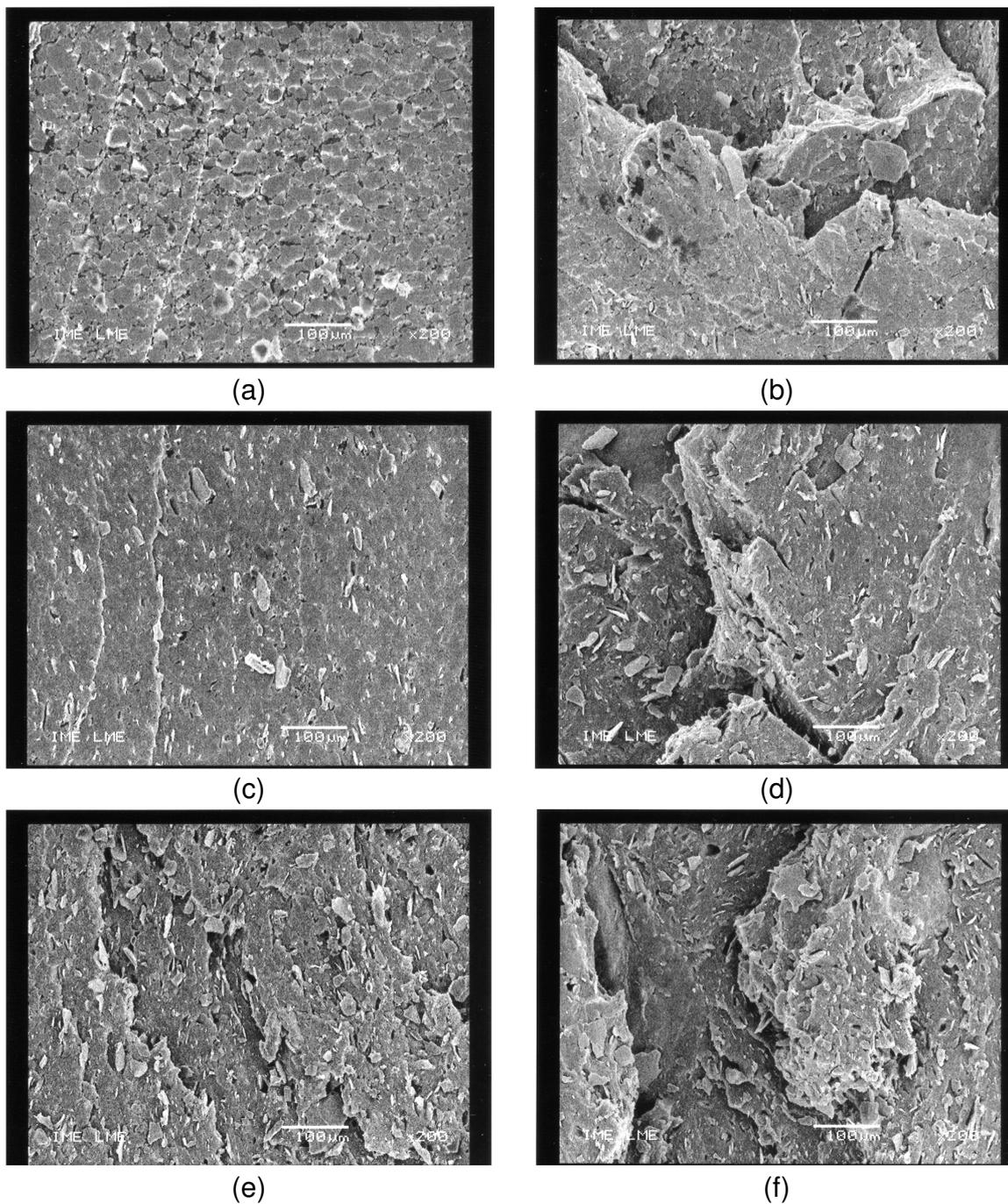


Figura 42 – Micrografias por SEM das superfícies de fratura de tração (aumento 200x) da composição de borracha acrílica sem carga (a), com 10 phr de mica (b), com 20 phr de mica (c), com 30 phr de mica (d), com 40 phr de mica (e) e com 50 phr de mica (f)

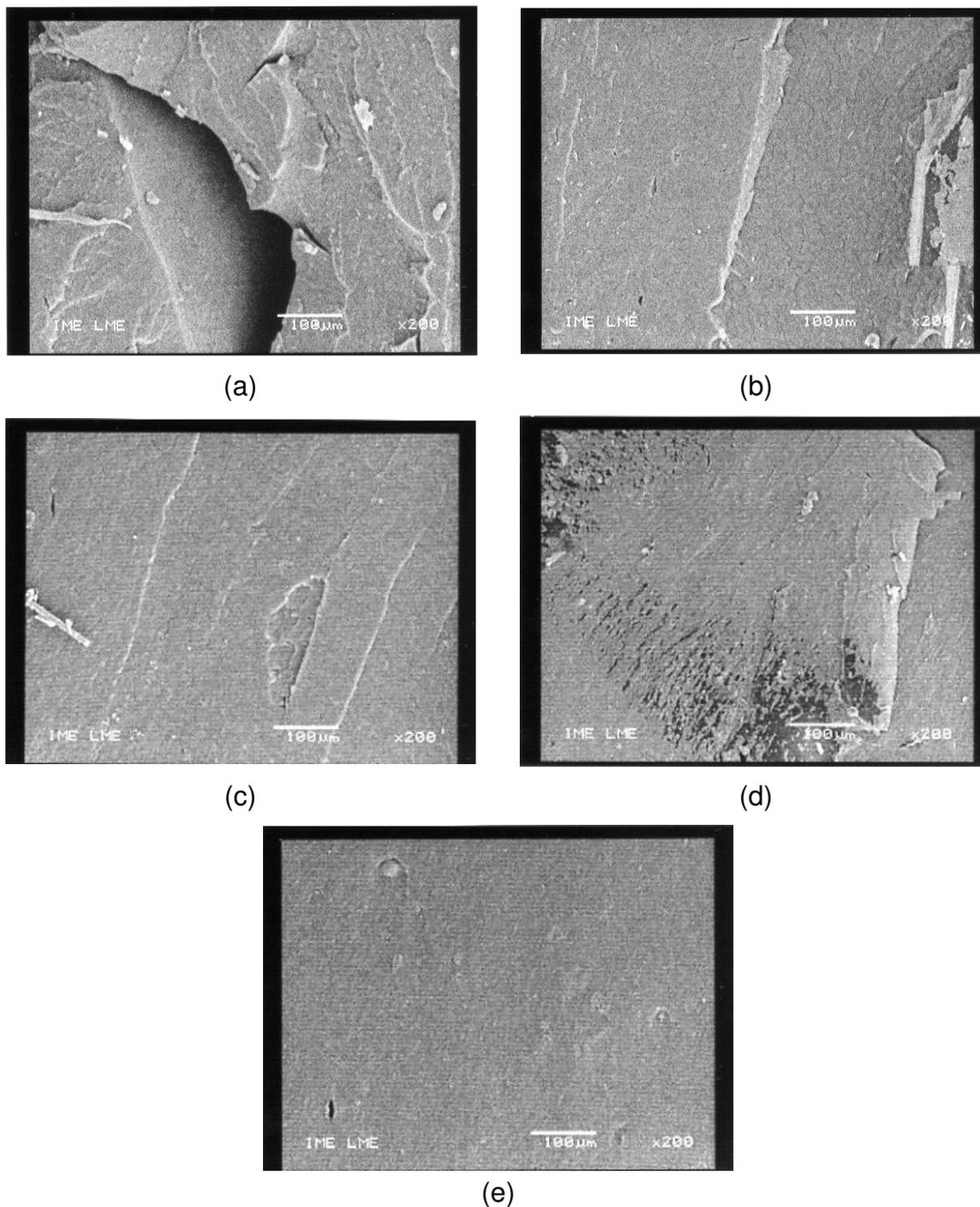


Figura 43 – Micrografias por SEM das superfícies de fratura de tração (aumento 200x) da composição de borracha acrílica com 10 phr de negro de fumo (a), com 20 phr de negro de fumo (b), com 30 phr de negro de fumo (c), com 40 phr de negro de fumo (d) e com 50 phr de negro de fumo (e)

5.9.2 - Microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova criofraturados

Estas análises foram realizadas com o objetivo de se observar as superfícies de fratura sem deformação mecânica imposta. A Figura 44 mostra as micrografias para as composições com mica e a Figura 45, com negro de fumo. As observações tecidas anteriormente para as diferentes composições pós- tração identificam melhor a diferença entre as cargas e seus resultados.

Nas amostras criofraturadas observam-se superfícies de fratura em camadas menos definidas, dificultando uma análise mais detalhada dos comportamentos observados. Comparando os dois tipos de fratura, no caso da goma pura, observa-se que a quantidade de vazios é maior para a amostra tracionada, indicando menor retorno elástico pós tração.

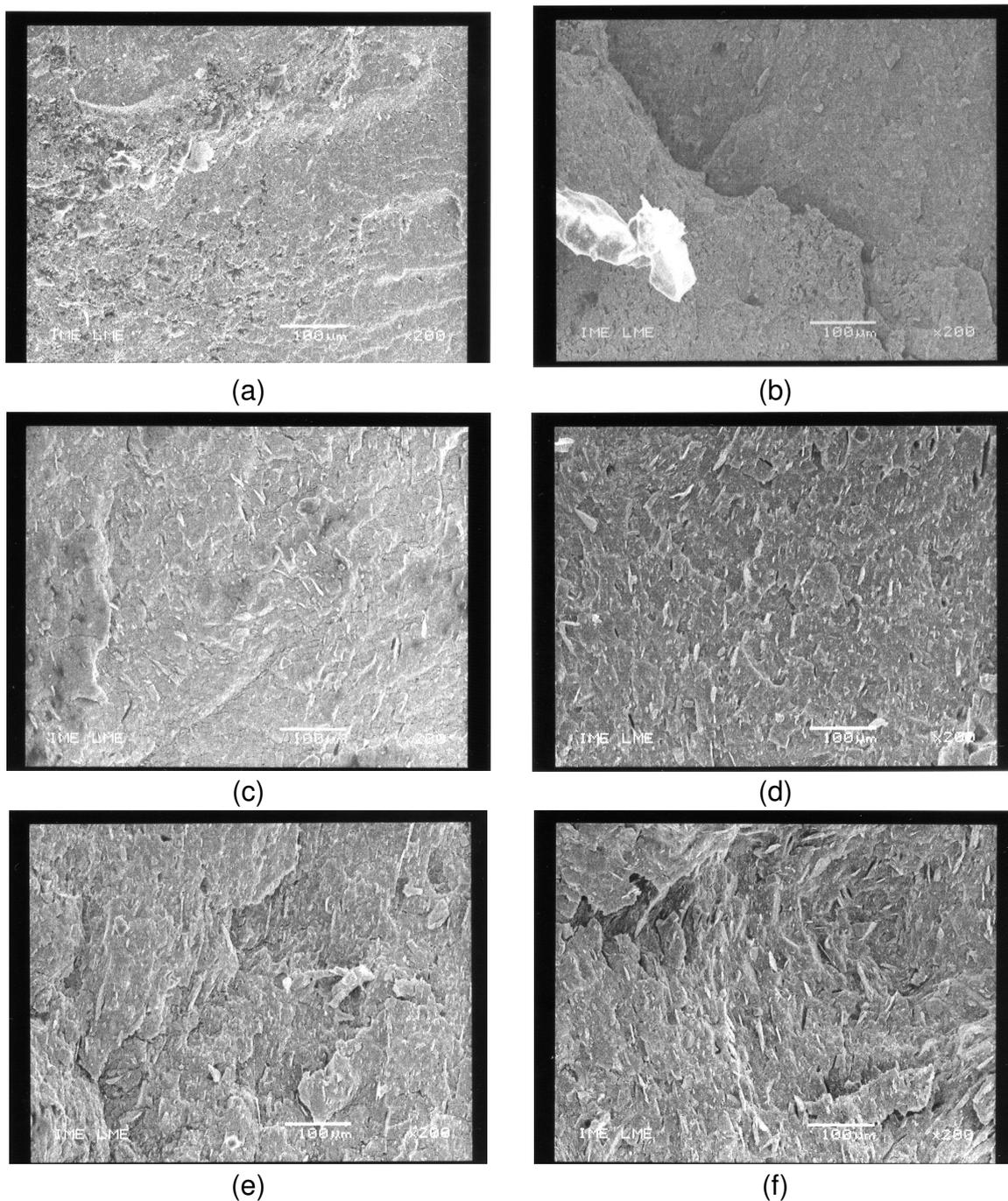


Figura 44 – Micrografias por SEM das superfícies de fratura criofaturadas (aumento 200x) da composição de borracha acrílica sem carga (a), com 10 phr de mica (b), com 20 phr de mica (c), com 30 phr de mica (d), com 40 phr de mica (e) e com 50 phr de mica (f)

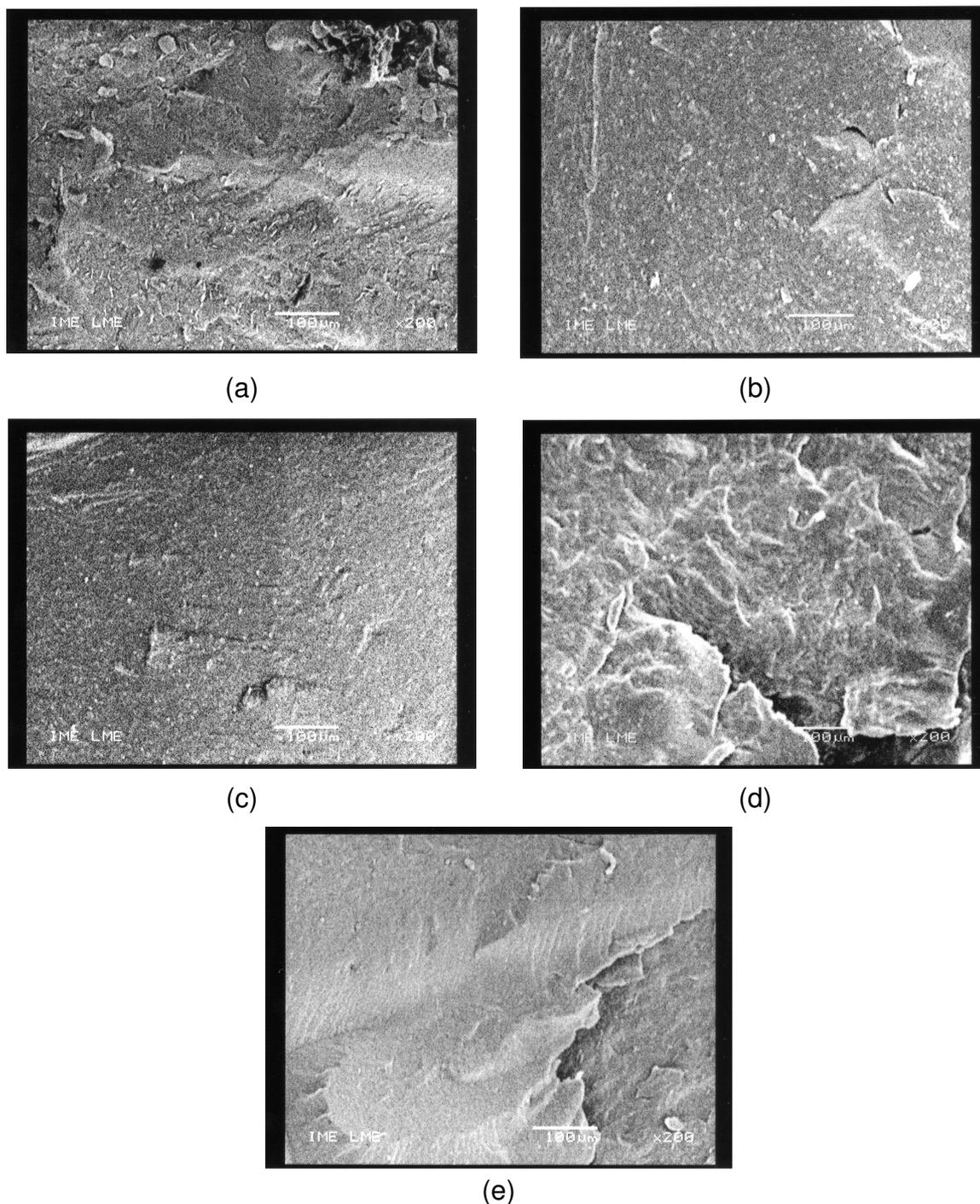


Figura 45 – Micrografias por SEM das superfícies de fratura criofaturadas (aumento 200x) da composição de borracha acrílica com 10 phr de negro de fumo (a), com 20 phr de negro de fumo (b), com 30 phr de negro de fumo (c), com 40 phr de negro de fumo (d) e com 50 phr de negro de fumo (e)

6. CONCLUSÕES

- Em comparação ao negro de fumo, a mica pode ser caracterizada como uma carga semi-reforçadora para a borracha acrílica, pois conferiu aumento significativo nas propriedades de resistência á tração e ao rasgamento em relação à composição sem carga, bem como no torque máximo e no módulo a 100% de deformação. Os resultados destas propriedades foram crescente até 50 phr de mica, teor máximo usado nesta Dissertação.

- Os estudos de processabilidade realizados no reômetro de torque durante a composição e no analisador de processamento de borracha (RPA) nas composições obtidas (antes da cura) mostraram que a mica tem alguma interação com a matriz de borracha, o que pode justificar os resultados mecânicos obtidos, pois a incorporação de carga aumenta a viscosidade da mistura, dificultando o processamento. As composições com negro de fumo analisadas apresentaram os maiores valores de viscosidade.

- Estudos realizados com base no Efeito Payne permitiram quantificar a interação ACM/negro de fumo e ACM/mica, corroborando a caracterização de negro de fumo como carga reforçadora e indicando a classificação de semi-reforçadora para a mica.

- O envelhecimento acelerado funcionou como pós-cura das composições, pois acarretou em um aumento dos valores de resistência à tração e alongamento na ruptura.

- A resistência a óleos quentes da borracha acrílica foi aumentada com a incorporação de mica. O negro de fumo apresentou resultado similar.

- A observação da morfologia comprova a melhor incorporação do negro de fumo à matriz elastomérica do que a mica e isto, aliado aos resultados mecânicos leva a conclusão de que há melhor compatibilidade da borracha acrílica com o negro de fumo do que com a mica.

7. SUGESTÕES

- Estudar a influência da mica, em teores acima de 50 phr, nas propriedades analisadas nesta Dissertação e também quanto às propriedades elétricas.
- Realizar o tratamento na mica a fim de aumentar a interação borracha-carga.
- Determinar a influência de outras cargas em elastômeros acrílicos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCÂNTARA, A. F., NUNES, R. C. R., VISCONTE, L. L. Y. **Mistura Br/SBR: Propriedades mecânicas em função do modo de preparo**. *Polímeros - Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v. 14, n. 4, p. 279-282, 2004.

ANDRADE, B. F., *Preparo e avaliação de composições de elastômeros acrílicos*, 2006. Dissertação de Mestrado – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Orientador: Bluma Guenther Soares.

BATISTA, C. M., **Sumário Mineral 2005. Mica (muscovita)**. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em: 1 maio 2006.

BAILEY, S. W., *Reviews in Mineralogy*. Volume 13. 1984. Michigan: Bookcrafters Inc.

BANDYOPADHYAY, A.; DESARKAR, M.; BHOWMICK, A. K. Synthesis and characterization of acrylic rubber/silica hybrid composites prepared by sol-gel technique. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 2579 - 2589. 2004a

BANDYOPADHYAY, A.; DESARKAR, M.; BHOWMICK, A. K. Polymer-filler interactions in sol-gel derived polymer/silica hybrid nanocomposites. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 43, p. 2399 - 2412. 2004b

BANDYOPADHYAY, A.; DESARKAR, M.; BHOWMICK, A. K. Effect of reaction parameters on the structure and properties of acrylic rubber/silica hybrid nanocomposites prepared by sol-gel technique. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 95, p. 1418 - 1429. 2005a

BANDYOPADHYAY, A.; DESARKAR, M.; BHOWMICK, A. K.; Paper 43, Technical Meeting, Rubber Division, 14th-17th, oct 2003. *Apud* BANDYOPADHYAY, A.; DESARKAR, M.; BHOWMICK, A. K. Effect of reaction parameters on the structure and properties of acrylic rubber/silica hybrid nanocomposites prepared by sol-gel technique. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 95, p. 1418 - 1429. 2005b

BHOWMICK, A. K.; MANGARAJ, D. Vulcanization and curing techniques. In: BHOWMICK, A. K.; HALL, M. M.; BENAREY, H A. **Rubber Products Manufacturing Technology**. New York: Marcel Dekker Inc., 1994. p. 315 - 333

BHOWMICK, A. K.; HALL, M. M.; BENAREY, H A. **Rubber Products Manufacturing Technology**. New York: Marcel Dekker Inc., 1994.

NEGRO DE FUMO. In: *BORRACHA ATUAL*, Ano VII, n. 45. mar/abr 2003. Editora Borracha Atual Ltda. p. 6 – 16.

BLEYIE, P.L., Polyacrylic rubbers. In: BLOW, C.M., HEPBURN, C. **Rubber Technology and Manufacture**, Second Edition, 1982. p. 136-139.

BRYDSON, J.A. "Acrylic and other rubbers with ester side chains". In: "Rubbery materials and their compounds", Elsevier Applied Science, 1988, cap. 11, p.221-237.

CARONE, E.; KOPCAK, U.; GONÇALVES, M. C.; NUNES, S. P. "In situ compatibilization of polyamide 6/ natural rubber blends with maleic anhydride. **Polymer**, v. 41, n. 15, p. 5929 - 5935. 2000.

CASTRO, D. F., MARTINS, A. F., SUAREZ, J. C. M., NUNES, R. C. R., Influence of additives incorporation sequence on NR/BR blend properties. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**. v. 56. n.1. p. 49 – 54. 2003.

CHOWDHURY, S. R.; DAS, C. K. Studies on blends of ethylene vinyl acetate and polyacrylic rubber with reference to their shrinkability, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 2088 - 2095. 2000.

CORAN, A. Y., DONNET, A. B., The dispersion of carbon black in rubber. Part III. The effect of dispersion quality on the dynamic mechanical properties of filled natural rubber. **Rubber Chemistry Technology**, v. 65. n. 5. novembro- dezembro 1992. p. 1016 – 1041.

CUNNEEN, J. I, RUSSELL, R. M. Occurrence and prevention of changes in the chemical structure of natural rubber tire tread vulcanizates durins service. **Rubber Chemistry Technology**. v. 43. p. 1215 – 1224. 1970.

DATTA, S. Special-purpose elastomers. In: RODGERS, Brendan. **Rubber Compounding. Chemistry and Applications**, 2004. Taylor& Francis.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. An introduction to the rock forming minerals. 2^o Edition. 1992. London: Great Britain. p. 1 – 99.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral, Anuário Mineral Brasileiro 2005. Disponível em: <http://dnpm.gov.br>. Acesso em: 14 maio 2006.

ESCÓCIO, V. A. *et al.* Influência da mica nas propriedades de composições de borracha natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. XIII, n. 2, p. 130 – 134, abr/jun. 2003.

FLORY, P. J., Principles of Polymer Chemistry. 1953. New York: Cornell University Press.

FRISSEL, W. J. **Fillers**. In: MARK, H. F.; GAYLORD, N. G.; BIKALES, N. M. **Acrylic elastomers**. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. Plastics, resins, rubbers, fibbers. New York: Interscience Publishers, 1964. p. 740 – 763.

FURTADO, C. R. G., Substituição parcial de negro de fumo e sílica por mica em composições elastoméricas de SBR, 1996. 280p. Tese de Doutorado – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Orientador: Regina Célia Reis Nunes.

GIANNETTI, E., MAZZOCCHI, R., FIORE, L., CRESPI, E. Rubber Chemistry Technollogy. 1983, 56, 21. *Apud* DEMARCO, R. D., FLECKSTEINER, R. J., **Acrylic Rubber**. Zeon Chemicals Incorporated. Disponível em: <http://polymersdatabase.com/polymer>. Acesso em: 25 nov 2006.

HANCOCK, M.; ROTHON, R. N., “Principal types of particulate fillers”. In: Particulate-filled polymer composites, 1995, cap 2, p. 47 – 87.

HANSEN, R. H., MARTIN, W. M. Trans. Inst. Rubb. Ind. 1963, 39, 301. *Apud* DAS, C. K. **Acrylic Elastomer Curing**. Disponível em: <http://polymersdatabase.com/polymer>. Acesso em: 25 nov 2006.

HASHIMOTO, K, MAEDA, A., HOSOYA, K, TODANI, Y. Specialty elastomers for automotive applications. **Rubber Chemistry and Technology**, Rubber Reviews. v. 71. julho/agosto, n. 3. p. 449 – 518. 1998.

HASSAN, A.; HAWORTH, B. Impact properties of acrylate rubber-modified PVC: Influence of temperature. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 172. p. 341 – 345. 2006

JAH, A; BHOWMICK, A. K. Thermoplastic elastomeric blends of nylon-6/acrylate rubber: influence of interaction on mechanical and dynamic mechanical thermal properties. **Rubber Chemistry and Technology**. v. 70, n. 5, p. 798 - 814. 1997a.

JAH, A; BHOWMICK, A. K. Thermoplastic elastomeric blends of poly(ethylene terephthalate) and acrylate rubber: 1. Influence of interaction on thermal, dynamic mechanical and tensile properties. **Polymer**. v.38, n. 17, p. 4337 - 4344. 1997b.

JAH, A; BHOWMICK, A. K. Thermal degradation and ageing behaviour of novel thermoplastic elastomeric nylon-6/acrylate rubber reactive blends. **Polymer Degradation and Stability**. n.62, p. 575 - 586. 1998.

JORGE, R. M. Mica em composições de borracha natural, 2000. Dissertação de Mestrado - Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Orientador: Regina Célia Reis Nunes

KADER, M.A.; BHOWMICK, A.K. Thermal ageing, degradation and swelling of acrylate rubber, fluororubber and their blends containing polyfunctional acrylates. **Polymer Degradation and Stability**. v. 79, p. 283 - 295. 2003a.

KADER, M.A.; BHOWMICK, A.K. Novel thermoplastic elastomers from fluorocarbon elastomer, acrylate rubber and acrylate plastics. **Rubber Chemistry and Technology** v. 74. p. 662 - 676. 2001.

KADER, M. A.; BHOWMICK, A. K.; INOUE, T.; CHIBA, T. Morphology, mechanical and thermal behavior of acrylate rubber/fluorocarbon elastomer/polyacrylate blends. **Journal of Materials Science** v. 37, p. 1503 - 1513. 2002.

KADER, M. A.; BHOWMICK, A. K. Effect of filler on the mechanical, dynamic mechanical, and aging properties of binary and ternary blends of acrylic rubber, fluorocarbon rubber, and polyacrylate. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 90, p. 278 - 286. 2003b.

KLEIN, C., Manual of Mineralogy. 1993. 669p. cap. 13. p. 440 – 557. New York: John Wiley & Sons.

KOBAYASHI, N.; TSUNEYOSHI, M.; OKOI, K. (2004); “Acrylic rubber, process for its production, and rubber compositions, oil- and weather-resistant rubber compositions, and oil- and weather-resistant rubber, containing the same”; European Patent Application; EP 1 469 018 A1.

KONING, C.; DUIN, M. V.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. Strategies for compatibilization of polymer blends. **Progress in Polymer Science**. n. 23, p. 707 – 757. 1998.

KRAUS, G. Swelling of filler-reinforced vulcanizates. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 7, p. 861 – 871. 1963.

KUBOTA, I.; AIMURA, Y.; TSUGAWA, D. (2004); “Acrylic rubber composition and vulcanizate”; United States Patent Application Publication; US 2004/0110905 A1.

LABORATORY INFORMATION HAAKE, HAAKE Record System. Germany: W. Germany; Print n. 3.3.008.1-02.90.

LEBLANC, J. L., Rubber – filler interactions and rheological properties in filled compounds. **Progress in Polymer Science**, n. 27. p. 627 – 687. 2002.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p.

MARK, H. F.; GAYLORD, N. G.; BIKALES, N. M. **Acrylic elastomers**. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. Plastics, resins, rubbers, fibbers. New York: Interscience Publishers, 1964. p. 226 – 246.

MONTENEGRO, R. S., PAN, S. S. K., **Negro de fumo**. Complexo Químico, BNDS. Disponível em: <http://www.bnds.gov.br/conhecimento/setorial/negro.pdf>. Acesso em: 5 de maio de 2006.

NADKARNI, V. M.; JOG, J. P. Interrelationship between the crystallization behavior, injection-molding conditions, and morphology of poly(ethylene-terephthalate) poly(methyl methacrylate) alloys. *Polymer Engineering Science* v. 27, p. 451 – 457. 1987.

PASTORINI, M. T., NUNES, R. C. R. Mica as a filler for ABS/polycarbonate blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 74. p. 1361 – 1365, 1999.

SEMENGEN, S. T.; WAKELEN, J. H., Rubb Age 1952, 71,57. *Apud* DAS, C. K.; “Acrylic elastomer curing”. Disponível em: <http://polymersdatabase.com/polymer>. Acesso em: 25 nov 2006.

SCHULTZ, A. R.; BOVEY, F. A., *J. Polym. Sci.* 1956, 2, 485. *Apud* DAS, C. K.; “Acrylic elastomer curing”. Disponível em: <http://polymersdatabase.com/polymer>. Acesso em: 25 nov 2006.

SILVA, P. T. S. J. Micas: Utilização Industrial. Disponível em: <http://br.geocities.com/geologo98/micas.html>. Acesso em abril, 2006.

STEENBRINK, A. C.; LITVINOV, V. M.; GAYMANS, R. J. Toughening of SAN with acrylic core-shell rubber particles: particle size effect or cross-link density? *Polymer*. v. 39. n. 4. p. 817 - 825. 1998.

STOY, W. S., Fillers. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York: John Wiley and Sons. 1985. p. 53 – 73.

STRASSBURG, R.W., Acrylic-based elastomer. In: BHOWMICK, A.N., HOWARD, L.S. **Handbook of elastomers. New developments and technology**. New York: Marcel Dekker Inc., 1988. p. 617- 642.

SUAREZ, J. C. M., Influência da radiação gama no comportamento na fratura de mistura de polietilenos reciclados. 1999. 203 p. Tese de Doutorado – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Orientador: Eloísa Biasotto Mano.

VASILE, C.; RUSU, M. Special additives: blowing agentes, flame retardanets, pigments, fillers and reinforcements. In: VASILE, Cornelia. **Handbook of Polyolefins**, 2000. New York: Marcel Deker.

WIMOLMALA, E.; WOOTTHIKANOKKHAN, J. Effects of composition and temperature on extrudate characteristics, morphology, and tensile properties of acrylic rubber-blended PVC. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, p. 2523-2534, 2001.

WYPYCH, G. **Handbook of Fillers**. Second Edition. New York: Plastics Design Library. 1999. 881p.

WOODHAMS, R. T., XANTHOS, M. High aspect ratio mica and other flake reinforcements. In: KATZ, H. S., Milewski, J. V. **Handbook of fillers and reinforcements for plastics**, 1978. New York: Van Nostrand Reinhold Company.

WOOTTHIKANOKKHAN, B., TONGRUBBAI, B. A study on morphology and physical properties of natural-acrylic rubber blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 1532 - 1539. 2002.

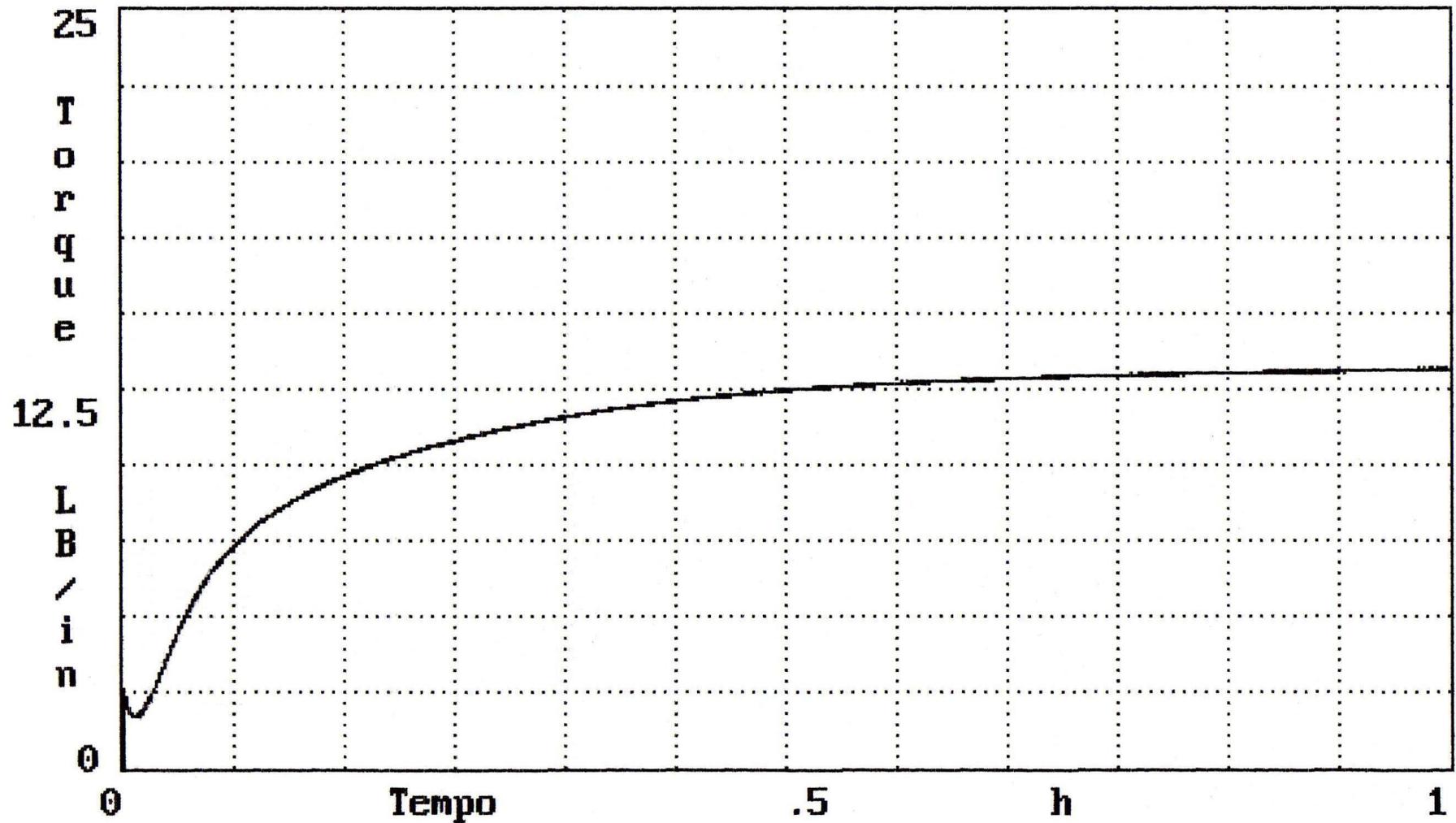
WOOTTHIKANOKKHAN, B., TONGRUBBAI, B. Investigation of the effect of mixing schemes on cross-link distribution and tensile properties of natural-acrylic rubber blends, **Polymer Testing**, n. 22, p. 305 - 312. 2003a.

WOOTTHIKANOKKHAN, B., TONGRUBBAI, B. Compatibilization efficacy of poly(isoprene-butyl acrylate) block copolymers in natural/acrylic rubber blends, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 921 - 927. 2003b.

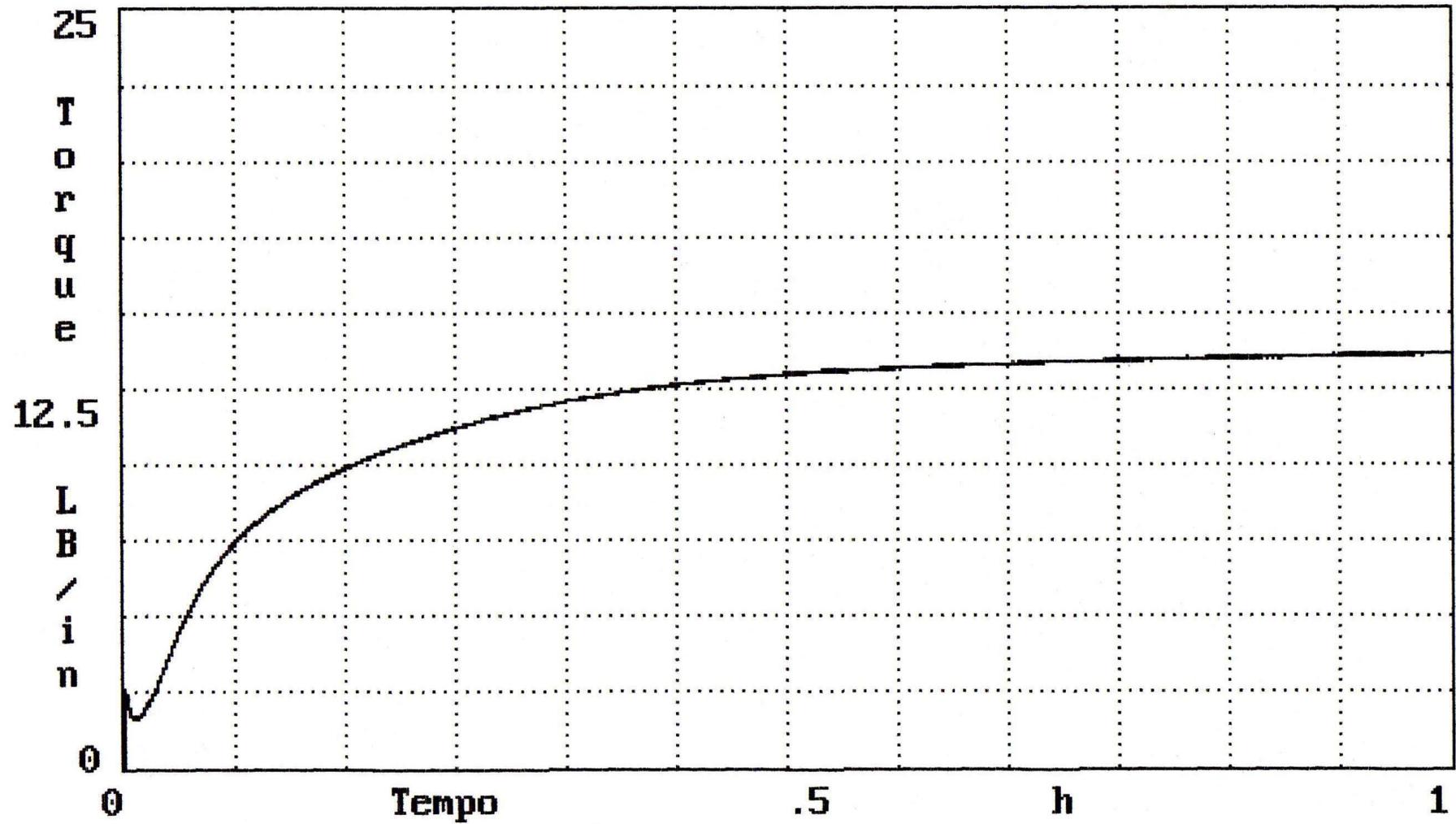
WONG-ON, J.; WOOTTHIKANOKKHAN, J. Dynamic vulcanization of acrylic rubber-blended PVC. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 2657 – 2663. 2003.

ANEXO 1

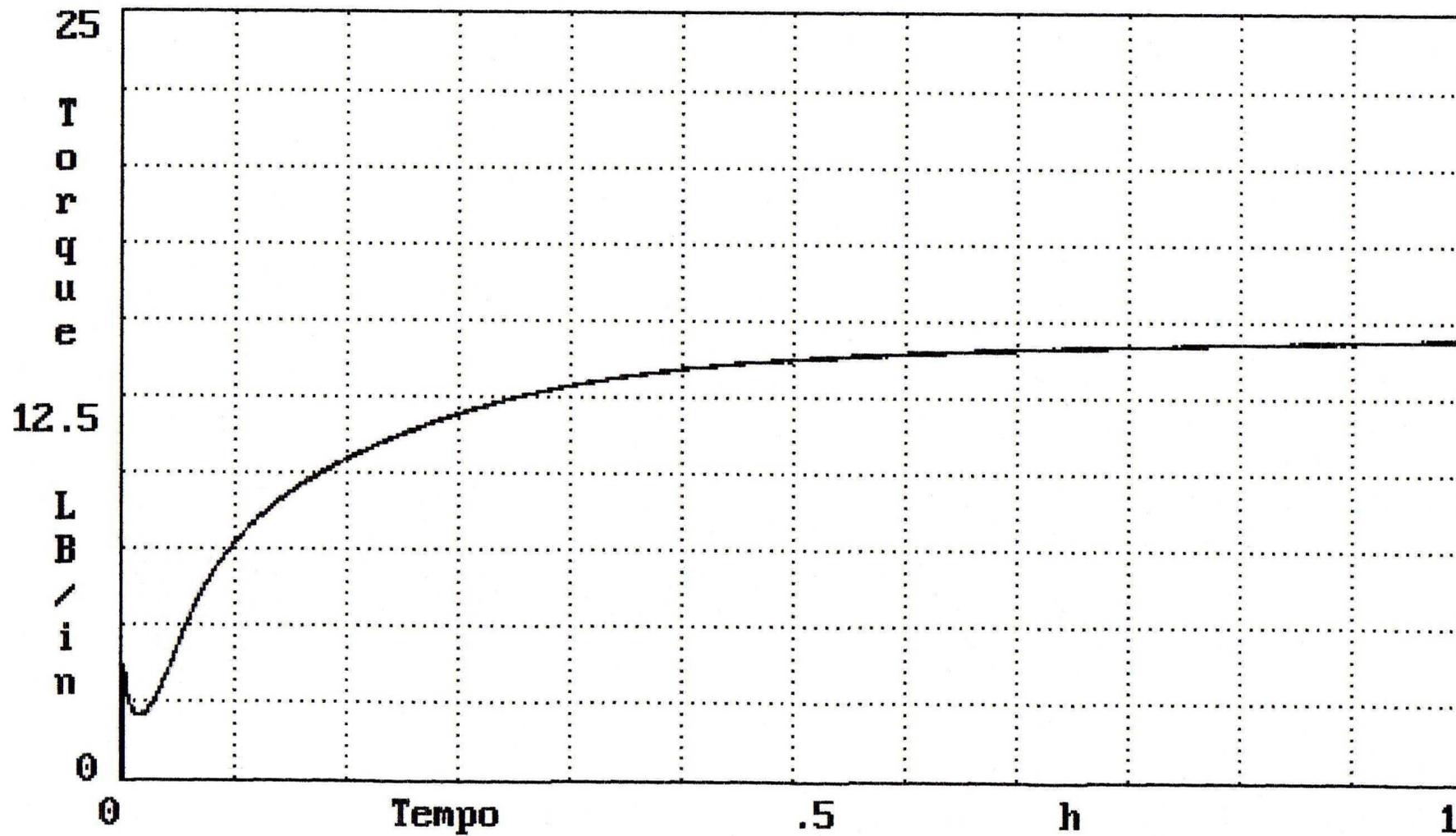
Curvas de reômetro de disco oscilatório das composições de borracha acrílica com mica e negro de fumo (0-50 phr)



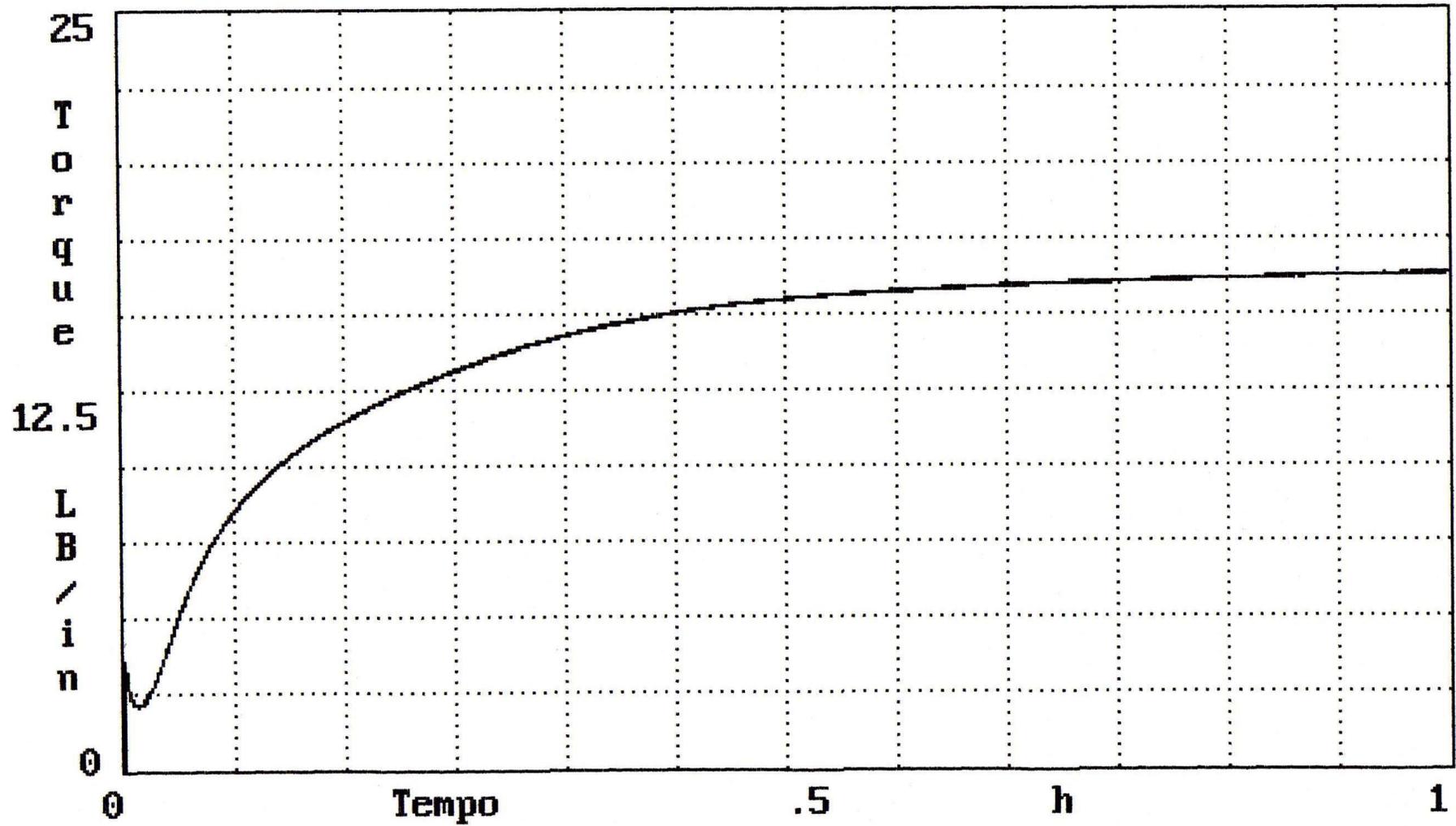
Composição ACM/carga (100/0)



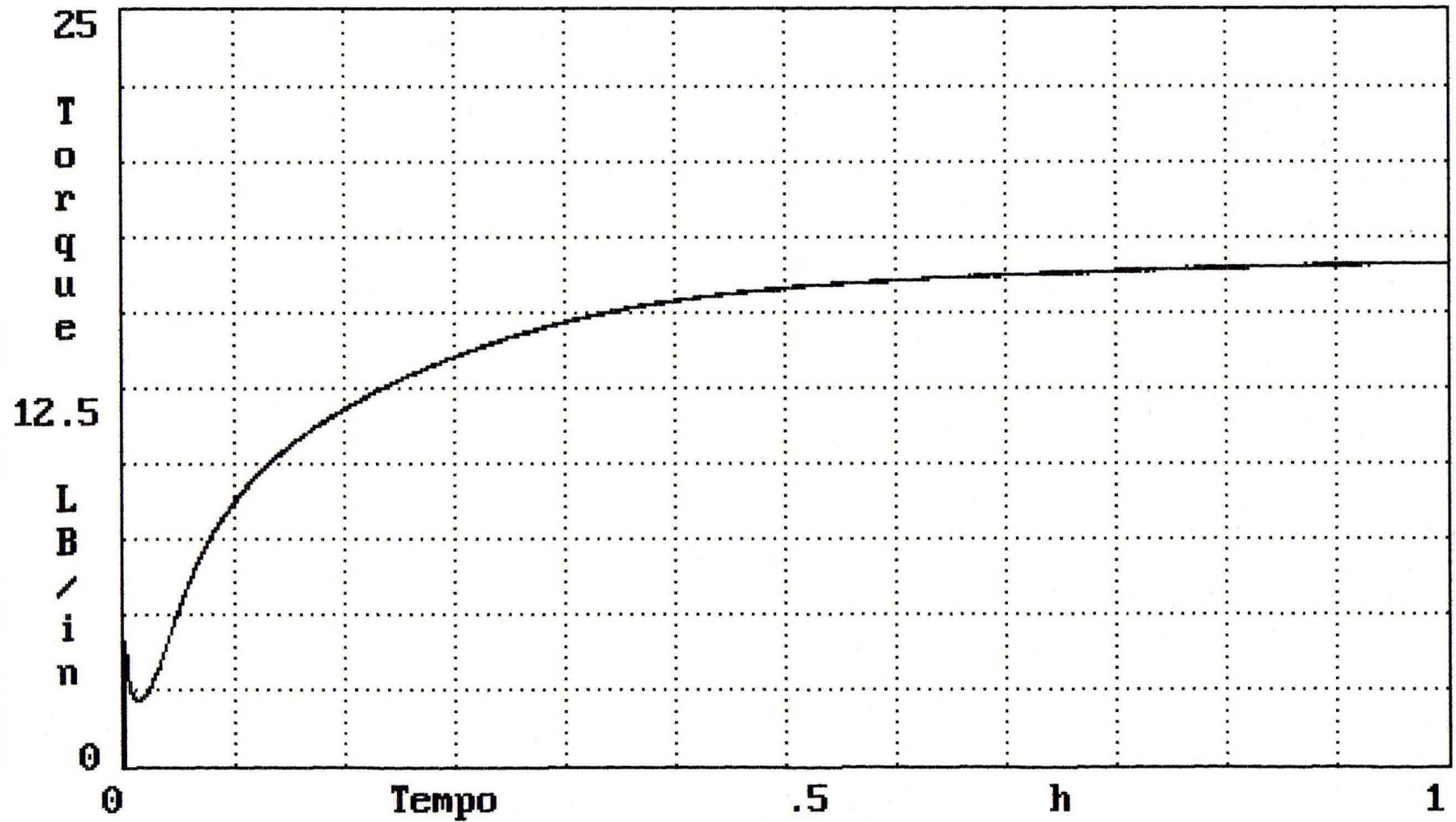
Composição ACM/mica (phr) 100/10



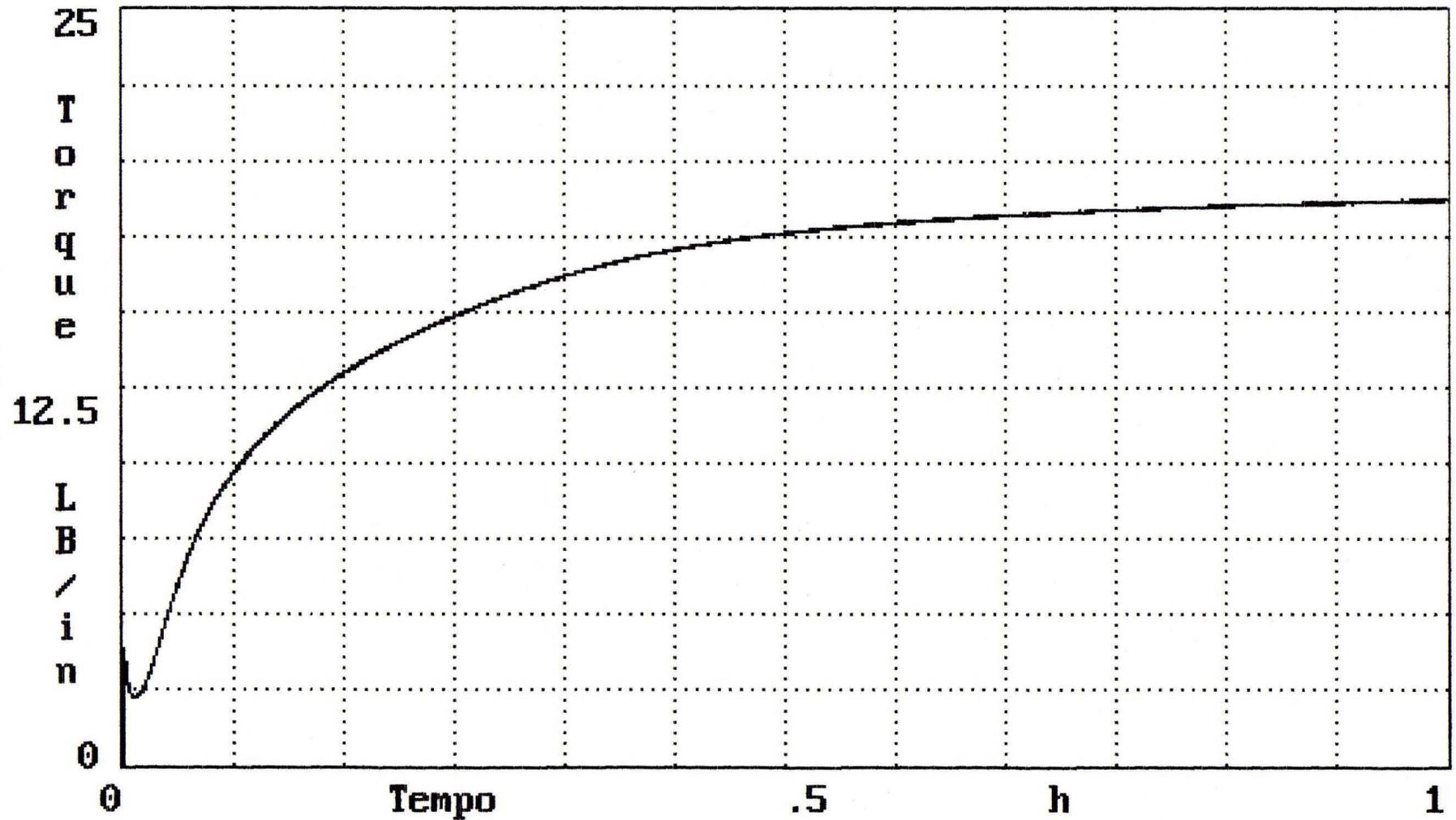
Composição ACM/mica (phr) 100/20



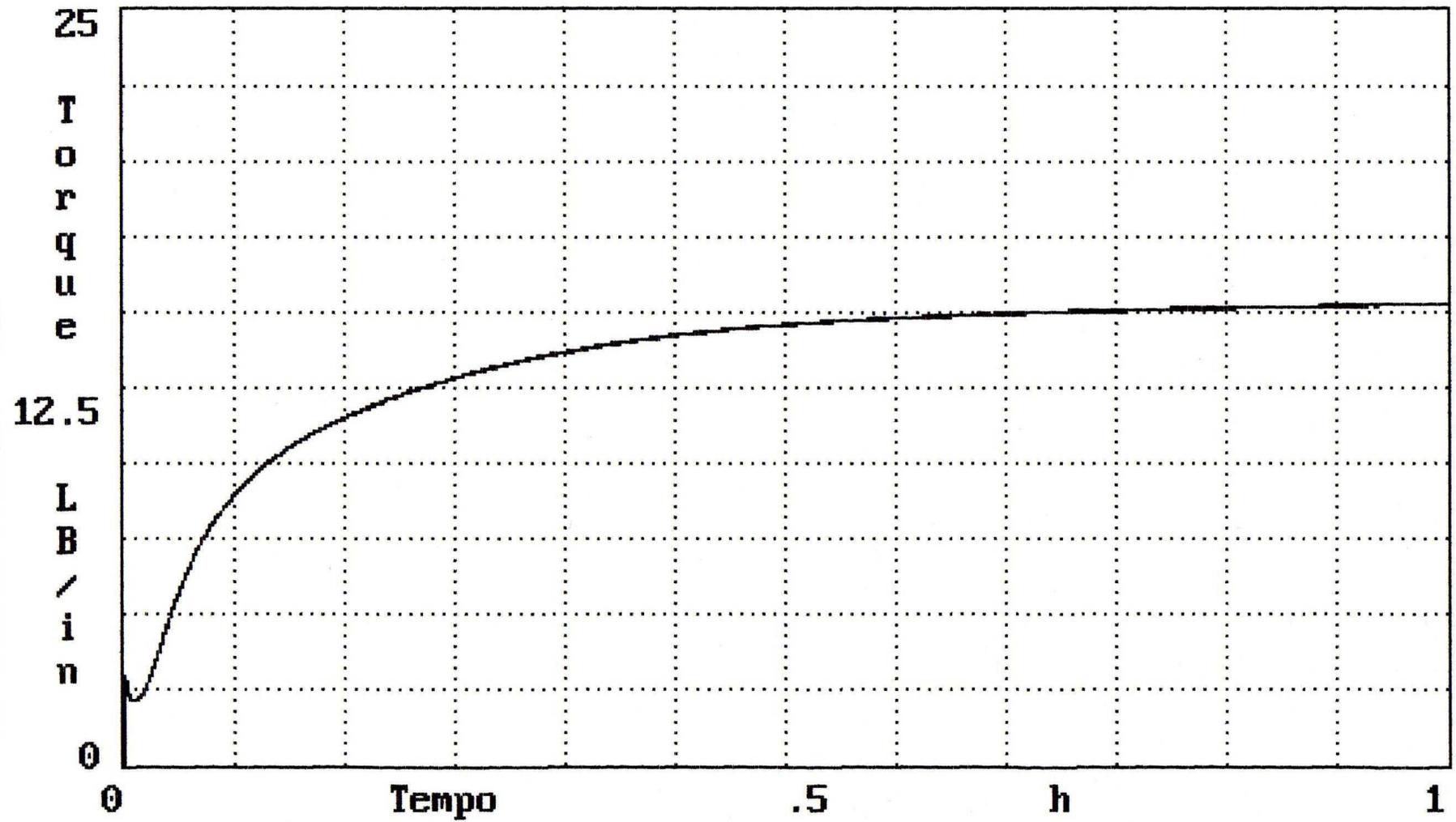
Composição ACM/mica (phr) 100/30



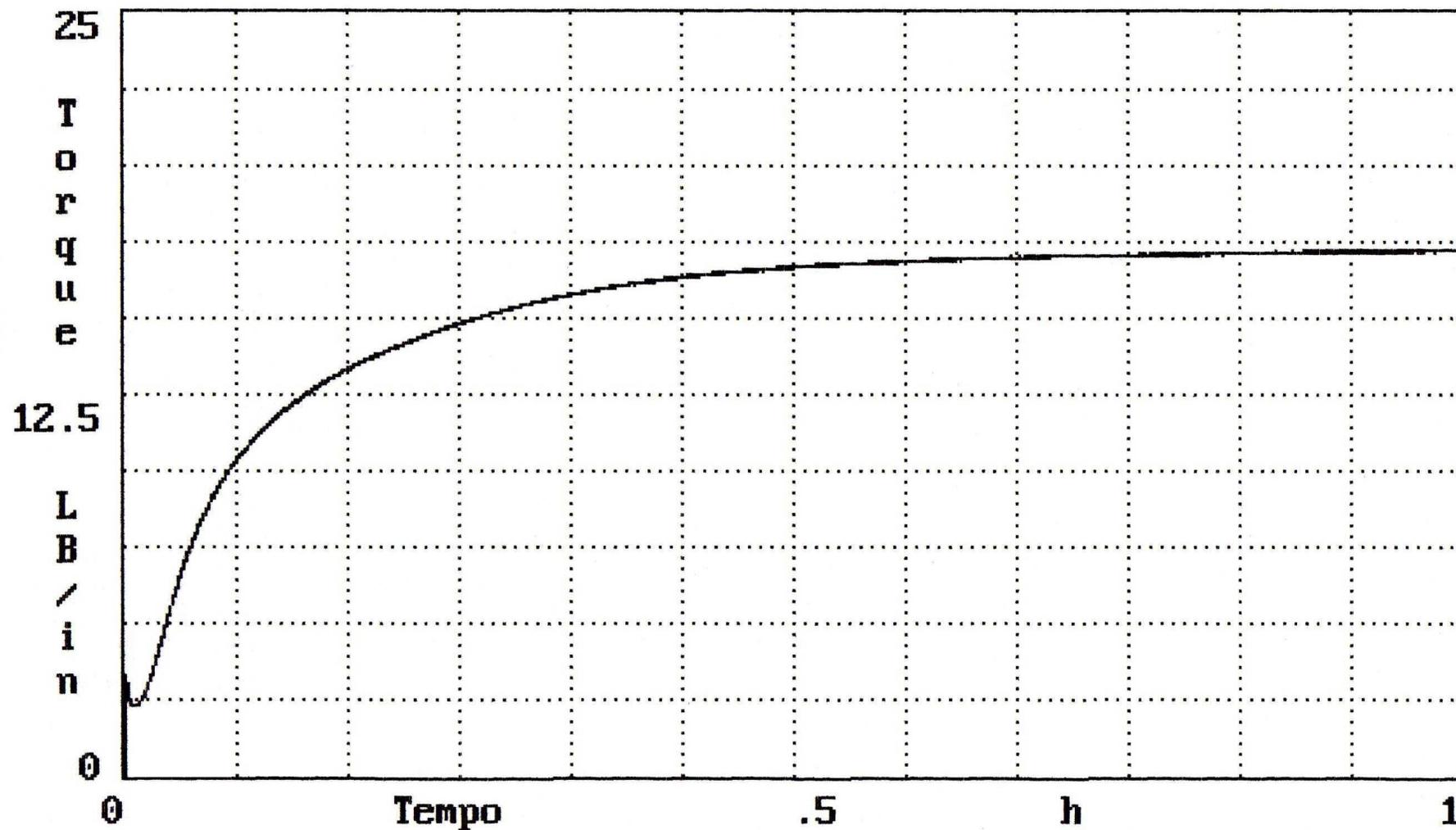
Composição ACM/mica (phr) 100/40



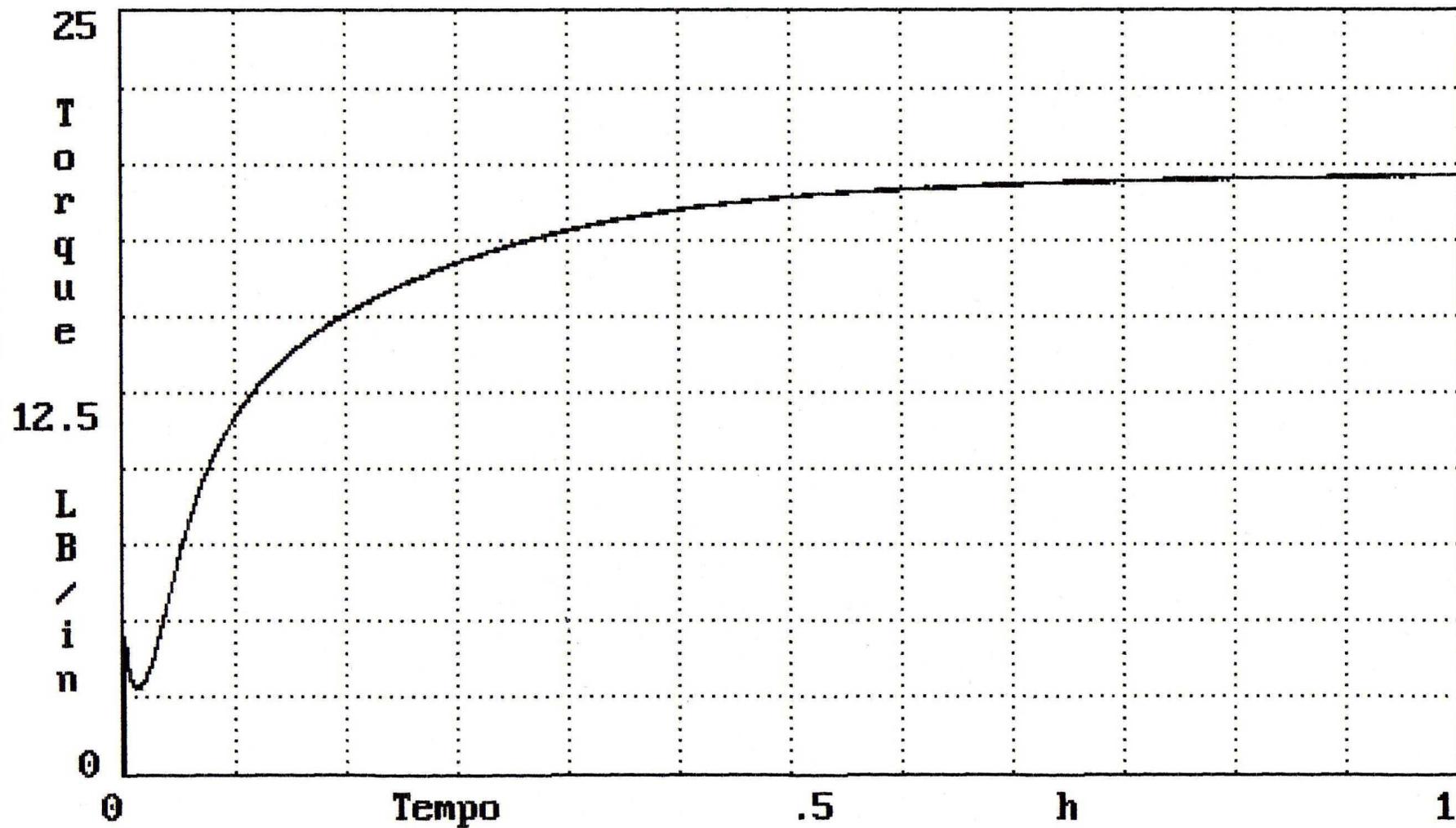
Composição ACM/mica (phr) 100/50



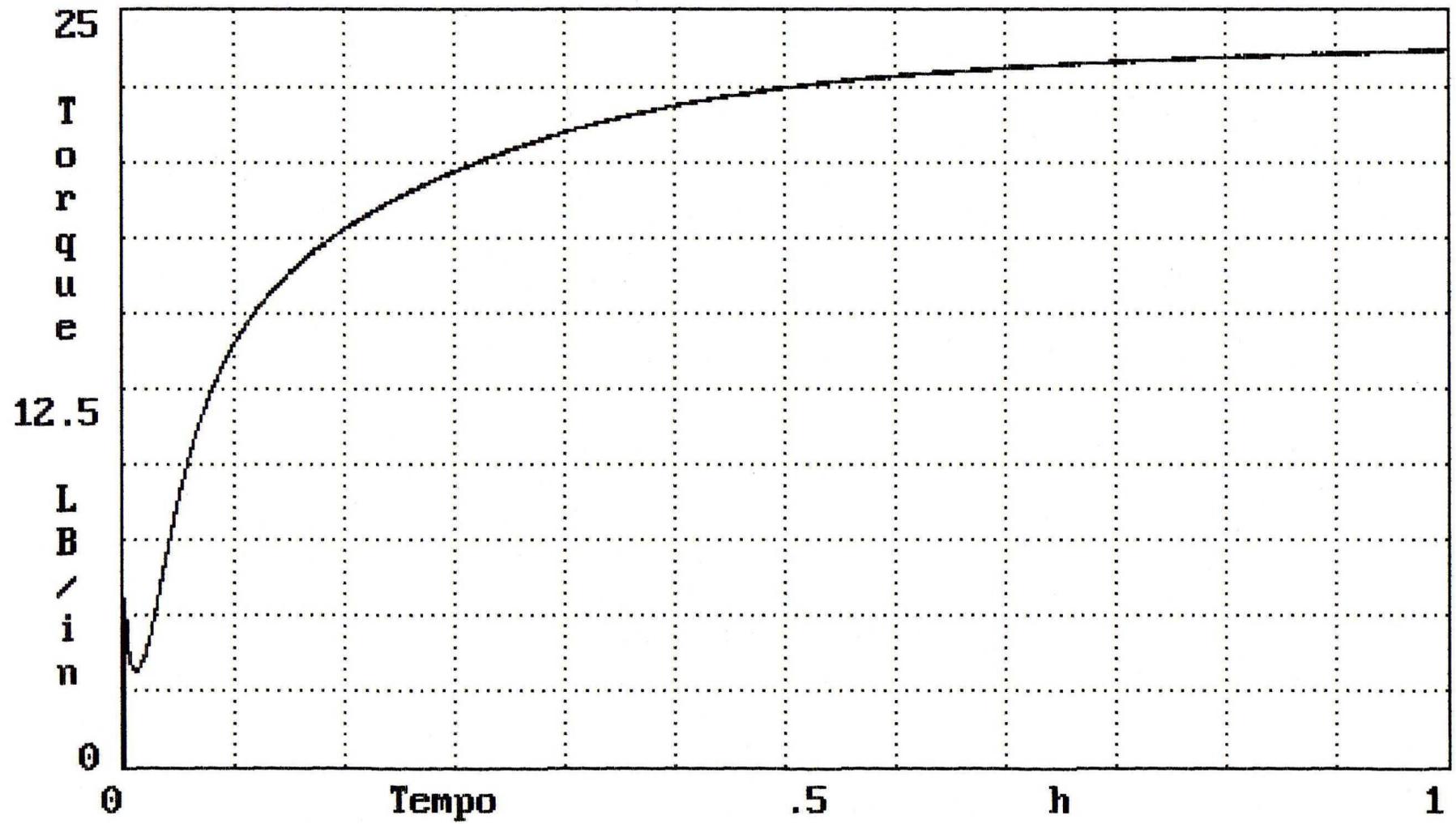
Composição ACM/negro de fumo (phr) 100/10



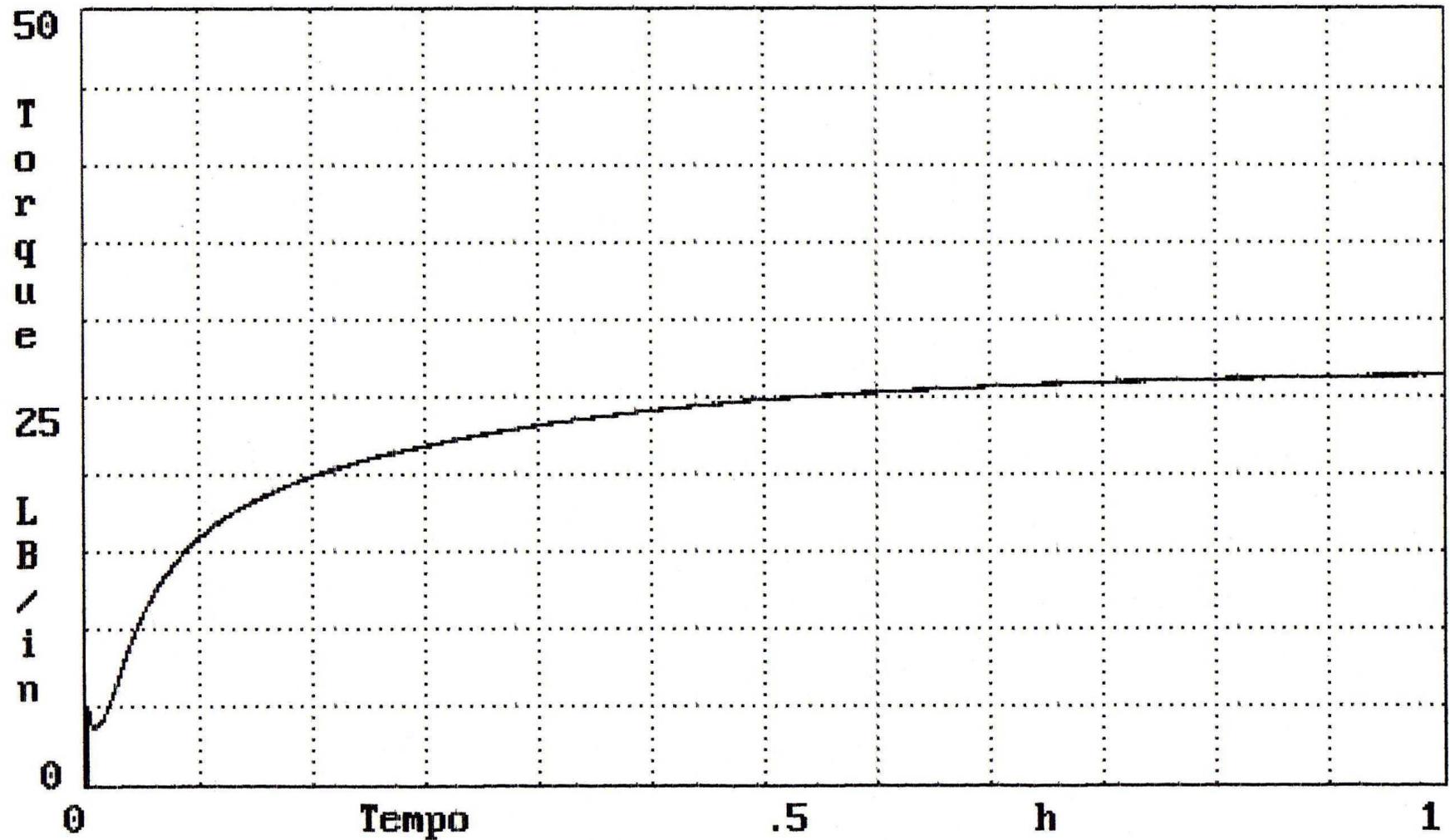
Composição ACM/negro de fumo (phr) 100/20



Composição ACM/negro de fumo (phr) 100/30



Composição ACM/negro de fumo (phr) 100/40



Composição ACM/negro de fumo (phr) 100/50

ANEXO 2

Valores de V_{ro} , V_{rf} , \emptyset e $\emptyset/(1-\emptyset)$ das composições de ACM com mica e negro de fumo

| Composições ACM/carga (phr) | V_{ro} | V_{rf} | \emptyset | $\emptyset/(1-\emptyset)$ |
|-----------------------------|----------|----------|-------------|---------------------------|
| ACM/mica | | | | |
| 100/0 | 0,21 | - | - | - |
| 100/10 | - | 0,20 | 0,03 | 0,03 |
| 100/20 | - | 0,19 | 0,07 | 0,06 |
| 100/30 | - | 0,20 | 0,10 | 0,09 |
| 100/40 | - | 0,18 | 0,13 | 0,11 |
| 100/50 | - | 0,20 | 0,15 | 0,13 |
| ACM/negro de fumo | | | | |
| 100/10 | - | 0,22 | 0,06 | 0,06 |
| 100/20 | - | 0,23 | 0,12 | 0,11 |
| 100/30 | - | 0,26 | 0,18 | 0,15 |
| 100/40 | - | 0,28 | 0,23 | 0,18 |
| 100/50 | - | 0,30 | 0,27 | 0,20 |

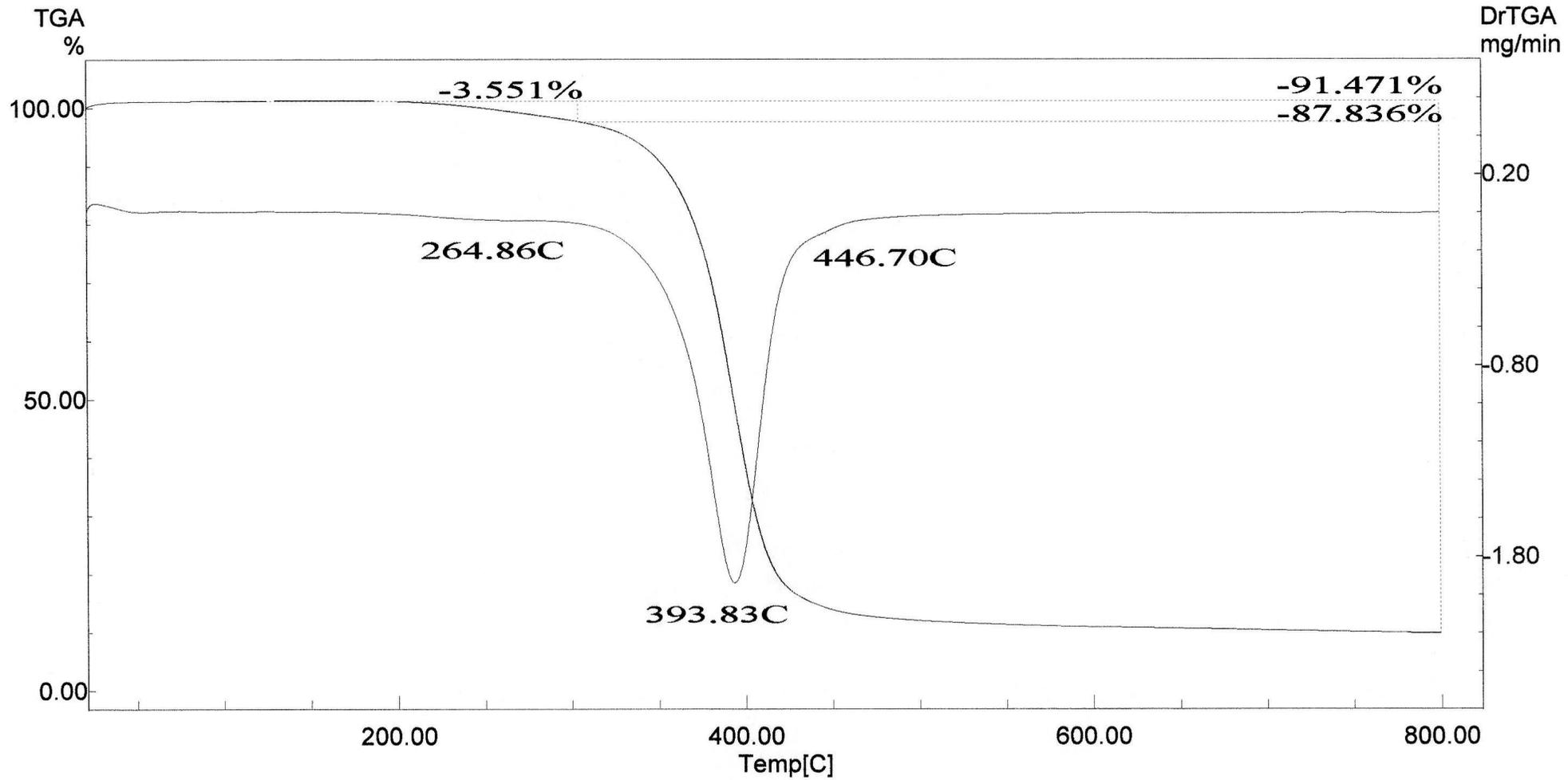
ANEXO 3

Valores de V_{ro} , V_{rf} , z e e^{-z} das composições de ACM com mica e negro de fumo

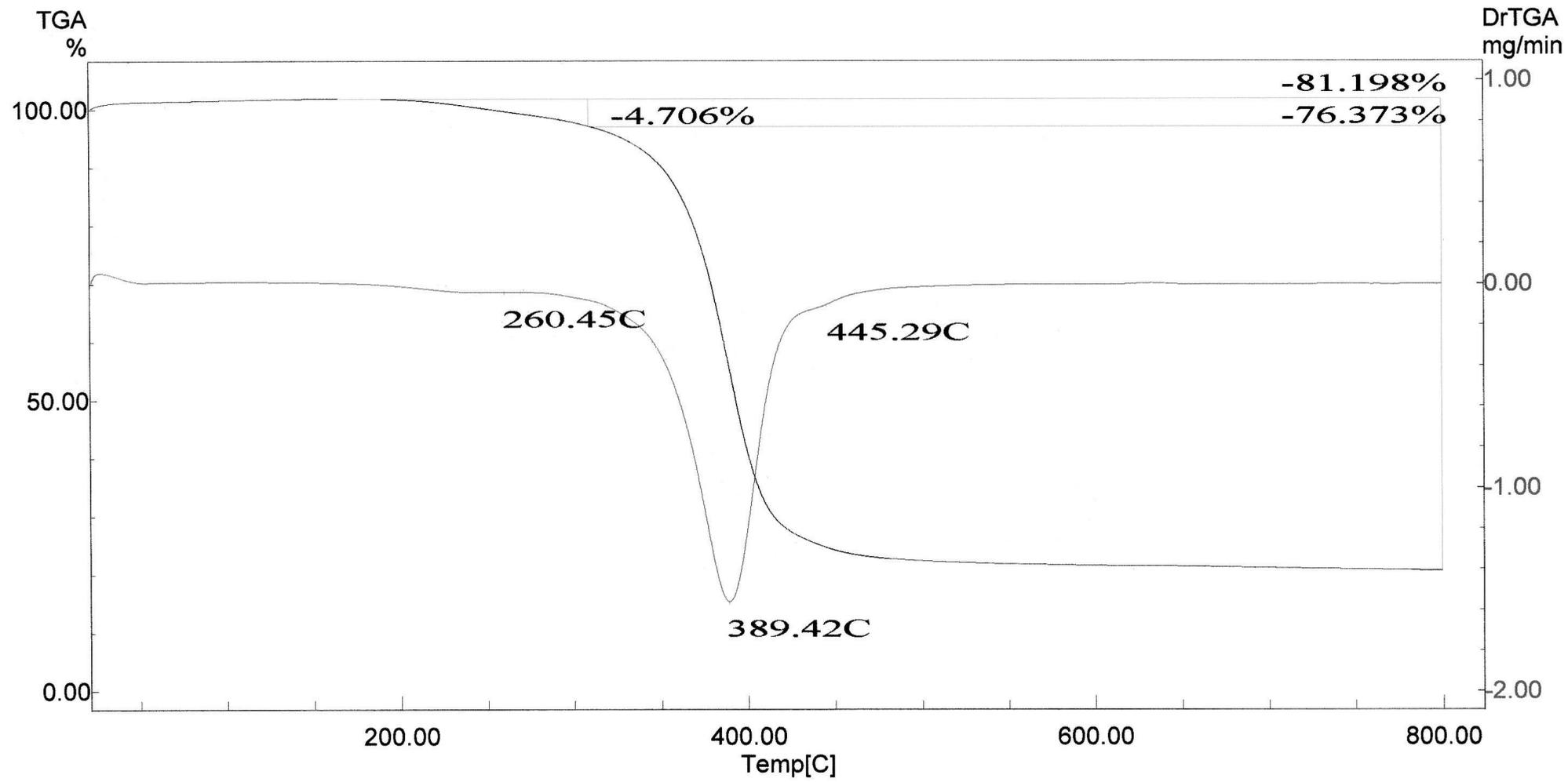
| Composições ACM/carga (phr) | V_{ro} | V_{rf} | z | e^{-z} |
|--------------------------------|----------|----------|------|----------|
| ACM/mica | | | | |
| 100/0 | 0,21 | - | 0,00 | 1,00 |
| 100/10 | - | 0,20 | 0,02 | 0,98 |
| 100/20 | - | 0,19 | 0,04 | 0,96 |
| 100/30 | - | 0,20 | 0,07 | 0,94 |
| 100/40 | - | 0,18 | 0,08 | 0,92 |
| 100/50 | - | 0,20 | 0,11 | 0,90 |
| ACM/negro de fumo | | | | |
| 100/10 | - | 0,22 | 0,03 | 0,36 |
| 100/20 | - | 0,23 | 0,05 | 0,34 |
| 100/30 | - | 0,26 | 0,09 | 0,35 |
| 100/40 | - | 0,28 | 0,12 | 0,32 |
| 100/50 | - | 0,30 | 0,15 | 0,35 |

ANEXO 4

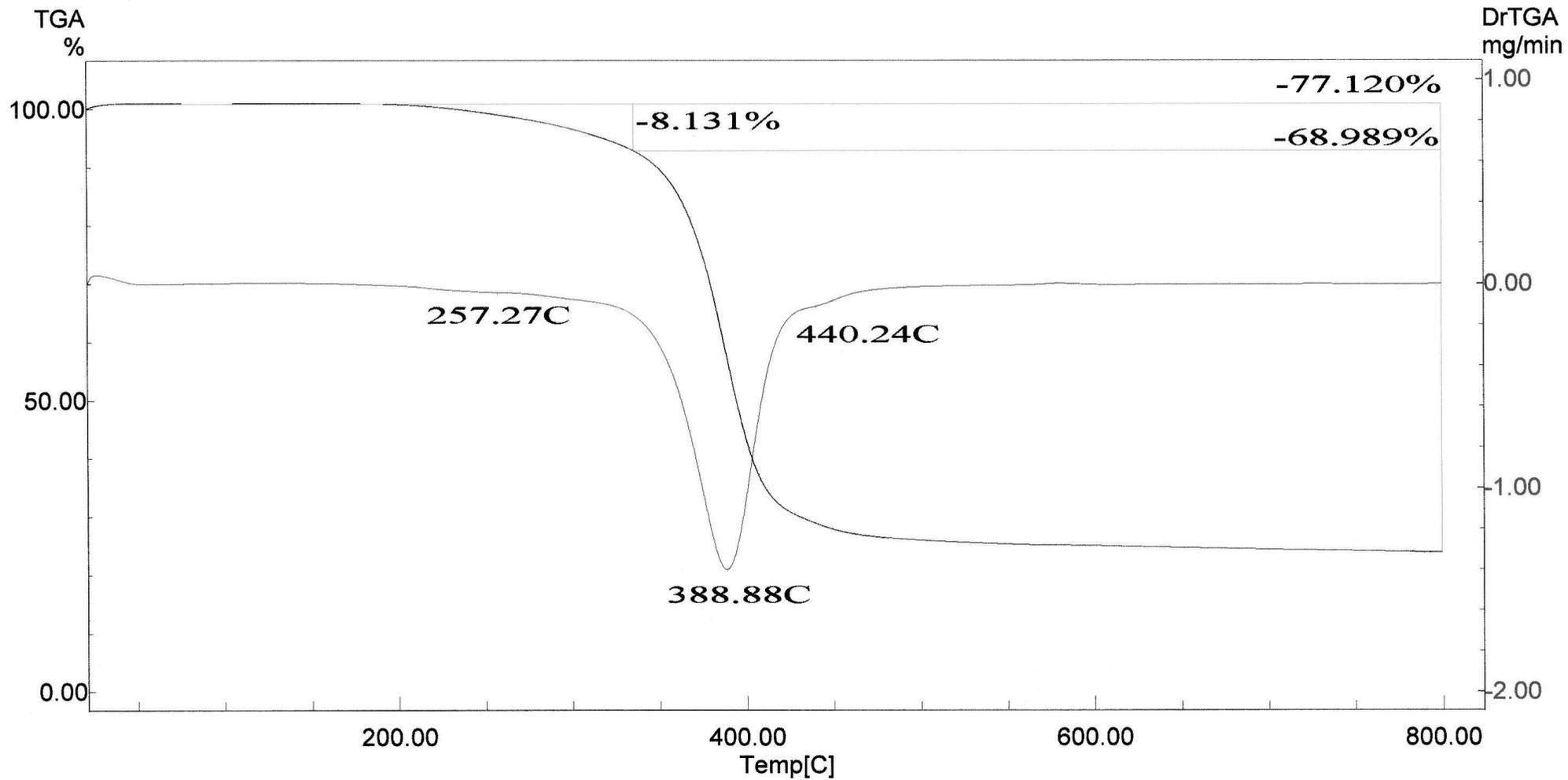
Curvas de termogrametria das composições de borracha acrílica com mica (0-40 phr)



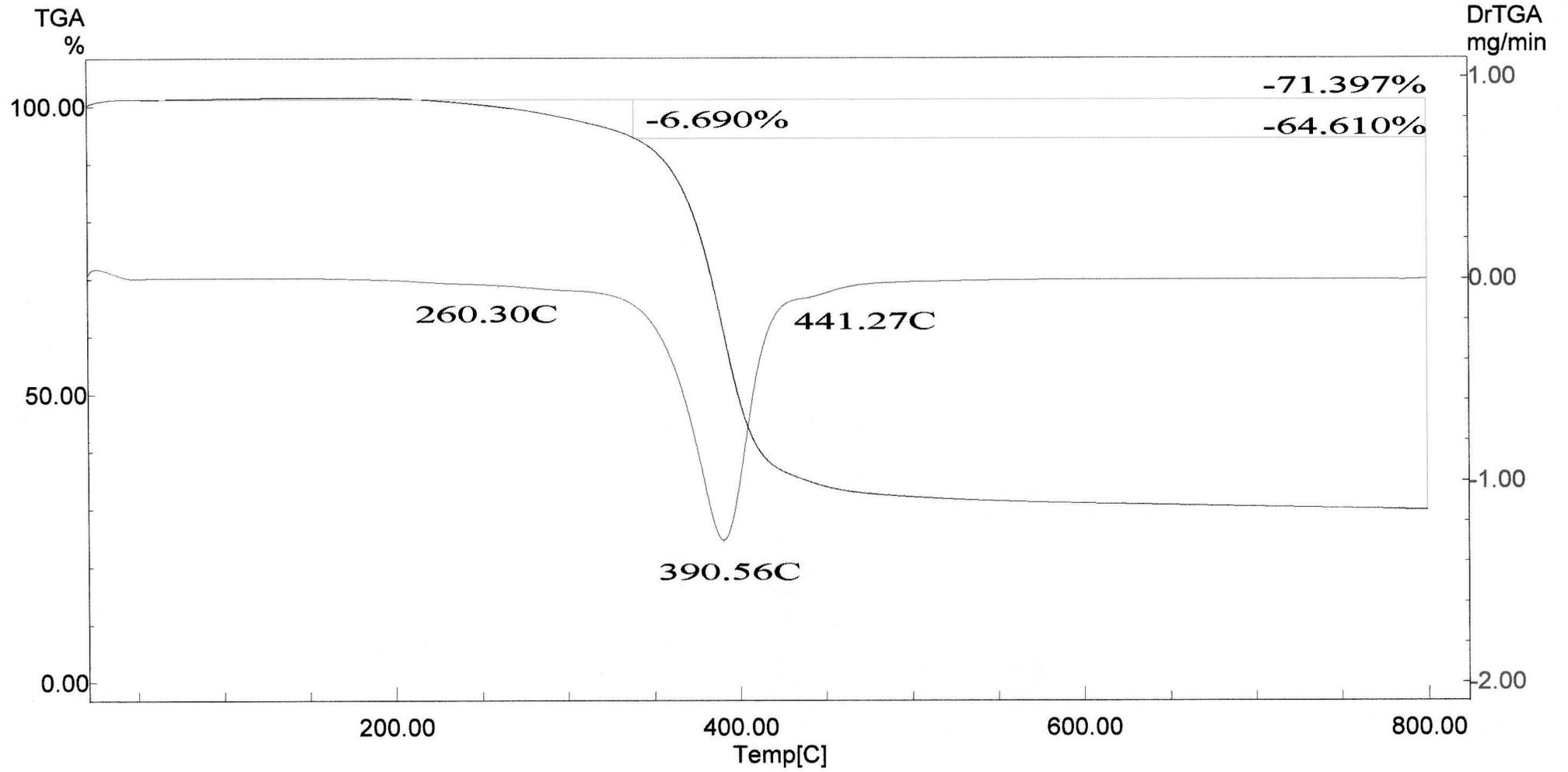
Composição ACM/carga (100/0) phr



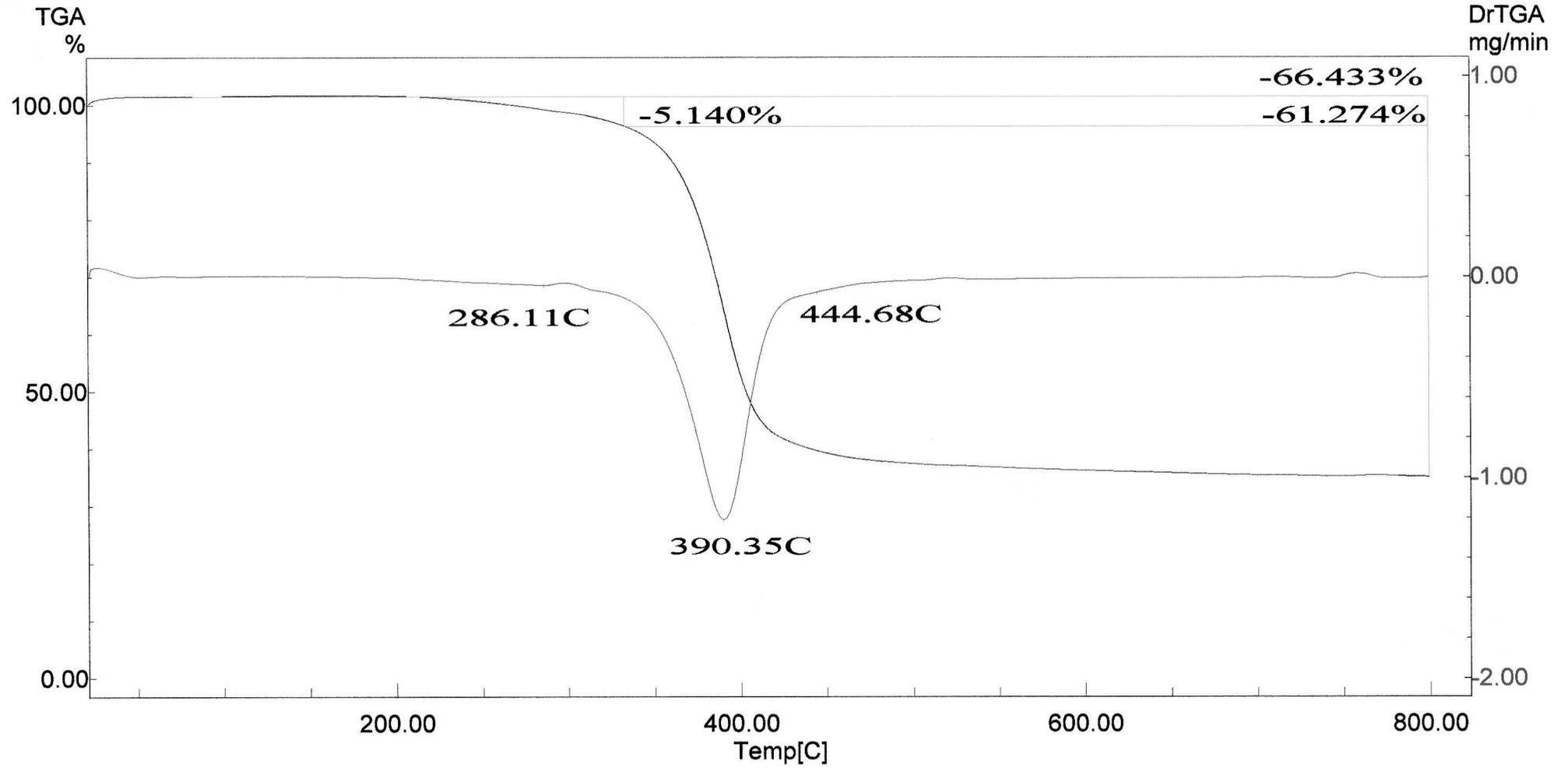
Composição ACM/mica (100/10) phr



Composição ACM/mica (100/20) phr



Composição ACM/mica (100/30) phr



Composição ACM/mica (100/40) phr

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)