

# Avaliação das Propriedades Termo-Mecânicas de Borracha Nitrílica após Ensaio de Compatibilidade de acordo com ASTM D 3455

Adailze L. Meyer, Gabriel P. de Souza, Suely M. de Oliveira, Fábio Tomczak, Cleuza Wasilkoski, Carlos Eduardo da S. Pinto.  
*Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, UFPR*

**Resumo:** O copolímero butadieno – acrilonitrila – NBR é comumente aplicado na confecção de gaxetas e anéis de vedação para transformadores elétricos isolados a óleo mineral. Durante o uso esses materiais permanecem em contato com óleo em temperaturas próximas a 90 °C provocando alterações físicas e químicas no material elastomérico e no óleo. Neste trabalho, estudou-se a variação das propriedades mecânicas do elastômero resultantes do ensaio de compatibilidade (ASTM D 3455)<sup>[3]</sup>. A caracterização mecânica foi realizada por ensaios de resistência a tração, dureza e análise dinâmico-mecânica (DMA). A verificação da estabilidade térmica e a composição do NBR foram obtidas através de análise termogravimétrica (TGA).

**Palavras-chave:** *Gaxetas - NBR, compatibilidade óleo mineral, ensaio mecânico.*

## Thermal - Mechanical Properties Evaluation of Nitrilic Rubber after Compatibility Test according to ASTM D 3455

**Abstract:** The copolymer of acrylonitrile and butadiene - NBR is commonly used to manufacture gaskets and seals to be used in electrical transformers insulated by mineral oil. During operation those materials are constantly in contact with oil at temperatures that can reach 90 °C, causing physical and chemicals changes in both gaskets and oil. In this paper the changes in elastomer mechanical properties after the compatibility test were studied (ASTM D 3455)<sup>[3]</sup>. This characterization was done by tension properties, hardness and dynamical mechanical analysis (DMA). The evaluation of thermal stability and composition of the NBR was carried out through thermogravimetry analysis (TG).

**Keywords:** *NBR gaskets, mineral oil compatibility, mechanical tests.*

## Introdução

É comum o uso de borracha nitrílica (NBR), copolímero butadieno-acrilonitrila, devido a excelente resistência química, ao calor e pequena deformação por compressão. A presença do grupo acrilonitrila, fortemente polar, confere ao elastômero resistência aos compostos apolares (óleo mineral isolante) e a fração polibutadieno proporciona ao polímero características elásticas<sup>[1]</sup>.

Os fabricantes de vedações para equipamentos elétricos utilizam borracha nitrílica com teor de 33% de acrilonitrila. No entanto os resultados de compatibilidade ainda não são considerados satisfatórios por não atenderem as especificações vigentes. Muitos equipamentos elétricos têm apresentado problemas de vedação, devido à incompatibilidade do óleo com a borracha<sup>[2]</sup>. As vedações e gaxetas de equipamentos elétricos em contato com óleo mineral isolante sofrem ao longo do tempo, alterações nas propriedades físico-químicas devido ao contato com o óleo

na presença de calor, afetando seu desempenho e acarretando a manutenção desses equipamentos.

As normas vigentes do setor elétrico avaliam apenas as alterações ocorridas no óleo, desconsiderando as variações apresentadas pelo elastômero que afeta o seu desempenho como vedação.

As características mecânicas e físico-químicas do elastômero dependem dos produtos usados na sua formulação, tais como, agentes de vulcanização ou cura, aceleradores, ativadores, sistemas de proteção (antioxidantes), agentes de processamento e cargas reforçantes e do seu processamento. O elastômero obtido é um material viscoelástico, ou seja, comporta-se simultaneamente como sólido elástico e um fluido viscoso. As informações a respeito do comportamento viscoelástico dos polímeros podem ser obtidas pela análise dinâmico-mecânica (DMA), ensaio de dureza Shore A, tração e relaxação.

O objetivo desse estudo é identificar quais ensaios mecânicos são mais eficientes para verificar a resistência do

elastômero em contato com fluido isolante nas condições de uso para o setor elétrico.

## Experimental

### Material

O material utilizado neste trabalho trata-se de um elastômero NBR com 33% de acrilonitrila – ACN, 30 PHR (*per hundred rubber*) de negro de carbono, 2,5 PHR de cera microcristalizada com agente de processo e cura com 4 PHR de peróxido de dicumila 40% e acelerador de cura 4 PHR de óxido de zinco.

O sistema de cura por peróxido orgânico confere ao elastômero maior resistência ao envelhecimento e ao esforço mecânico quando comparados com sistemas de vulcanização convencionais com enxofre. Segundo Royo<sup>[1]</sup>, a cura com peróxidos proporciona maior resistência térmica ao material.

O óleo mineral usado como meio isolante e de refrigeração em transformadores elétricos é de base naftênica devido à disponibilidade do mercado. Portanto, no ensaio de compatibilidade, aplicou-se o mesmo óleo.

### Ensaio de Compatibilidade

A avaliação do comportamento da borracha nitrílica após contato com óleo mineral isolante foi feita através de ensaio de compatibilidade descrito pela norma ASTM D 3455<sup>[3]</sup>.

As amostras de NBR foram cortadas em formato retangular com  $65 \text{ cm}^2 \pm 0,5$  de área de contato com óleo, e permaneceram em estufa por 20 horas a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em seguida, as amostras foram imersas em 800 mL óleo mineral isolante naftênico a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 164 horas.

Após o período de imersão em óleo, as amostras foram devidamente acondicionadas para preservar as suas características para os ensaios mecânicos.

### Ensaio Mecânicos

Para o ensaio de dureza (ASTM D 2240)<sup>[4]</sup> foi utilizado um Durômetro HPE-A Bareiss com carga de 1kgf. O indentador é pressionado sobre a amostra por 10 segundos em cinco pontos aleatórios do material. Além desse tempo foram realizadas medidas em 5, 15 e 20 segundos com a mesma carga.

O ensaio de tração (ASTM D 412)<sup>[5]</sup> foi realizado em equipamento Instron 4467, com célula de carga de 100kN, velocidade do travessão de 250 mm/min, distância entre garras de 10 mm, à temperatura ambiente, em corpos-de-prova tipo C, na forma de halteres. Este foi fixado nas garras da máquina, medindo-se a carga aplicada e a deformação feita pelo extensômetro.

Tabela 1. Resultados do ensaio de dureza Shore A

Tempo (s)	NBR antes ensaio de compatibilidade		NBR após ensaio de compatibilidade		Variação percentual (%)
	Valor médio	Desvio padrão	Valor médio	Desvio padrão	
5	58,7	0,4	58,0	0,1	-1,5
10	57,7	0,5	57,1	0,1	-0,8
15	56,7	0,2	57,1	0,1	0,3
20	56,7	0,2	57,2	0,1	1,0

Nos ensaios de relaxação de tensão aplicou-se uma carga máxima de 10,0 kgf, a uma taxa de 250 mm/min, observando a variação da tensão mecânica durante 20 minutos.

### Análise Dinâmico-Mecânica - DMA

A análise dinâmico-mecânica foi realizada em equipamento DMA 242 NETZSCH de acordo com as normas ASTM E2254<sup>[6]</sup> e E1867<sup>[7]</sup>, sendo utilizada a mesma amostra com a taxa de aquecimento variável. As condições do ensaio foram: força dinâmica e estática de 0,7N (388 MPa) e de 0,8N (500 MPa) respectivamente, constante no intervalo de temperatura  $-120 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  e taxa de aquecimento de 2, 3, 4 e 5 K/min, sob atmosfera de nitrogênio (50mL/min) à frequência de 2 Hz. O corpo de prova de seção transversal retangular nas dimensões 0,8x2x10 mm.

### Análise Termogravimétrica – TGA

Esse ensaio foi realizado em balança termogravimétrica TG 209 NETZSCH baseado na norma ASTM D6370<sup>[8]</sup>, da seguinte maneira: foram pesadas cerca de 10mg de amostra, e aquecidas a partir de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , em atmosfera inerte (nitrogênio), a uma taxa de  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  para pirólise do elastômero. Em seguida, a atmosfera do forno foi trocada para oxigênio, transformando o negro de carbono em  $\text{CO}_2$  restando no cadinho cargas minerais ou teor de cinzas.

## Resultados e Discussão

### Dureza Shore A

Tomando-se como referência o tempo indicado pela norma ASTM D 2240<sup>[4]</sup> de 10 segundos para leitura do valor da dureza

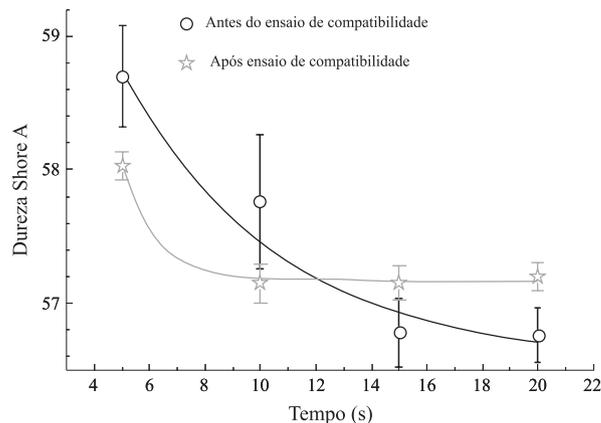


Figura 1. Variação da medida de dureza Shore A em função do tempo das amostras de NBR antes e após ensaio de compatibilidade.

Shore A, observou-se que o mesmo permaneceu praticamente inalterado após ensaio de compatibilidade. (Tabela 1)

Porém, a análise dos resultados com leituras no tempo de 5, 10, 15 e 20 s (Figura 1) mostra que o material após compatibilidade apresenta tempo de relaxação menor que o material novo.

A avaliação da dureza do material, em várias tomadas de tempo, serve de base para comparar o tempo de relaxação nos ensaios de dureza e tração, pois o desempenho de vedação do elastômero depende da relaxação de tensão a compressão.

### Análise Termogravimétrica

A Figura 2(a) apresenta a análise comparativa de variação de massa das amostras antes e após ensaio de compatibilidade. Tomando como referência a temperatura de 350 °C, que representa a temperatura final de perda de plastificantes, observa-se que houve 14 % de variação de perda de plastificante após o ensaio de compatibilidade, provavelmente, devido a absorção do óleo. No polímero base houve uma variação de 0,5% e perda por oxidação (negro de carbono e combustão incompleta de material orgânico) em torno de 1,7% decorrente da alteração da composição do elastômero durante o ensaio de compatibilidade.

Na amostra de NBR após o ensaio de compatibilidade, considerando a velocidade de degradação térmica em torno

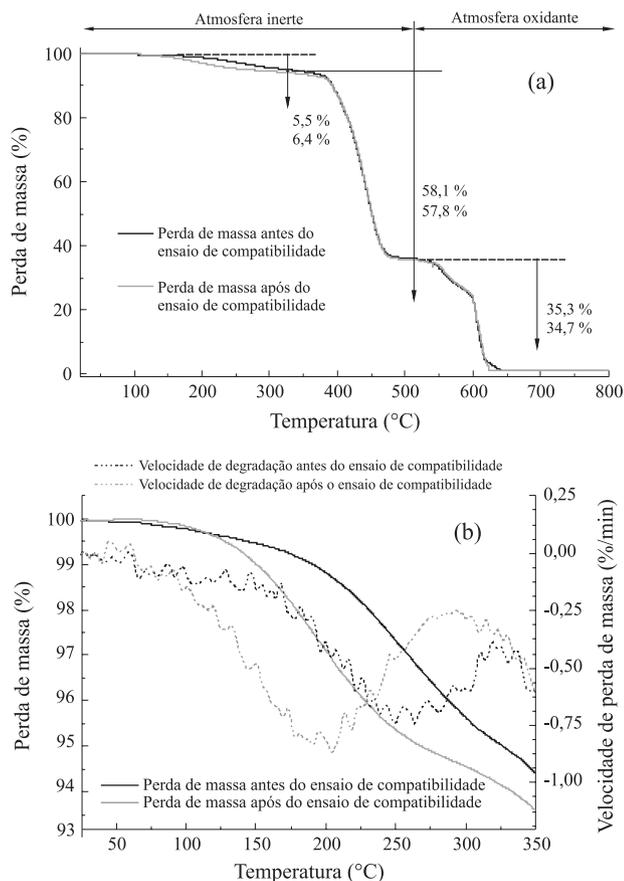


Figura 2. Curvas de TGA (a) e de velocidade de perda de massa (b) para amostras de NBR antes e após ensaio de compatibilidade.

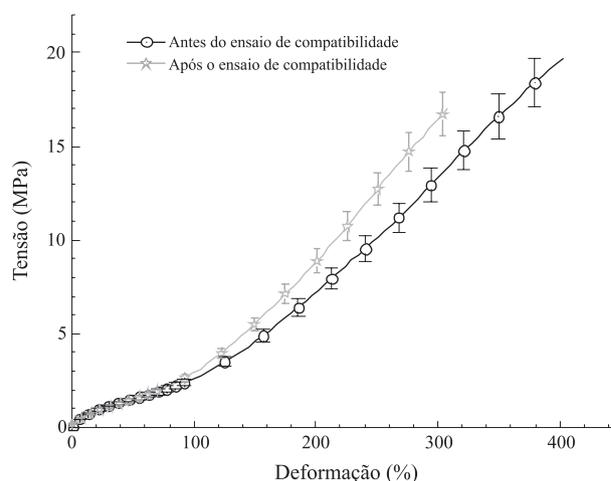


Figura 3. Comportamento das amostras de NBR antes e após ensaio de compatibilidade durante ensaio de ensaio de tração.

de 200 °C (Figura 2b) nota-se uma acentuada perda de estabilidade térmica quando comparada com a amostra antes do ensaio de compatibilidade, indicando que o óleo facilita a evaporação de plastificantes do elastômero.

### Ensaio de tração e relaxação

De acordo com a Figura 3 observa-se uma redução em torno de 14% nos valores médios de tensão máxima (20,13 para 17,63 MPa) e de 33 % para a deformação máxima (407 para 304%) no material após ensaio de compatibilidade.

Considerando a norma ASTM D 2000<sup>[9]</sup> para a avaliação de ensaios de envelhecimentos acelerados em elastômeros, é aceitável uma variação de 25% para tensão máxima e de 45% para variação de deformação máxima. Conforme o critério de desempenho estabelecido pela norma, este material seria considerado adequado para as condições de uso.

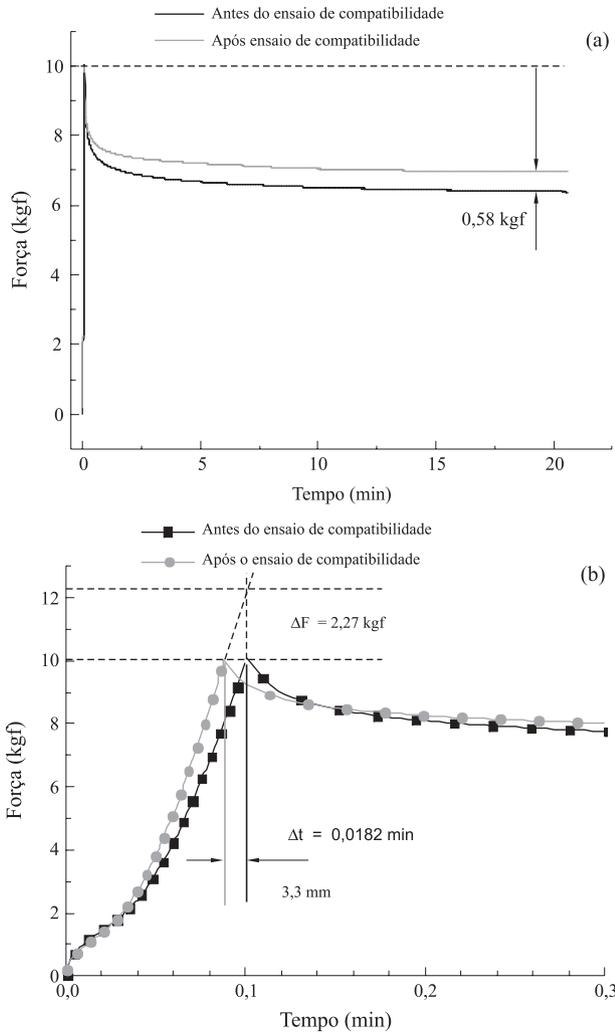
Os resultados de relaxação de tensão mecânica, Figura 4(a), demonstram um tempo de relaxação maior no material antes do ensaio de compatibilidade.

A Figura 4(b) mostra a ampliação da curva de relaxação de tensão (Figura 4a) ressaltando a aplicação da força de 10 kgf, observa-se uma redução na deformação em torno de 15% em concordância com a curva de tensão-deformação. O tempo de relaxação é avaliado pela curva após o valor máximo da tensão aplicada, mostrando que após o ensaio de compatibilidade o elastômero relaxa em um tempo mais curto. Estes resultados indicam que o óleo facilita a mobilidade dos segmentos das cadeias do elastômero.

Estes ensaios apresentam resultados coerentes com o comportamento do elastômero observado pelas demais técnicas utilizadas neste trabalho. No entanto, a obtenção dos parâmetros mecânicos durante o processo de envelhecimento da amostra em óleo seria mais eficaz, pois poderia ser acompanhada da variação dessas características ao longo das 164 horas de ensaio de compatibilidade.

### Análise Dinâmico-Mecânica

As Figuras 5(a) e 5(b) apresentam os resultados de análises dinâmico-mecânica (DMA) sob diversas taxas de aquecimento



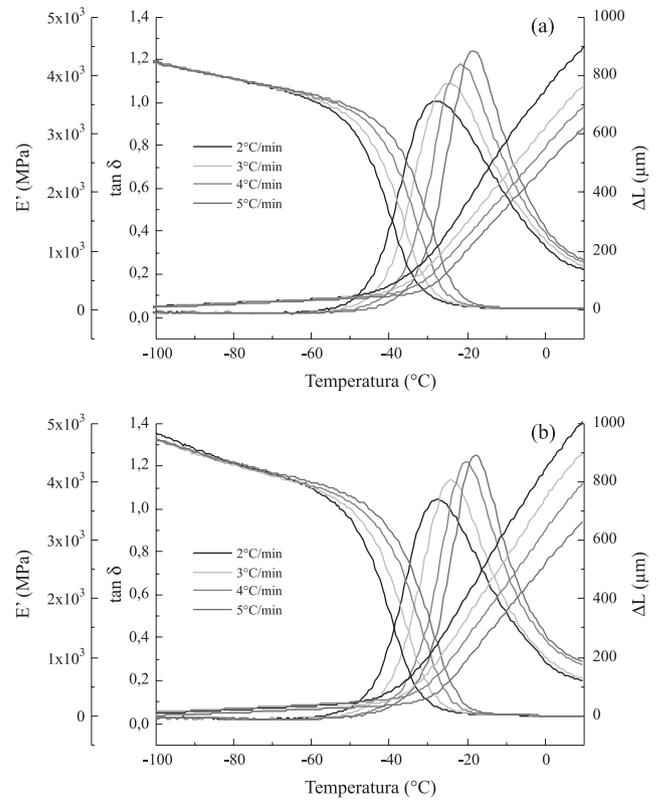
**Figura 4.** Comportamento de relaxação de tensão de amostras de NBR antes e após ensaio de compatibilidade durante ensaio de tração (a) e a ampliação destacando a diferença de deformação entre as amostras (b).

realizada em borracha nitrílica antes e após ensaio de compatibilidade. O aumento da taxa de aquecimento além de deslocar as curvas para temperaturas mais elevadas (causado pela diferença de temperatura entre a amostra e o termopar), eleva o pico de  $\tan \delta$  durante a transição.

O acréscimo da taxa de aquecimento implica aumento da taxa com que o sistema adquire novos graus de liberdade resultando em uma desaceleração, de acordo com o aumento do amortecimento mecânico durante a temperatura de transição vítrea após o ensaio de compatibilidade. Nota-se também um aumento da deformação total ( $\Delta L$ ) para menores taxas de aquecimento, pois a força atuará no sistema por maior tempo.

Para avaliar um possível deslocamento da temperatura de transição vítrea do material através de DMA é necessário eliminar a diferença de temperatura medida no termopar da temperatura real da amostra, devido a variação da taxa de aquecimento. A Figura 6 apresenta a extrapolação para uma taxa de aquecimento igual a zero para a temperatura do ponto de inflexão da curva do módulo elástico.

As amostras antes e após ensaio de compatibilidade apre-

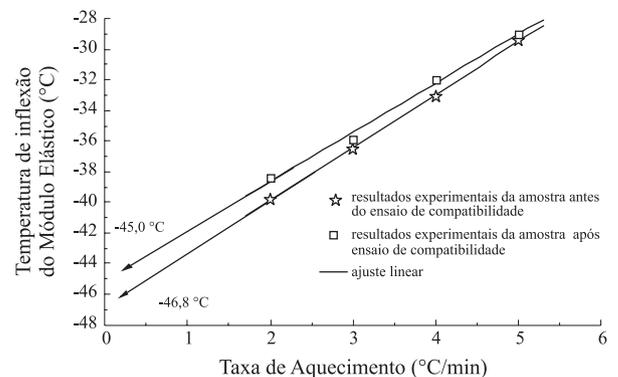


**Figura 5.** Comportamento viscoelástico de uma amostra de NBR antes (a) e após (b) ensaio de compatibilidade, sob taxas de aquecimento de 2, 3, 4 e 5 °C/min.

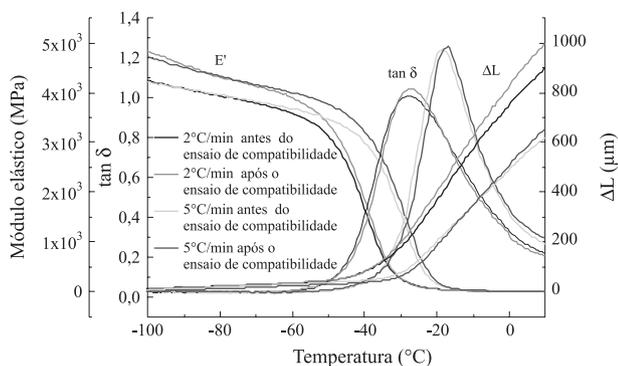
sentam temperatura de transição vítrea igual a -46,8 °C e -45 °C, respectivamente. O deslocamento da Tg após o ensaio de compatibilidade se deve, provavelmente, à entrada de óleo na estrutura do material atuando como lubrificante.

A Figura 7 apresenta uma comparação dos resultados obtidos por DMA antes e após ensaio de compatibilidade, para taxas de aquecimento de 2 e 5 °C/min.

Durante a transição vítrea as cadeias poliméricas adquirem energia suficiente para se movimentar, e a inserção de agentes lubrificantes facilita tal movimento. Em temperaturas mais elevadas a entrada de óleo na estrutura da borracha atuou como lubrificante, aumentando o amortecimento ( $\tan \delta$ ) durante a transição vítrea. A deformação ( $\Delta L$ ) da amostra



**Figura 6.** Curvas relativas à variação das temperaturas de inflexão do módulo elástico em função da taxa de aquecimento das amostras antes e após ensaio de compatibilidade.



**Figura 7.** Comportamento viscoelástico de amostras de NBR antes e após ensaio de compatibilidade, sob taxas de aquecimento de 2 e 5 °C/min.

apresentou um aumento após ensaio de compatibilidade, pois o óleo facilitou o deslizamento molecular.

Também se pode observar na Figura 7 que para temperaturas abaixo da transição vítrea, o óleo encontra-se congelado junto com a estrutura do material atuando como um impedimento para a mobilidade molecular, implicando em aumento do módulo de elasticidade ( $E'$ ).

## Conclusão

O conjunto de técnicas de caracterização utilizado neste estudo demonstra-se eficiente e suficiente para avaliar as alterações no comportamento físico-químico do elastômero após ensaio de compatibilidade.

Os ensaios de DMA, tração, relaxação e dureza, em várias tomadas de tempo, fornecem um conjunto de dados adequados para uma extrapolação temporal das propriedades. A medida de dureza em várias tomadas de tempo permite medir o tempo de relaxação, mesmo com a amostra em contato com óleo durante o ensaio de compatibilidade. O ensaio de deformação permanente por compressão (DCP) realizado conforme norma ASTM D395<sup>[10]</sup> não prevê contato com óleo e as medidas são feitas antes e após ensaio.

Os ensaios mecânicos demonstraram uma redução no tempo de relaxação do elastômero, nas condições do ensaio de compatibilidade, o que pode ser um indicativo da avaliação de desempenho do material como vedação.

Os resultados indicam a possibilidade de desenvolvimento de um dispositivo adequado para a realização simultânea de ensaio de relaxação mecânica e de compatibilidade.

## Agradecimentos

Agradecemos o apoio das instituições: Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC; Universidade Federal do Paraná – UFPR, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná – CEFET-PR e a Indústria de Vedantes Ltda – RETESP.

## Referências Bibliográficas

1. Royo, J. – “Manual de Tecnologia del Caucho”. 2ª Ed., Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, Madrid (1989).
2. Hofmann, W. – “Rubber Technology”, 2ª Ed., Hanser Publishers, New York (1996).
3. American Society for Testing and Materials, ASTM D3455-95 – “Standard Test Methods for Compatibility of Construction Material with Electrical Insulating Oil of Petroleum Origin”. 1995. Annual Book of ASTM Standards, vol.10.03, Philadelphia (1995).
4. American Society for Testing and Materials, ASTM 2240-91 – “Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness”. 1995. Annual Book of ASTM Standards, vol.09.01, Philadelphia (1995).
5. American Society for Testing and Materials, ASTM D412-97a “Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension”. 1995. Annual Book of ASTM Standards, vol. 09.01, Philadelphia (1995).
6. American Society for Testing and Materials, ASTM E 2254-03 – “Standard Test Methods for Storage Modulus Calibration of Dynamics”. 1995. Annual Book of ASTM Standards, vol. 14.02, Philadelphia (1995).
7. American Society for Testing and Materials, ASTM E1867-01 – “Standard Test Methods Temperature Calibration of Dynamics Mechanics”. 1995. Annual Book of ASTM Standards, vol. 14.02, Philadelphia (1995).
8. American Society for Testing and Materials, ASTM D 6370-99 - “Standard Test Method for Rubber-Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA)”. 1995. Annual Book of ASTM Standards, vol.09.01, Philadelphia (1995).
9. American Society for Testing and Materials, ASTM D2000-90 – “Standard Classification System for Rubber Products in Automotive Applications”. 1995. Annual Book of ASTM Standards, vol. 09.01, Philadelphia. (1995).
10. American Society for Testing and Materials, ASTM D395-97 - “Stand Test Methods for Rubber Property - Compression Set”. 1995. Annual Book of ASTM Standards, vol. 09.01, Philadelphia. (1995).

Enviado: 11/11/05

Reenviado: 15/05/06

Aprovado: 02/06/06