



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

Coelho, Daniel de B.; Mariano, Roberta M.; Zine, Carmen L. G.; Nunes, Regina C. R.; Visconte, Leila L. Y.

Misturas NR/SBR: influência da ordem de adição dos aditivos da mistura e do tipo de carga sobre propriedades mecânicas

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 21, núm. 3, 2011, pp. 204-209

Associação Brasileira de Polímeros

São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47021104009>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Misturas NR/SBR: Influência da Ordem de Adição dos Aditivos da Mistura e do Tipo de Carga sobre Propriedades Mecânicas

**Daniel de B. Coelho, Roberta M. Mariano, Carmen L. G. Zine,
Regina C. R. Nunes, Leila L. Y. Visconde**
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ

Resumo: Neste trabalho foram preparadas misturas de borracha natural (NR) e copolímero de estireno-butadieno (SBR) na proporção 1:1 em massa. A sequência de adição dos aditivos e a influência de cargas, como negro de fumo e mica, foram avaliadas com relação a propriedades físico-mecânicas. As misturas, feitas em misturador aberto de rolos segundo a norma ASTM D 3182, foram realizadas de quatro modos diferentes para a incorporação dos aditivos. Os vulcanizados foram investigados com relação às propriedades reométricas, propriedades mecânicas de resistências à tração e ao rasgamento, dureza (*shore A*) e pela densidade de ligações cruzadas, de acordo a respectiva norma ASTM. Os resultados mostram que melhores desempenhos são obtidos quando os aditivos são primeiramente incorporados à SBR. Também foi verificada a superioridade do negro de fumo no aumento da maioria das propriedades mecânicas dos elastômeros, seja na composição com apenas uma das borrachas, seja nas composições com as duas borrachas misturadas.

Palavras-chave: *Mistura de elastômeros, propriedades mecânicas, negro de fumo, mica.*

NR/SBR Mixtures: Influence of the Additives Addition Sequence and Filler Type on Mechanical Properties

Abstract: In this work, mixtures of natural rubber (NR) and styrene-butadiene copolymer (SBR) were prepared in 1/1 ratio. The sequence with which the additives were incorporated and the influence of fillers, such as mica and carbon black, were evaluated regarding the physical-mechanical properties. The mixtures were prepared in a two-roll mill, according to ASTM D 3182, using four strategies for the incorporation of the additives. Rheometric and mechanical properties of tensile and tear strengths, elongation at break, hardness (Shore A) and crosslink density of the vulcanizates were investigated, according to the corresponding ASTM standard. The results showed that the best mechanical performance was achieved when the additives were incorporated in the SBR matrix. Carbon black was more efficient in improving most mechanical properties of the rubber composites, either in the compounds with only one of the rubbers or in their blends.

Keywords: *Elastomer blends, mechanical properties, carbon black, mica.*

Introdução

A síntese de novos materiais elastoméricos tem sido substituída por misturas envolvendo duas ou mais matrizes elastoméricas já conhecidas e/ou pela incorporação de aditivos a estas composições^[1]. A escolha das borrachas, bem como dos aditivos a serem incorporados, é feita de acordo com as propriedades que se desejam alcançar. Existem algumas razões para que borrachas sejam misturadas: para a melhoria das propriedades em relação ao elastômero original isolado^[2], para a melhoria do processamento ou para a redução do custo. As borrachas, em sua maioria, não são compatíveis umas com as outras, sendo então formados sistemas heterogêneos em que as estruturas de cada fase são preservadas, o que permite que propriedades importantes de uma borracha se mantenham nas misturas.

A dificuldade maior apresentada pelas misturas elastoméricas está na obtenção de uma vulcanização homogênea em todas as fases, pois, uma vez que os aditivos incorporados possuem diferentes solubilidades em relação a cada um dos elastômeros, estes estarão em maior quantidade na fase com a qual tiverem maior afinidade. Tem sido reportado que, em sistemas complexos como as composições elastoméricas, nas quais é utilizada uma grande variedade de aditivos, a maneira como esses aditivos são incorporados na matriz elastomérica pode resultar em materiais com propriedades diferenciadas, de tal forma que se pode evidenciar certos desempenhos mecânicos, sem que seja necessário o desenvolvimento de novas formulações^[3,4].

Uma outra forma de tentar melhorar certas propriedades físico-mecânicas das borrachas e suas misturas, é o uso de aditivos especiais, chamados de carga, dentre os quais estão o negro de fumo e a mica.

O negro de fumo é obtido pela pirólise de vários compostos orgânicos a 400 °C, como óleo e gás, a partir dos quais se formam pequenos cristais. Essa substância é composta basicamente de carbono e hidrocarbonetos aromáticos, além de alguns produtos oleosos. Sua produção pode ser a partir de madeiras resinosas, óleos e naftaleno, e é normalmente utilizado como corante, carga reforçadora e de enchimento em borrachas^[5]. A utilização dessa carga é influenciada pela estrutura, o que torna a escolha do tipo de negro de fumo a ser utilizado uma decisão de grande importância^[6]. A influência está relacionada ao tamanho, à área específica, à estrutura e à atividade superficial das partículas da carga^[7-10]. Sua adição melhora as propriedades mecânicas da borracha, influencia no comportamento viscoelástico^[11,12] e no processamento, aumentando a viscosidade do material^[13-15].

Já em relação à mica, um filossilicato, seu uso como carga reforçadora em borrachas tem sido pouco estudado, mas já se sabe que o reforço acontece em um plano e não somente ao longo de um eixo^[16]. Estudos com diversos tipos de elastômeros têm mostrado o efeito desta carga no aumento de ligações cruzadas, na melhoria de desempenho mecânico, na redução da permeabilidade ao ar e no aumento de propriedades elétricas. Como é de natureza

Autor para correspondência: *Leila L. Y. Visconde, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CP 68525, CEP 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: lyv@ima.ufrj.br*

mineral, a distribuição da mica numa fase orgânica, como é o caso dos elastômeros, torna-se difícil, sendo por isso considerada uma carga semi-reforçadora e que precisa sofrer tratamento para apresentar melhor desempenho^[17].

O caráter reforçante de cargas e seu efeito em composições elastoméricas é percebido até um certo teor máximo de carga, acima do qual novos incrementos levam ao decréscimo no desempenho da composição. A literatura reporta o valor de 30 phr de mica como o máximo teor desejável para a borracha natural^[16,17]. Ultrapassando esse valor, observa-se um decréscimo das propriedades. A utilização da mica também altera as propriedades reométricas das composições de NR, diminui o torque mínimo (M_L), o tempo de segurança (tempo de pré-vulcanização) e o tempo de cura a 90% (t_{90}), e aumenta o torque máximo (M_H). A diminuição do torque mínimo mostra que a mica facilita o processamento, já o aumento do torque máximo está relacionado a uma maior rigidez da rede elastomérica^[16,17].

A borracha natural (NR) é conhecida por apresentar excelente desempenho mecânico, mesmo em ausência de carga. Sua estrutura química é formada por cadeias de hidrocarbonetos insaturados com alta regularidade, o que permite a esta borracha desenvolver cristalização por resfriamento ou quando submetida ao estiramento^[5,18]. O copolímero de butadieno-estireno (borracha SBR) é um material apolar que, comparada à NR, apresenta elevada rigidez, menor custo e desempenho mecânico e maior resistência ao envelhecimento^[19].

George et al.^[20] estudaram as propriedades reométricas, dinâmico-mecânicas e de processabilidade de misturas SBR/NR, com diferentes teores dos elastômeros. As misturas apresentaram dois picos de tan δ , em torno de -54 e -35 °C, que correspondem às temperaturas de transição vitrea da NR e da SBR, respectivamente, indicando que as misturas são incompatíveis. Foi verificado também que as propriedades reométricas variaram substancialmente em função da composição da mistura.

Em misturas NR/SBR 50/50, a ação do envelhecimento sobre a densidade de ligações cruzadas formadas em presença de um sistema de cura eficiente foi estudada por Choi^[21]. A partir dos resultados obtidos foi verificado que a densidade de ligações cruzadas dos vulcanizados aumentou após o envelhecimento térmico. Segundo Choi, os grupos pendentes localizados nas cadeias dos elastômeros, oriundos dos aceleradores que participam da vulcanização, podem reagir com outro grupo pendente da cadeia vizinha, formando uma nova ligação cruzada.

Neste trabalho as borrachas NR e SBR foram misturadas em igual proporção em massa, porém a incorporação de aditivos foi realizada de quatro maneiras distintas. Foram estudadas também a influência de duas cargas, negro de fumo e mica, sobre as propriedades físico-mecânicas dos compostos vulcanizados.

Experimental

Os materiais utilizados neste trabalho foram: borracha natural (NR), proveniente da Braslátex Indústria e Comércio de Borrachas Ltda, tipo GEB1 (Granulado Escuro Brasileiro), peso molecular $1,0 \times 10^6$; copolímero de butadieno-estireno (SBR), fornecida pela Petroflex Indústria e Comércio S.A., tipo 1502, estireno combinado 22,7 % em peso; mica (215/B9), procedente da Brasilminas Indústria e Comércio Ltda, tipo muscovita, pó branco, 325 mesh (44 mM); negro de fumo tipo N762, fornecido pela Copebrás. Os demais aditivos foram reagentes de grau comercial.

A seguinte formulação foi utilizada para o preparo das misturas, sendo seus valores expressos em phr: elastômero NR (50); elastômero SBR (50); ativador óxido de zinco (3,0); ativador ácido esteárico (2,0); antioxidante (2,5); agente de vulcanização enxofre (1,5); acelerador TBBS (t-butil-2-benzotiazol sulfenamida) (1,1);

negro de fumo ou mica (20). Todas as misturas foram feitas em misturador de rolos Berstorff, em temperatura média de 65 °C, por aproximadamente 30 minutos.

As composições elastoméricas foram obtidas de 4 modos diferentes, em função da ordem em que os componentes da formulação foram adicionados:

- Composições C1, C1N e C1M: os aditivos, com exceção do acelerador, foram misturados inicialmente na NR e, após a homogeneização, a borracha SBR foi adicionada. Por último, à mistura homogênea, acrescentou-se o acelerador;
- Composições C2, C2N e C2M: os aditivos, com exceção do acelerador, foram misturados inicialmente na SBR e, após a homogeneização, a borracha NR foi adicionada. Por último, à mistura homogênea, acrescentou-se o acelerador;
- Composições C3, C3N e C3M: as borrachas foram misturadas antes da incorporação dos aditivos; e
- Composições C4, C4N e C4M: a cada uma das borrachas foi adicionada metade da quantidade de cada um dos aditivos, com exceção do acelerador. As composições das duas borrachas foram misturadas e, após a homogeneização, o acelerador foi adicionado.

Na nomenclatura usada para a denominação das composições, M e a segunda letra N designam presença mica e de negro de fumo, respectivamente.

As propriedades reométricas das composições foram estudadas em reômetro de disco oscilatório da marca Tecnologia Industrial - TI-100, segundo a norma ASTM D 2084, a 160 °C. As misturas goma pura (sem nenhuma das duas cargas) e SBR/NR reforçadas com negro de fumo foram ensaiadas com 1° de oscilação do disco. As amostras com mica foram analisadas com arco 3° de deformação. As composições foram vulcanizadas em prensa hidráulica sob pressão de 3,0 MPa, a 160 °C, utilizando-se os valores de tempo ótimo de vulcanização obtidos em reômetro de disco oscilatório.

Os ensaios de tração e rasgamento foram realizados segundo as normas ASTM D 412 e D 624, respectivamente, em máquina universal de ensaios da marca Instron, com velocidade de deformação de 50 cm/min. Para esses ensaios foram usados corpos de prova modelo C e tomou-se como resultado o valor da mediana de cinco determinações. O ensaio de dureza seguiu a norma ASTM D 2240 e foi determinado em durômetro Shore A.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta as propriedades reométricas das composições de NR/SBR contendo, ou não, a carga. Como descrito na parte experimental, a análise reométrica das composições goma pura (sem carga) e com negro de fumo foi realizada com 1° de oscilação do disco, enquanto que as composições reforçadas com a mica foram analisadas com arco de 3° de deformação. Por este motivo as propriedades reométricas das composições goma pura e negro de fumo não serão comparadas com as composições com a carga mineral.

Avaliando o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), tempo necessário para que 90% das ligações cruzadas tenham sido formadas, é possível perceber que todas as misturas nas quais NR é o único elastômero presente (NR, NRM, NRM) apresentam valores bem menores que as demais composições, o que pode mostrar a maior reatividade da NR frente à matriz SBR. O número de hidrogênios alílicos presentes na NR influencia fortemente esse parâmetro, refletindo no menor valor de t_{90} ^[22]. A adição de negro de fumo às composições, em todos os casos, favoreceu a reação de vulcanização promovendo a redução do t_{90} .

Em contraste com o negro de fumo, pode ser visto na Tabela 1 que a mica não apresenta efeito acelerador de vulcanização, uma vez que os valores de t_{90} não são muito diferentes daqueles obtidos

Tabela 1. Propriedades reométricas das composições de borracha natural (NR) e copolímero de butadieno-estireno (SBR) como goma pura e com negro de fumo (N) ou mica (M).

Misturas de NR/SBR goma pura						
Composições	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	$M_H - M_L$	t_{s1} (minutos)	t_{90} (minutos)	CRI (min ⁻¹)
NR	2,37	21,1	18,7	4,80	6,60	55,6
SBR	4,06	23,8	19,8	13,8	28,2	6,94
C1	2,60	21,4	18,9	8,23	13,8	18,9
C2	3,95	22,9	19,0	11,0	17,2	16,0
C3	3,50	23,0	19,5	10,4	16,2	17,4
C4	3,61	22,9	19,3	10,5	16,5	16,8
Misturas de NR/SBR com negro de fumo						
Composições	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	$M_H - M_L$	t_{s1} (minutos)	t_{90} (minutos)	CRI (min ⁻¹)
NRN	2,94	28,3	25,4	2,53	5,29	36,2
SBRN	5,87	31,9	26,1	4,20	18,0	7,25
C1N	4,06	29,5	25,4	4,25	11,1	14,6
C2N	5,64	30,1	24,5	3,59	9,70	16,4
C3N	5,19	31,1	26,0	4,02	11,2	13,9
C4N	5,19	30,4	25,2	3,45	10,3	14,6
Misturas de NR/SBR com mica*						
Composições	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	$M_H - M_L$	t_{s1} (minutos)	t_{90} (minutos)	CRI (min ⁻¹)
NRM	2,26	48,5	46,3	6,50	8,50	50,0
SBRM	9,03	44,0	35,0	9,50	26,0	6,10
C1M	3,39	51,9	48,5	9,50	15,5	16,7
C2M	6,77	54,2	47,4	8,00	14,0	16,7
C3M	5,64	53,6	48,0	9,50	16,0	15,4
C4M	4,52	53,6	49,1	8,80	14,5	17,4

* A análise reométrica destas composições foi realizada com oscilação do disco a 3°; M_L = torque mínimo, M_H = torque máximo, $\Delta M = M_H - M_L$ (variação de torque), t_{s1} ou t_{s2} = tempo de *scorch*, t_{90} = tempo ótimo de vulcanização; CRI = índice de velocidade de cura.

com as gomas, muito embora essa comparação não possa ser muito rigorosa em virtude das diferentes condições de operação do equipamento. Pode-se afirmar, no entanto, que tanto em presença do negro de fumo ou de mica, a borracha natural é bem mais reativa que a SBR e que as misturas apresentam reatividade intermediária entre essas duas borrachas.

Segundo Debnath et al.^[23,24], a diminuição da velocidade de cura na composição de SBR indica que ocorre a adsorção do sistema de cura na superfície da carga. Uma vez que o sistema de vulcanização utilizado neste trabalho é o mesmo para os sistemas NR e SBR, isto sugere o desenvolvimento de interações entre a mica e a matriz elastomérica de SBR, ou uma maior afinidade entre o sistema de vulcanização e a NR. O tempo de pré-cura (t_{s1}), conhecido também como tempo de segurança ou tempo de *scorch*, é o tempo disponível durante o qual o material pode ser processado antes que a rede de ligações cruzadas tenha sido formada. Assim, o desenvolvimento de formulações de borrachas visa escolher os aditivos de tal forma que não ocorra vulcanização do material durante o processamento. A vulcanização prematura não é desejada, já que a formação da rede impediria um posterior processamento do material. Pela Tabela 1, o tempo de pré-cura das composições de NR reforçadas com negro de fumo é sempre menor, comparado com as composições sem a carga. Estas propriedades na mistura C1 foram afetadas pela ordem de adição dos componentes da mistura, como pode ser observado na Tabela 1. Já na composição C2N, a ordem de adição influenciou somente o t_{90} . O t_{s1} em todas as composições com mica apresentou um aumento quando comparado às composições com NR. A composição C2 sem carga apresentou um baixo valor de t_{s1} , provavelmente por causa da adição dos curativos à fase SBR. A adição de mica às composições com a mistura NR/SBR não mostra uma tendência clara no t_{s1} .

O torque mínimo (M_L) está relacionado com a viscosidade das composições não vulcanizadas. Na Tabela 1 pode ser verificado que

nas composições onde os aditivos são incorporados na fase NR (C1), os valores de torque mínimo são semelhantes ao da NR isolada. A adição das cargas reforçadoras negro de fumo e mica aumentaram em todos os casos o torque máximo (M_H).

A Figura 1 apresenta as curvas reométricas das composições de NR/SBR como goma pura e com negro de fumo e reforçadas com mica, respectivamente. Analisando as curvas reométricas apresentadas nas Figuras 1a e b, não pode ser observado efeito de reversão provocado pela degradação das cadeias em todos os compósitos de mistura elastomérica desenvolvidos. O efeito da carga negro de fumo sobre o aumento da velocidade de vulcanização também pode ser observado na Figura 1a através da inclinação das curvas. Ambas as cargas de reforço contribuíram para o aumento do torque máximo das composições. A adição de SBR na mistura proporciona a eliminação do efeito de reversão como pode ser confirmada através das curvas reométricas das composições C1, C2, C3 e C4 apresentadas na Figura 1. A ordem de mistura não tem influência significativa, uma vez que as composições apresentam valores semelhantes de torque máximo.

As Figuras 2, 3, 4 e 5 apresentam os resultados de resistência à tração, alongamento na ruptura, rasgamento e dureza, respectivamente. Para as composições do tipo goma pura as propriedades de resistência à tração, ao rasgamento e alongamento na ruptura são bem superiores para a NR, em comparação com a SBR, como pode ser visto com a análise das figuras. Este fato está relacionado à característica auto-reforçadora da NR, capaz de cristalizar sob tração^[25]. As composições com negro de fumo apresentaram maior desempenho de resistência à tração e ao rasgamento frente às demais composições, como pode ser observado nas Figuras 2 e 4, o que é condizente com o seu caráter reforçante. A incorporação de SBR na proporção de 50% em massa teve como consequência o abaixamento das resistências à tração e ao rasgamento e apenas o alongamento manteve-se em valores altos.

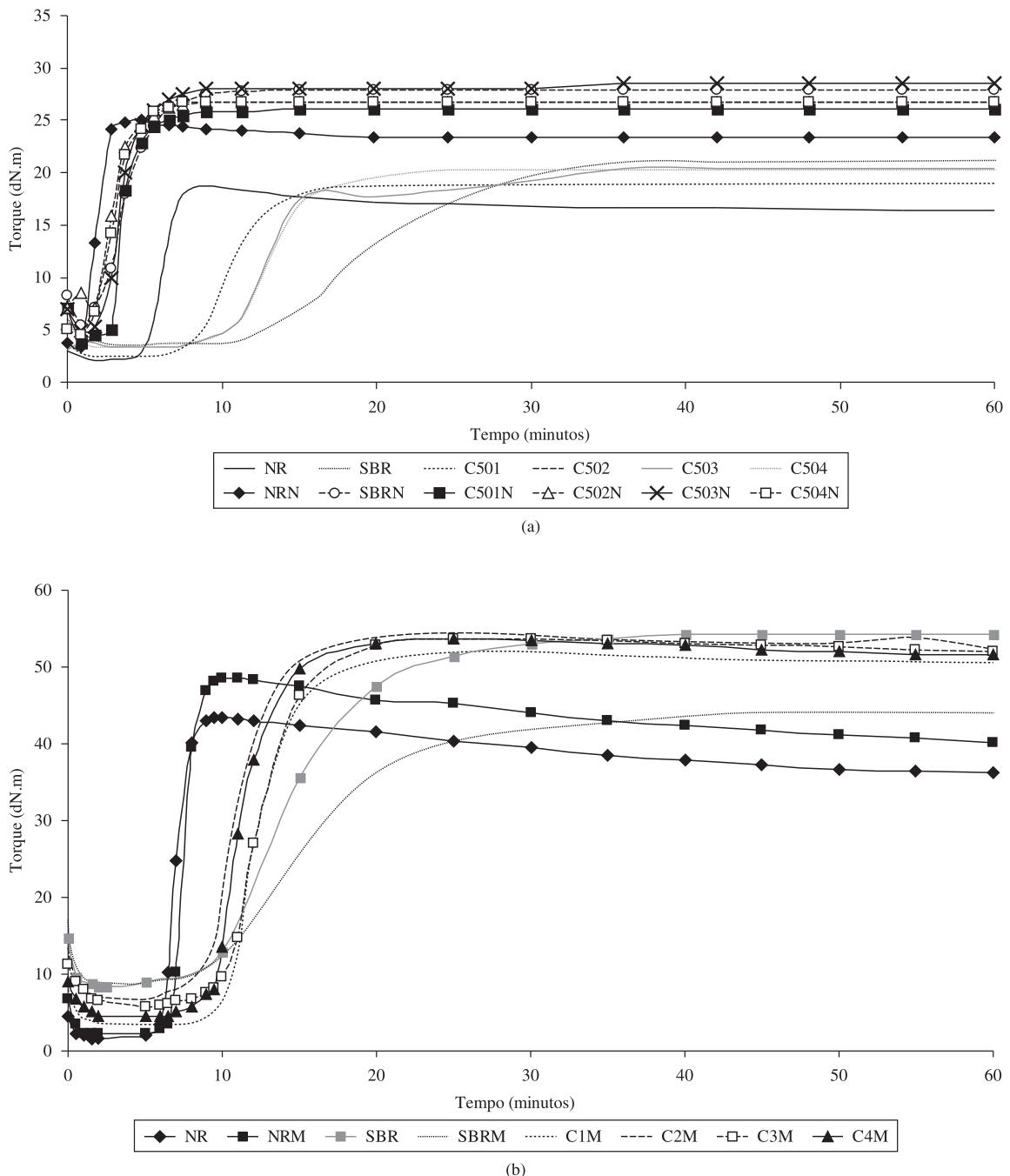


Figura 1. Curvas reométricas das composições de NR/SBR: a) goma pura e reforçada com negro de fumo e b) reforçada com mica.

Em relação à ordem de mistura, para a maioria das composições C1, onde os aditivos são incorporados primeiramente na fase NR, foram obtidos os maiores resultados de resistência à tração.

A incorporação dos aditivos na NR provoca um alto grau de degradação, confirmando que o sistema de vulcanização não é favorável a este elastômero. As composições C1 e C4 tiveram os menores desempenhos de resistência à tração e ao rasgamento. Quando as duas borrachas são misturadas, como ocorre no método 3, os valores de tempo ótimo de vulcanização situam-se entre os valores apresentados por essas duas borrachas. Desta

forma, pode-se concluir que o tempo durante o qual a composição C1N permaneceu sob aquecimento foi longo demais, provocando em sua fase uma cura excessiva, levando ao início de degradação.

A composição C2M foi a que apresentou melhores propriedades. A observação das Figuras 2, 3 e 4 mostra a diferença no grau de reforço dado pelas duas diferentes cargas. Os valores mais altos para o alongamento na ruptura das misturas com mica, apresentados na Figura 4, podem estar relacionados à estrutura laminar da mica que poderia estar atuando também como agente plastificante, facilitando a deformação dos materiais^[17].

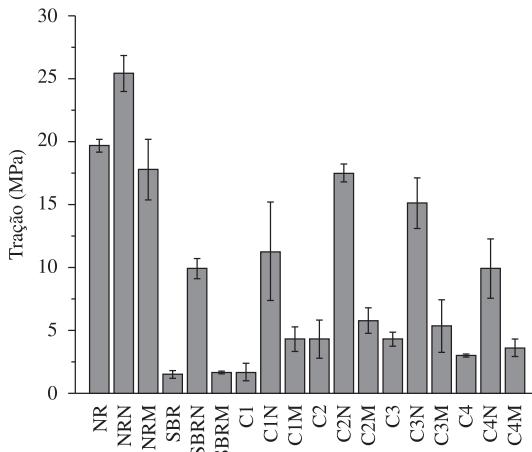


Figura 2. Resistência à tração das misturas de NR/SBR como goma pura, reforçados com negro de fumo e com mica.

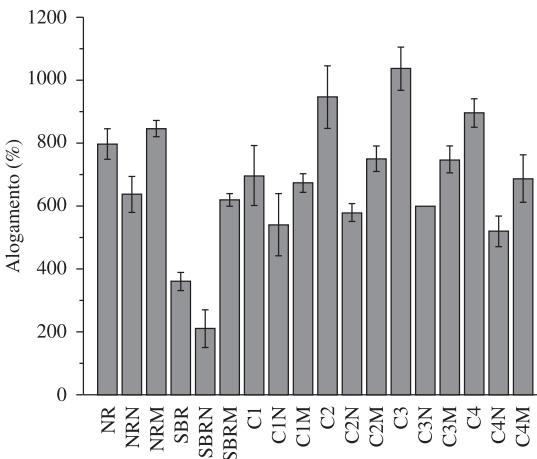


Figura 3. Alongamento das misturas de NR/SBR como goma pura, reforçados com negro de fumo e com mica.

A Figura 5 mostra os resultados de dureza Shore A das composições. Da Figura 5 pode ser observado que a SBR apresentou maior dureza devido a rigidez frente à NR. As composições com carga, como já era esperado, apresentaram valores superiores aos de goma pura e as composições com negro de fumo mostraram maior desempenho frente às misturas reforçadas com mica. O modo de preparo não sofreu grande influência nesta propriedade.

A Figura 6 apresenta os resultados de densidade de ligações cruzadas e volume de borracha inchada das composições desenvolvidas. Todas as borrachas vulcanizadas podem absorver líquidos em maior ou menor grau, o que causa um aumento de volume do artefato, conhecido como fenômeno do inchamento em solventes. O inchamento de borrachas em solventes é um processo de difusão. No início do processo, a concentração de líquido na superfície da borracha é alta, enquanto a concentração no interior da borracha é zero. À medida que o processo de difusão prossegue, as moléculas do solvente se difundem para o interior da borracha, e suas dimensões aumentam até que a concentração do solvente seja uniforme em toda a amostra, e o inchamento no equilíbrio tenha sido alcançado. A quantidade necessária de um determinado solvente para alcançar o equilíbrio depende do número de ligações cruzadas por unidade de volume que, quanto maior, menores serão o comprimento médio das cadeias de borracha entre as ligações

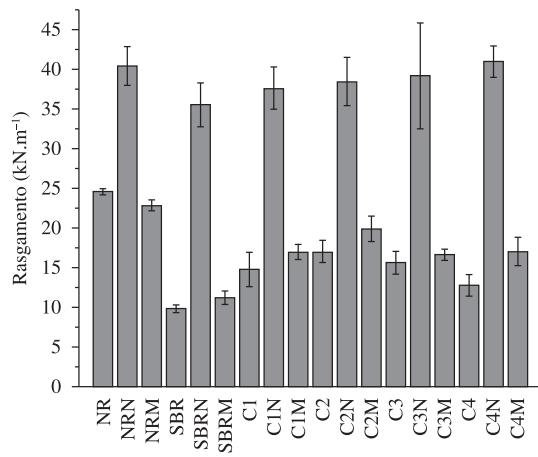


Figura 4. Resistência ao rasgamento das misturas de NR/SBR como goma pura, reforçados com negro de fumo e com mica.

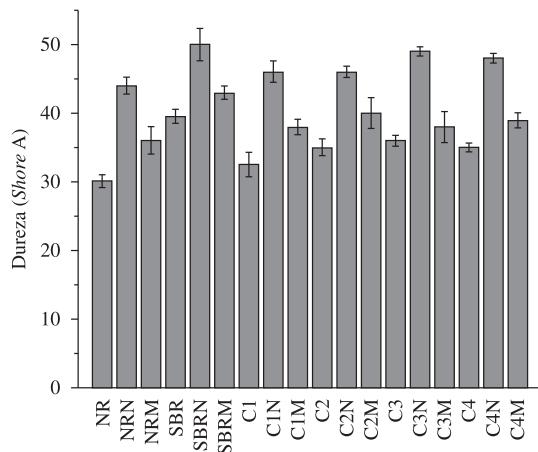


Figura 5. Dureza (Shore A) das misturas de NR/SBR como goma pura, reforçados com negro de fumo e com mica.

cruzadas e o grau de inchamento. Além das ligações cruzadas, o grau de inchamento depende da compatibilidade da borracha com o solvente, em escala molecular, e da quantidade e do tipo de carga presente na borracha. O grau de inchamento pode ser expresso pelo aumento percentual em volume, ou pela fração de volume da borracha inchada^[26].

O inchamento no equilíbrio por solvente orgânico é um dos métodos mais simples para caracterizar a estrutura reticulada dos elastômeros. Por este método é possível determinar a fração volumétrica de borracha na rede inchada (V_r), que está relacionada com a densidade de ligações cruzadas, por meio da equação de Flory e Rehner^[27]. O valor de V_r depende do poder de inchamento do solvente e da densidade de ligações cruzadas do material. V_r será maior quanto mais baixo for o poder de inchamento do solvente. Para um mesmo solvente, o maior valor de V_r significa uma maior densidade de ligações cruzadas, o que resulta em um menor inchamento^[28].

É possível observar na Figura 6a que o modo de preparo não exerce influência considerável na rede de ligações cruzadas formada. Entretanto, a adição da mica como carga de reforço influenciou significativamente a formação de ligações cruzadas nas composições desenvolvidas. As composições reforçadas com a carga mineral apresentaram maior densidade de ligações cruzadas e consequentemente menor volume de borracha inchada que as demais

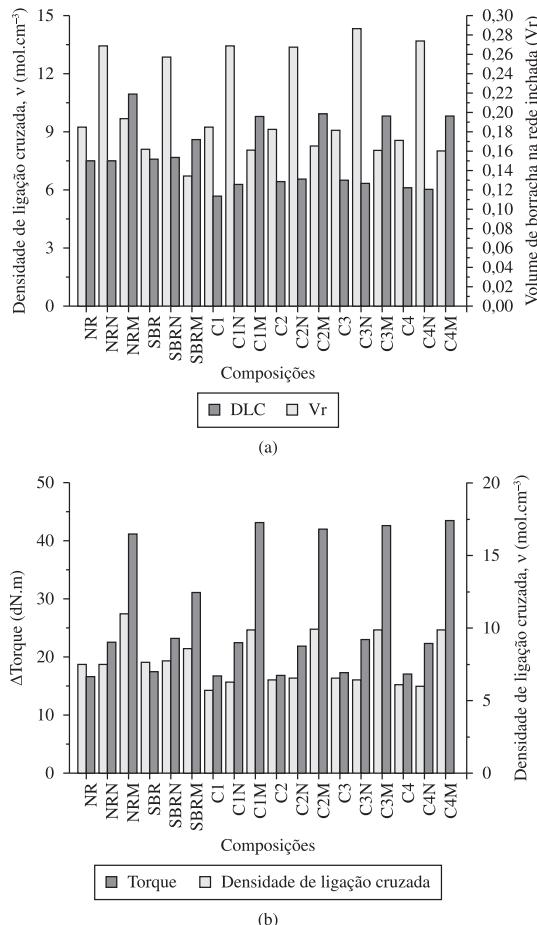


Figura 6. Resultados de a) densidade de ligação cruzada x volume de borracha inchada na rede e b) densidade de ligação cruzada x variação de torque das composições de NR/SBR como goma pura e reforçadas com negro de fumo e com mica.

misturas reforçadas com negro de fumo e com goma pura. A adição da mica provocou o favorecimento da formação das ligações cruzadas na rede elastomérica em todas as composições desenvolvidas. Na Figura 6b, pode ser observado que todas as composições com mica apresentaram maior variação de torque, o que pode ser atribuído a maior densidade de ligações cruzadas formadas.

Conclusão

A ordem em que os aditivos são introduzidos em composições contendo mistura de elastômeros exerce grande influência nas propriedades mecânicas. Em relação às resistências à tração e ao rasgamento, melhores desempenhos são obtidos quando se estimula a vulcanização da fase menos reativa em relação à reação de cura. As cargas utilizadas, negro de fumo e mica têm natureza química diferentes e graus de reforço bastante distintos. O reforço dado pelo negro de fumo às composições elastoméricas verificado na resistência à tração e ao rasgamento é muito superior ao da mica. Entretanto a mica conferiu maior capacidade de alongamento na ruptura às composições, fato este atribuído à estrutura laminar da mica agindo como agente plastificante.

A propriedades de dureza não é afetada pela ordem de incorporação dos aditivos mas apenas pela presença da carga, onde o negro de fumo atribui maior dureza às composições. A mica

apresentou considerável influência na rede de ligações cruzadas formadas refletindo em maior variação de torque e menor conteúdo de borracha inchada quando comparada às demais composições de goma pura e reforçadas com negro de fumo.

Referências Bibliográficas

- Ploenpit, B. & Worapong. - *Eur. Polym. J.*, **37**, p.417 (2001).
- El, S. H. & Sabbaagh. - *Polym. Test.*, **22**, p.93 (2003).
- Alcântara, A. F.; Nunes, R. C. R. & Visconde, L. L. Y. - *Polímeros*, **14**, p.279 (2004).
- Castro, D. F.; Suarez, J. C. M.; Nunes, R. C. R. & Visconde, L. L. Y. - *Polímeros*, **17**, p.51 (2007).
- Marinho, J. R. D. - "Macromoléculas e polímeros", Manole, Barueri, SP (2005).
- Morton, M. - "Rubber technology", 2 ed., Van Nostrand Reinhold Company, Ohio, Akron (1973).
- Dannenberg, E. M. - *Rubber Chem. Technol.*, **48**, p.410 (1975).
- Patel, A. C. & Brown, W. A. - *Rubber World*, **194**, p.20 (1987).
- Meinecke, E. A. & Taftaf, M. T. - *Rubber Chem. Technol.*, **61**, p.534 (1988).
- Derraman, M.; Zin, W. M. W.; White, J. W.; Henderson, S. J.; Norein, S.; Gómez, J. B. & Wagner, W. - *Polym. J.*, **22**, p.745 (1990).
- Hamed, G. R. & Hatfield, S. - *Rubber Chem. Technol.*, **62**, p.143 (1989).
- Ayala, J. A.; Hess, W. M.; Dotson, A. O. & Joyce, G. A. - *Rubber Chem. Technol.*, **63**, p.747 (1990).
- Ogunniyi, D. S. - *Elastomerics*, **120**, p.24 (1988).
- Kim, S. & Reneker, D. H. - *Rubber Chem. Technol.*, **66**, p.559 (1993).
- Kannabiran, R. - *Rubber Chem. Technol.*, **57**, p.1001 (1984).
- Escócio, V. A. - "Híbridos de borracha natural com mica", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2006).
- Zine, C. L. G. "Borracha natural (NR) e elastômero de butadieno-estireno (SBR) em misturas elastoméricas: modos de preparação e propriedades", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2005).
- Blow, C. M.; Hepburn, C. - "Rubber and Technology Manufacture", 2nd ed., Butterworths, London (1982).
- Marck, J. E.; Erman, B. & Eirich, F. R. - "Science and technology of rubber", 2nd ed., Academic Press, San Diego, New York (1994).
- George, S. C.; Ninan, K. N.; Groeninckx, G. & Sabu, T. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, p.1280, (2000).
- Choi, S. S. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, p.1378, (2000).
- Abreu Júnior, H. M. B. - "Influência da razão elastomérica e da sequência de adição dos aditivos sobre as propriedades de misturas de borracha natural (NR) e copolímero de butadieno-estireno (SBR)", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2007).
- Debnath, E.; De, S. K. & Kastigir, D. - *J. Mat. Sci.*, **22**, p.4453 (1987).
- Debnath, E.; De, S. K. & Kastigir, D. - *Rubber Chem. Technol.*, **61**, p.555 (1988).
- Hao, P. T.; Ismail, H. & Hashim, A. S. - *Polym. Test.*, **20**, p.539 (2001).
- Harwood, J. A. C. "The physics of raw and vulcanized rubbers", in: "Rubber technology and manufacture", 2nd ed., cap. 3, Newnes Butterworths, London (1982).
- Queslet, J. P.; Fontaine, F.; Monnerie, L. - *Polymer*, **29**, p.1086 (1988).
- Nunes, R. C. R. - "Celulose regenerada em compósitos elastoméricos", Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (1989).

Enviado: 17/12/09

Reenviado: 10/11/10

ACEITO: 28/11/10

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000040