

COMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL COM NEGRO DE FUMO PARA APLICAÇÃO COMO PALMILHA SENSORIZADA

Fernanda Paula Barbosa¹, Aldo Eloizo Job², Fábio Cezar Ferreira³, Neri Alves⁴, , Geusilange Santana Silva⁵

1 – Curso de Matemática – FCT/UNESP – Faculdade de Ciências e Tecnologia – 19060-015 – Presidente Prudente – SP – Brasil

Av. João Gonçalves Foz, 1800 – apto A4 – 19060-050 – Jd. Das Rosas – fernanda@estudante.prudente.unesp.br

2 – Departamento de Física, Química e Biologia – FCT/UNESP – Universidade Estadual Paulista – Rua Roberto Simonsen, 305 – 19060-015 – Centro Universitário – Presidente Prudente – SP – Brasil – job@prudente.unesp.br

Palavras-chave: Borracha Natural, Negro de Fumo, Polímeros, Compósitos

Área do Conhecimento: III - Engenharias

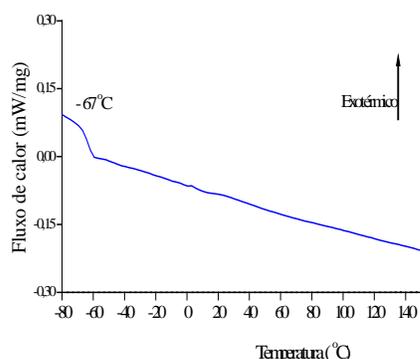
A habilidade de muitos polímeros em atuar como isolantes elétricos é a base de diversas aplicações elétricas e eletrônicas. No entanto, são muitos os casos em que a condutividade elétrica dos materiais poliméricos é requerida, para dissipação de carga estática das borrachas e plástica, proteção contra interferência eletromagnética e embalagens protetoras para componentes eletrônicos. A Engenharia de Materiais tem procurado combinar a versatilidade dos polímeros com as propriedades elétricas dos metais. As vantagens dizem respeito não só a capacidade para produzir materiais condutores elétricos, mas também a possibilidade para modificar suas características em ampla faixa de limites. Nos compósitos de borracha com negro de fumo, as partículas de negro de fumo tendem a formar na matriz isolante, trilhas condutoras, que dependem da quantidade de carga utilizada. Em baixas concentrações de negro de fumo, a resistividade das composições é essencialmente a do meio isolante. Com o aumento do teor de carga, um valor de concentração crítico é atingido, a partir do qual a resistividade começa a decrescer. Este trabalho teve como objetivo desenvolver, caracterizar os compósitos condutores produzidos com borracha natural e negro de fumo. A borracha natural (NR),

ocorre em mais de 2000 espécies de plantas. A *Hevea brasiliensis* é a fonte mais importante de borracha natural, devido sua alta produtividade e produção (cerca de 99% da produção mundial) e excelentes propriedades físicas. A borracha natural tem várias aplicações, que vão desde utensílios domésticos, até sofisticadas aplicações industriais. A alta elasticidade combinada à baixa histerese mecânica faz da borracha natural uns produtos leves com alta resistência, tendo grandes aplicações na produção de balões, luvas cirúrgicas e preservativas. As propriedades da borracha natural dependem de muitos fatores, tais como as variações de origem clonal e sazonal. Para várias aplicações da borracha natural, tal como em tubos flexíveis, ela pode estar em contato com substâncias aquecidas e, portanto, faz-se necessário o conhecimento do seu comportamento térmico. Um fato bem conhecido é que a degradação da borracha ocorre durante o armazenamento, manufatura e utilização levando a uma queda significativa nas propriedades mecânicas e térmicas. Neste sentido, a análise termogravimétrica (TGA) usando o método de Ozawa foi utilizada para a obtenção dos parâmetros cinéticos com a finalidade de compreender o comportamento térmico da borracha de quatro diferentes

clones de seringueira. A condutividade elétrica de uma borracha é função direta da polaridade da mesma. Portanto, quanto mais polar é a borracha, mais condutiva é o produto acabado. O negro de fumo é um termo genérico usado para identificar uma ampla variedade de materiais carbonáceos finalmente divididos, produzidos através da decomposição térmica controlada de hidrocarbonetos aromáticos. É largamente utilizado como agente reforçante para compostos de borracha, pigmento para indústria de tintas e de plásticos, protetor contra degradação por UV em certos polímeros, aplicações onde se requer condutividade elétrica, entre outras. A estrutura do negro de fumo difere química e fisicamente do grafite e do diamante. Estudos de microscopia eletrônica revelaram que as partículas de negro de fumo, consistem de planos de camadas de estrutura semelhante ao do grafite, porém menos perfeitas e concêntricas, sendo considerado como uma estrutura paracristalina (intermediário entre cristalino e amorfo). As propriedades elétricas do negro de fumo são dependentes das propriedades físicas e químicas e expressas geralmente em termos de resistência ôhmica de 1cm^3 de amostra. Quanto mais alto for este valor de resistividade, tanto mais baixa será a condutividade da amostra. Praticamente todo negro de fumo é considerado condutor de eletricidade para as condições normais de temperatura e pressão. A diminuição do tamanho de partícula, aumento da estrutura, aumento da porosidade e diminuição de voláteis aumentam a condutividade do negro de fumo. A borracha natural foi obtida da árvore através do processo de sangria sendo o látex natural um líquido branco similar ao leite. Utilizou-se neste trabalho o látex extraído do RRIM 600 por ser um dos clones com maior produtividade de borracha seca. Foi desenvolvido um sistema de placas de aquecimento de alumínio de 200x200mm e uma placa de 150x150x2,5mm de dimensões externas para moldagem dos compósitos, na oficina mecânica do Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária (CNPDIA/EMBRAPA). As placas contêm um sistema de aquecimento e de controle de temperatura que possibilita a programação

de rampas de aquecimento/resfriamento e isotermas. O conjunto molde/placas de aquecimento foi montado numa prensa hidráulica de força de fechamento máxima de 20 ton. Os compósitos foram prensados numa prensa hidráulica a 2,20 MPa (5 ton). Inicialmente foi feita um pré-prensagem a 1,1 MPa (2,5 ton) por um minuto, seguida pelo alívio da pressão para eliminação das substâncias voláteis resultantes da vulcanização, e prensagem final a 2,2 MPa (5 ton) por 10 minutos. O resfriamento foi feito à temperatura ambiente. As análises termogravimétricas foram realizadas no aparelho NETZSCH TG 209 na faixa de temperatura de 25-600°C com taxas de aquecimentos de 5, 10, 15 e 20°C/min., sob atmosfera de nitrogênio com taxa de fluxo de 15mL/min.. Aproximadamente, 10 mg das borrachas foram utilizadas e acondicionadas em cadinhos de Al_2O_3 para obtenção dos termogramas. As medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas com equipamentos da marca NETZSCH, modelos 209. Todas as medidas foram realizadas com a taxa de aquecimento de 10°C por minuto na faixa de -120 a 200°C com fluxo de nitrogênio de 20 mL/min. Nestas análises utilizou-se o equipamento da marca NETZSCH modelo 242C, na faixa de temperatura ambiente até 600 °C, com taxa de aquecimento e 10°C/minuto em panelinha de platina com fluxo de nitrogênio de 20 mL/min. Os ensaios termo-dinâmico-mecânica (DMTA), foram realizados com equipamentos da marca NETZSCH, modelo 204, na faixa de temperatura de -120 a 180°C, com a taxa de aquecimento de 3°C/minuto e frequência de 10 Hz. Através das análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG) e análises térmica dinâmico-mecânica (DMTA), pode-se acompanhar os efeitos da temperatura, associados com alterações físicas ou químicas das amostras, tais como: transições de fase (fusão, ebulição etc.), reações de desidratação, de decomposição etc. Em geral, a transição de fase, desidratações e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto a cristalização, oxidações e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos. A análise térmica permite,

também, estudar transições que envolvam variações de entropia (transições de segunda ordem), das quais, as mais comuns são as transições vítreas. Com o objetivo de observar uma possível influência do negro de fumo no volume da borracha natural, foram feitas análises por DSC através de experimentos dinâmicos, para investigar a temperatura de transição vítrea T_g , tais resultados encontram-se ilustrados nas Figuras 1 e 2. Para análise da borracha natural (Figura 1), observa-se nos termograma um único desvio da linha de base da ordem de -67°C . Este desvio é atribuído a temperatura de transição vítrea da



borracha natural.

Figura 1 - Calorimetria exploratória diferencial da borracha natural.

Na Figura 2 são mostrados os resultados das análises de DSC para os compósitos de borracha natural com negro de fumo (BN/NF) em diferentes proporções de negro de fumo. Preparados com proporções de 97/03, 94/06, 91/09, 88/12, 85/15, 82/18, 79/21, 76/24 e 73/27. As medidas foram feitas numa taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ na faixa de temperatura de -100 a 200°C . Observa-se nos termogramas um único desvio da linha de base da ordem de -67°C em todas as amostras. Este desvio, da linha de base, é atribuído à temperatura de transição vítrea da borracha natural (Figura 1). As quantidades de negro de fumo introduzido no volume da borracha natural, não interferiu na T_g da borracha. Podemos concluir que a presença do negro de fumo

não modificou os segmentos da cadeia polimérica da borracha natural.

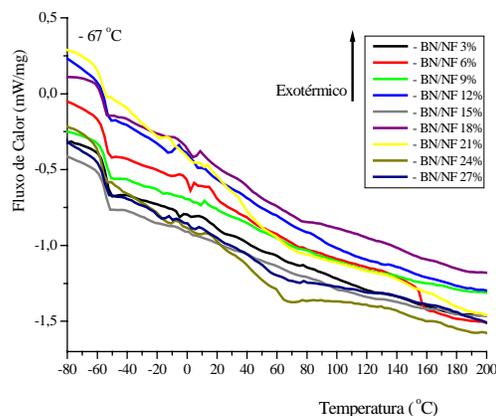


Figura 2 - Calorimetria exploratória diferencial das amostras de borracha natural com negro de fumo.

Na figura 3, apresentam-se os resultados da análise de termogravimetria da borracha natural (sólida), do látex estabilizado e do látex puro. A curva (a) representa o comportamento da perda de massa da borracha natural, onde a decomposição inicia em 320°C . As curvas (b) e (c) mostram a perda de massa do látex estabilizado e do látex puro respectivamente. Nota-se claramente que a proporção de borracha seca do látex estabilizado e do látex puro é de 40% e em ambas as amostras, sendo que a decomposição também ocorre a 320°C para todas as amostras, não apresentando massa residual.

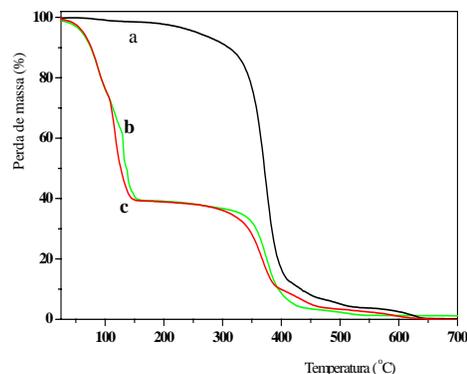


Figura 3 - Medidas de análise termogravimétrica (TGA) das amostras de

borracha natural (a), do látex estabilizado com amônia (b) e do látex puro (c).

Na Figura 4, são mostrados os resultados das análises da termogravimetria dos compósitos de borracha natural com negro de fumo em diferentes teores. Observa-se que para as amostras a primeira perda de massa ocorre por volta de 180°C atribuída a perda de moléculas de água (aproximadamente 5%), essa perda vai acentuando e em torno de 350 °C começa a ocorrer a degradação estrutural da borracha natural, que esta de acordo com o estudo feito para látex e borracha natural sem negro de fumo (Figura 3).

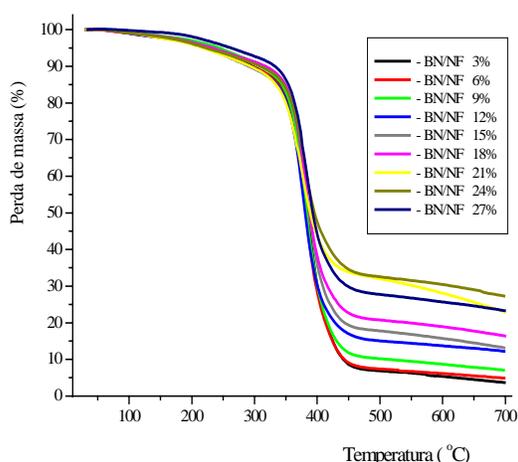


Figura 4 – Termogravimetria das amostras de borracha natural com negro de fumo.

Estes resultados são extremamente importantes, pois comprovam que os percentuais de negro de fumo condutivos proporcionam maior estabilidade térmica à borracha natural. Os experimentos de DMTA foram realizados na presença de oxigênio, que acelera o processo de degradação diminuindo, portanto, a temperatura do início da degradação.

As Figuras 5 – 7, mostram os resultados dos ensaios dinâmicos mecânico para a matriz de borracha natural e para os compósitos de borracha com negro de fumo. Observamos que a adição de negro de fumo levou a uma diminuição do módulo de armazenamento em todos os casos. Observa-se que as curvas do $\tan \delta$, para todas as amostras apresentam

um pico na faixa de temperatura entre -100 a -25°C. A borracha natural apresentou um pico máximo em aproximadamente -67°C (Figura 5), este máximo é considerado como sendo a temperatura T_g da borracha.

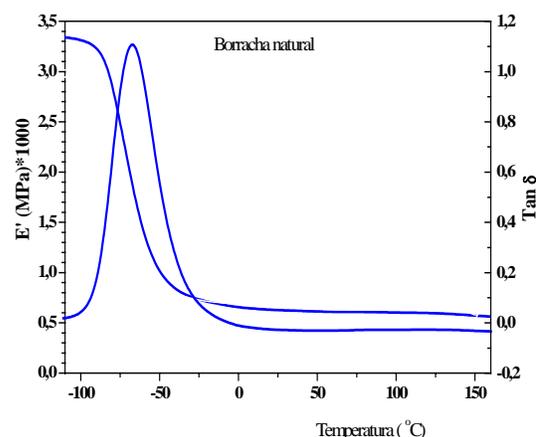


Figura 5 – Módulo de armazenamento (E') e Amortecimento em função da temperatura da borracha natural.

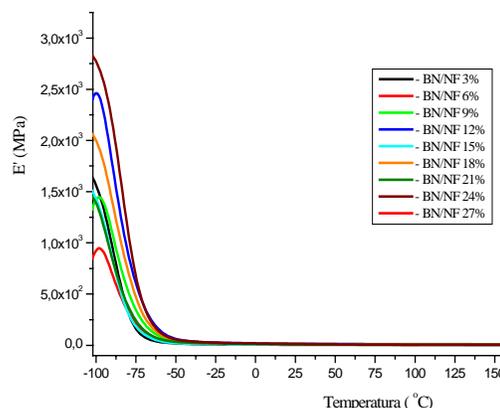


Figura 6 – Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura (°C) para as amostras de borracha natural com negro de fumo.

Nas figuras 6 e 7 observamos que ocorre uma redução no módulo de armazenamento e na intensidade de amortecimento, levando a uma variação na temperatura de transição vítrea de -80°C até

-65°C com a adição do negro de fumo. Estas mudanças indicam uma diminuição da mobilidade de segmentos e/ou grupos funcionais das cadeias devido a incorporação do negro de fumo.

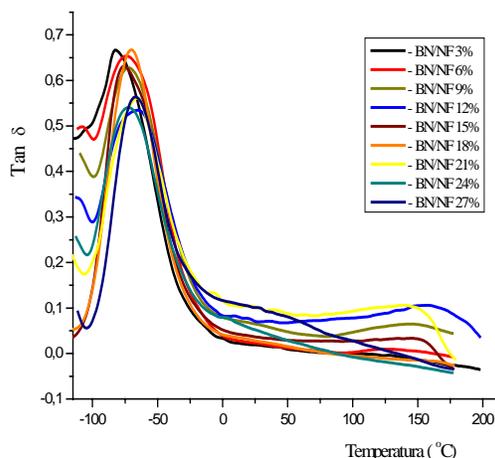


Figura 7 – Amortecimento ou tangente de perda ($Tan \delta$) em função da temperatura ($^{\circ}C$) para as amostras de borracha natural com negro de fumo.

A escolha da borracha do clone RRIM 600 se deve a sua boa estabilidade térmica,

conforme estudado na cinética de decomposição dos quatro clones de seringueira, somada com a sua alta produtividade. As quantidades de negro de fumo introduzido no volume da borracha natural, não interferiu na T_g da borracha. Como a transição vítrea de polímeros naturais está geralmente associada ao movimento de segmentos da cadeia polimérica podemos concluir que a presença do negro de fumo não modificou os segmentos da cadeia polimérica da borracha natural. Estes resultados de termogravimetria são extremamente importantes, pois comprovam que o negro de fumo condutivo proporciona maior estabilidade térmica a borracha natural. Observamos que ocorre uma redução no módulo de armazenamento e na intensidade de amortecimento, levando a uma variação na temperatura de transição vítrea de $-80^{\circ}C$ até $-65^{\circ}C$ com a adição do negro de fumo. Estas mudanças indicam uma diminuição da mobilidade de segmentos e/ou grupos funcionais das cadeias devido a incorporação do negro de fumo.