

NANOCARGAS COMO UMA ALTERNATIVA PARA COMPOSTOS DE BORRACHA DE ALTA PERFORMANCE

Felipe G. Ornaghi¹ (D), Jordão Gheller Jr.², Ana C. dos Santos¹, Marly A. M. Jacobi^{1*}

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre – RS, *jacobi@iq.ufrgs.br

²Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros, Sistema Fiergs

Resumo: Composições elastoméricas de borracha fluorada (FKM) com 1, 2, 4, 6, 8 e 10 phr de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) como carga única e na presença de negro de fumo (NF) (composições híbridas) foram preparadas em câmara de mistura e comparadas com uma composição contendo apenas 30 phr de negro de fumo (NF N-990 MT). As composições foram caracterizadas quanto as suas propriedades mecânicas e elétricas, comportamento frente ao solvente metil-etil-cetona (MEK) e quanto à morfologia. Os resultados indicam uma redução no grau de inchamento das composições contendo os MWCNT, assim como um significativo aumento nos módulos, principalmente a 50 e 100% de deformação e na tensão na ruptura das amostras. A composição híbrida contendo 2 phr de MWCNT e 30 phr de negro de fumo apresentou excelentes propriedades mecânicas apresentando um sinergismo em relação às duas cargas individuais. Igualmente, a condutividade elétrica das amostras contendo os MWCNT é maior, é função da provável orientação da carga compatível com uma boa dispersão da carga na matriz, propriedade também observada por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados alcançados até o presente momento colocam os MWCNT como uma carga de grande potencial a ser aplicado em borrachas de alto desempenho.

Palavras-chave: FKM, MWCNT, Negro de fumo, Nanocompósitos e Reforço.

Introdução: Fluorelastômeros são considerados elastômeros de alto desempenho por apresentarem alta resistência ao calor e a fluidos orgânicos, ótimas propriedades de isolamento elétrico, inércia química, baixa permeabilidade a gases e propriedades mecânicas destacadas, e a depender do grau de reticulação, pode ser aplicados de -45°C até 327°C¹. Estas propriedades os habilitam como materiais nas áreas automotivas, aeronáutica, indústria química. Em contatos com fluidos resistem a longos tempos de serviço mesmo a temperaturas de 200°C a 300°C, o que faz com que possam ser aplicados, em peças técnicas importantes como anéis de vedação em tubulações de óleos, gases, onde altas temperaturas e pressões podem se manifestar. Como as demais borrachas, peças técnicas de borrachas fluoradas necessitam de cargas de reforço. Novas aplicações como, por exemplo, anéis de vedação de dutos de plataformas de petróleo, cada vez mais longos e mais profundos (exploração de petróleo do pré-sal) exigem a otimização das propriedades e do tempo de vida útil destes materiais². O desafio é com as matérias-primas existentes, borrachas e cargas, aperfeiçoar ao máximo as propriedades das peças técnicas. Dentre as cargas mais estudadas e aplicadas estão o negro de fumo (em diferentes estruturas) e a sílica. Mas o surgimento, na última década de cargas de reforço alternativas, sintéticas e naturais como as argilas, os *flakes* de grafite, os nanotubos de carbono, grafenos, entre outros, tem impulsionado pesquisadores da academia e do meio produtivo a avaliar o seu efeito nas diferentes matrizes poliméricas. O efeito de algumas cargas, em matrizes termoplásticas, já está bem descrito na literatura, mas no caso dos elastômeros, a sua incorporação e dispersão pelos métodos tradicionais, constitui-se, ainda em grande desafio. O grande problema da aplicação de nanocargas reside na necessidade da desagregação das mesmas (esfoliação, delaminação) das partículas sólidas até o nível nanométrico e a manutenção da sua dispersão a este nível, na matriz elastomérica, mesmo após a vulcanização³. No contexto de maximização de propriedades, nanocargas a base de carbono vem se mostrando bastante efetivas para o incremento de propriedades térmicas, mecânicas, químicas e físicas de elastômeros⁴⁻⁶.

O objetivo do presente trabalho é mostrar o efeito de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, MWCNT, em borracha comercial fluorada frente a resistência mecânica, resistência a solvente e condutividade elétrica aplicando-se a metodologia tradicionalmente aplicada no meio tecnológico, qual seja, utilizando-se um misturador fechado e sem tratamento prévio da carga.

Experimental

Materials

Fluorelastômero comercial (FKM, 3M^{MT}DyneonTM, $d=1.86\text{g/cm}^3$), terpolímero com 68,6% (em massa) de flúor, contendo bisfenol AF como agente de cura, foi utilizado como matriz elastomérica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), razão de aspecto >150 (Nanocyl, grade NC 7000), negro de fumo, N-990 MT, e Ca(OH)_2 e o MgO, como aditivos foram utilizados.

Preparação das amostras

As amostras foram processadas em câmara de mistura (69 cm^3 , fator de enchimento de 70%), acoplada a um reômetro de torque instrumentado, Haake, rotores do tipo roller, a 50°C e 50 RPM. Diferentes teores destas cargas na borracha de FKM foram avaliados, onde se prepararam 10 amostras diferenciadas pelo teor de carga, com formulação básica de 100 phr de FKM, 3 phr de MgO, 6 phr de Ca(OH)_2 , cujas formulações se encontram na Tabela I. As amostras foram curadas em prensa hidráulica no tempo determinado a partir das curvas reométricas. Segue-se uma pós cura de 24 horas a 200°C em uma estufa.

Tabela I. Formulações utilizadas para obtenção dos compósitos e nanocompósitos de FKM.

Ingredientes	FKM (phr)	FKM NF (phr)	FKM 1 (phr)	FKM 2 (phr)	FKM 4 (phr)	FKM 6 (phr)	FKM 8 (phr)	FKM 10 (phr)	FKM 2 Hib. (phr)	FKM 4 Hib. (phr)
FKM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
N 990	-	30	-	-	-	-	-	-	30	30
MgO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Ca(OH)_2	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
MWCNT	-	-	1	2	4	6	8	10	2	4
Total	109	139	110	111	113	115	117	119	141	143

Para o inchamento seguiu-se a metodologia de Wei e Qiu ⁶, norma ASTM D6814 em metil-etil-cetona, (MEK) calculando-se o grau de inchamento, Q, pela expressão $Q = [(m_f - m_i)/m_i] \times 100$; sendo m_f a massa da amostra inchada e m_i a massa inicial.

Os ensaios de tensão-deformação foram realizados em máquina de ensaios EMIC DL 5000/10000, (célula de carga de 200N, velocidade de 50 mm/min.), em corpos de prova descritos na norma ASTM D412 formato tipo B. A dureza dos compostos desenvolvidos foi determinada utilizando o durômetro escala Shore A.

As imagens de MEV foram obtidas em um equipamento FEG-SEM modelo Mira 3 da Tescan. O material foi fixado sobre um porta amostra (*stub*) de alumínio usando uma fita dupla-face com a seção do corte da superfície da amostra revestida em ouro por 30 segundos, seguindo-se a análise e obtenção das imagens.

A resistividade volumétrica dos compósitos foi medida em placas com espessura $\sim 1,4\text{mm}$ utilizando um eletrômetro Modelo 6517B, da Keithley, com uma voltagem alternada de 50V. Os dados de resistividade foram convertidos para condutividade.

Resultados e Discussões

A **Fig. 1** e **Fig. 2** apresentam as curvas de evolução do torque em função do tempo na mistura dos componentes. Os diferentes de tempos de mistura justificam-se pelo fato do volume aparente das cargas ser muito diferente. O torque aumento significativamente para as amostras com maiores teores de nanotubos enquanto que as amostras com baixos teores apresentam comportamento muito similar à amostra sem carga. O aumento do torque é consequência do aumento da viscosidade dos compostos, e este aumento de viscosidade deve aumentar as forças de cisalhamento, contribuindo para uma melhor dispersão da nanocarga na matriz, resultando em efeitos de reforços superiores como é demonstrado na sequência dos resultados.

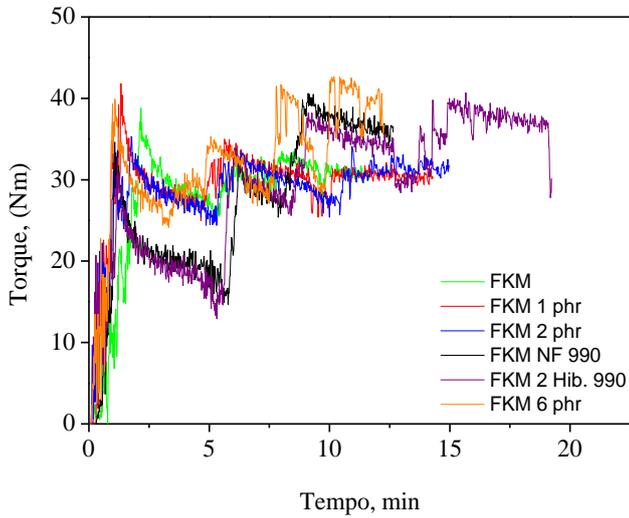


Figura 1. Evolução do torque em função do tempo no processamento de amostras de FKM com MWCNT

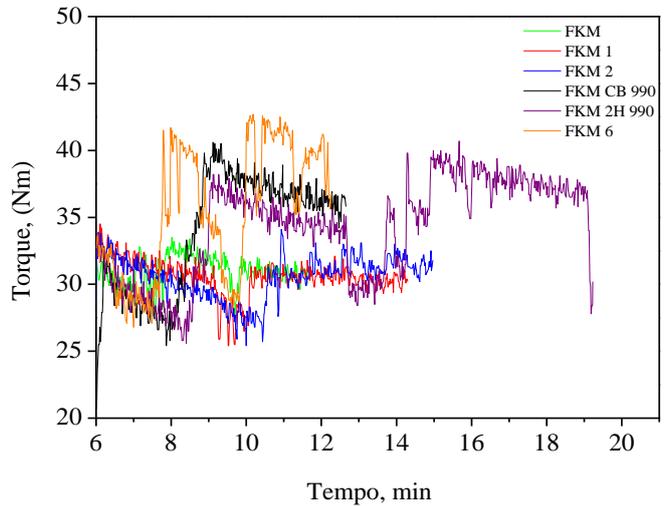


Figura 2. Ampliação da região final da Figura 1, evolução do torque.

A **Fig. 3** apresenta as curvas medianas das medidas de tensão-deformação em função do teor de carga, assim como uma amostra com o NF 990, recomendado para ser utilizado em matriz de FKM e duas amostras híbridas, onde adicionou-se 2 e 4 phr de nanotubos ao NF. Constata-se que, já a partir de baixos teores de nanotubos de carbono, 1 e 2phr, aumenta, significativamente, a resistência mecânica das amostras quando comparadas ao FKM puro e a presença de 4 phr de MWNCT resulta em uma resistência mecânica superior a 30 phr de NF. A incorporação de 2 phr de nanotubos praticamente duplicou o módulo a 300%, enquanto a incorporação de 30 phr de NF apenas triplicou. Nota-se que o efeito dos nanotubos é muito superior ao negro de fumo. Vale destacar, ainda, que à medida que a resistência à tração aumenta, diminui a elongação, de forma que a amostra contendo 10 phr de nanotubos sofre uma redução significativa na sua deformação, alcançando apenas 100%, enquanto a amostra comparativa do NF resiste até 350%. A amostra FKM 4 phr, em 200% de deformação apresenta um aumento de ~400% em relação à amostra pura enquanto a amostra com NF 30 phr apresenta um aumento de ~270%, para um teor de carga de 7,5 vezes maior, em peso. Para efeitos de comparação a **Fig 4** apresenta os valores de tensão para 100% de deformação.

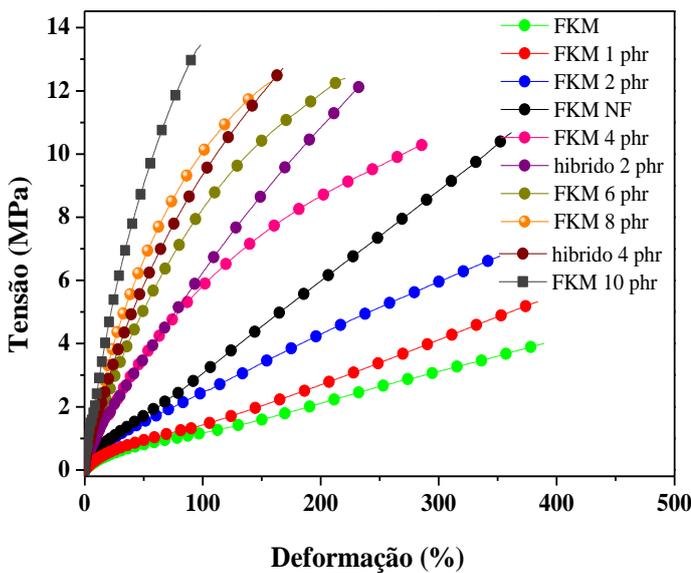


Figura 3. Resistência mecânica de FKM em do teor de MWCNT

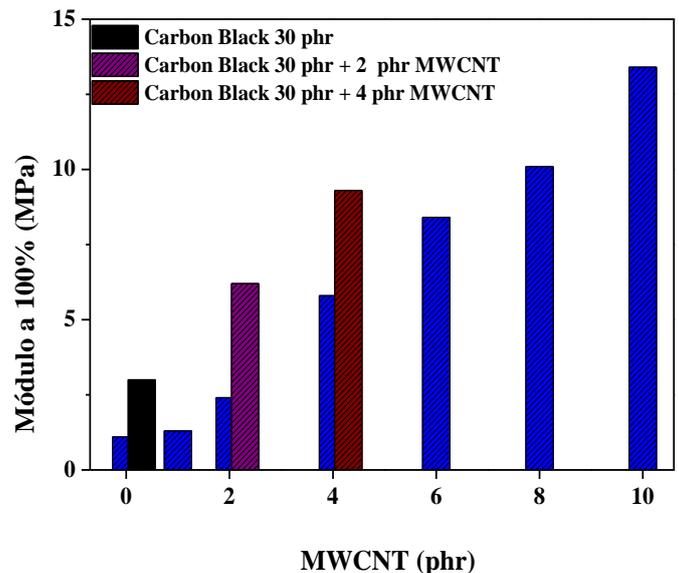


Figura 4. Módulo a 100% da amostra pura e das amostras com cargas.

Facilmente, constata-se que os valores aumentam com o aumento do teor de carga e como era de se esperar, o maior valor determinou-se para a amostra com 10 phr, exibindo um valor quatro vezes maior do que o FKM-NF. Comportamento de destaque apresentam as amostras híbridas, FKM NF 2phr e 4phr MWCNT, as quais apresentam valores altos de tensão a 100% de alongação. Portanto, os nanotubos comportam-se como nanocargas na nossa matriz de FKM. Isto é um indicativo que mesmo com o processo tradicional de mistura, e sem um tratamento prévio da nanocarga, atingiu-se uma boa dispersão. Segundo a literatura⁷, uma boa dispersão aliada a uma boa interação matriz-carga, seja por forças de adsorção física e/ou química resultam em boas propriedades. Este fenômeno é corroborado pelas medidas de inchamento e pelas análises de microscopia a serem comentadas em seguida.

A **Fig. 5** apresenta os valores do grau de inchamento em função do tempo e a Tabela II os valores de inclinação da curva. Lembrando que o grau de inchamento em um dado solvente é proporcional à densidade de reticulação, que no nosso sistema se mantém constante e também é uma medida indireta da interação matriz-carga e, no caso de nanocargas não isométricas, pode estar relacionado com a morfologia da carga. Cargas planas podem exibir propriedades de barreira. No sistema sob análise, constatamos uma tendência menor de inchamento em função do tempo com o aumento do teor de MWCNTs. As cadeias poliméricas fortemente adsorvidas na superfície da nanocarga, não devem interagir tão fortemente com o solvente quanto as demais cadeias, provocando este efeito. Quanto maior o número destas cadeias envolvidas, menor o grau de inchamento. Alguns autores consideram este efeito como sendo um efeito uma maior densidade de reticulação⁸. Discordamos desta opinião, e consideramos que este fenômeno é consequência e indicativo do grau de dispersão da carga, maior área superficial disponível para uma interação com a matriz e da capacidade da matriz interagir com a carga.

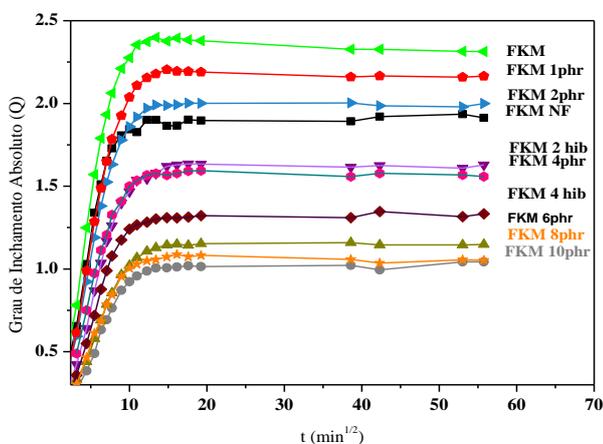


Tabela II. Valores de inclinação das retas obtidas pela Figura 5.

Amostra	Inclinação
FKM	0.279
FKM NF	0.238
FKM 1phr	0.256
FKM 2phr	0.229
FKM 4phr	0.182
FKM 6phr	0.118
FKM 8phr	0.108
FKM10phr	0.081
FKM 2hib	0.175
FKM 4hib	0.161

Figura 5. Equilíbrio do inchamento em função do tempo para as amostras.

A **Fig. 6** apresenta os valores do grau de inchamento no equilíbrio, em metil-etil-cetona. Constatamos como era de se esperar, que à medida que aumenta o teor de carga, diminui o grau de inchamento. As amostras com somente 1 e 2 phr de nanotubos de carbono apresentam valores próximos a amostra com 30phr de negro de fumo. Analisando-se a cinética de inchamento, constatamos que o tempo necessário para se atingir o equilíbrio no inchamento, aumenta como o teor de carga, fenômeno refletido no valor da inclinação da reta, grau de inchamento em função do tempo.

Na **Fig. 7** encontram-se os resultados de dureza Shore A das amostras. Observa-se que com o aumento da quantidade de MWCNTs, ocorre um contínuo aumento no valor da dureza. A dureza dos compostos de FKM ocorre devido aos nanotubos de carbono apresentar uma rigidez maior que a matriz polimérica, por consequência uma maior quantidade destas nanocargas aliada a boa dispersão um maior incremento na dureza do material ocorrerá.

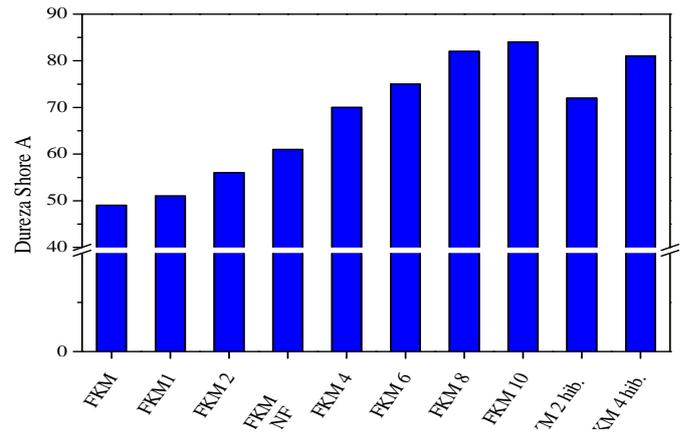
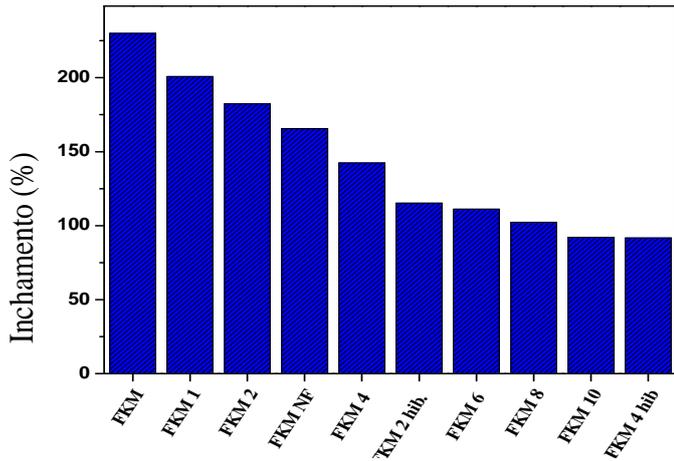


Figura 6. Teor inchamento do FKM puro das amostras contendo diferentes teores de carga.

Figura 7. Dureza Shore A das amostras de FKM tendo MWCNT como carga.

A **Fig. 8** apresenta as imagens de MEV-FEG de algumas amostras com diferentes teores de nanotubos. Constata-se uma boa dispersão dos MWCNTs na matriz de fluorelastômero, como todas estão na mesma escala, qualitativamente, evidencia-se maiores aglomerados nas amostras com maior teor. A análise da amostra FKM 4phr em maior ampliação mostra a formação de uma rede de carga nesta matriz, morfologia que deve ser responsável pelas excelentes propriedades mecânicas exibidas por esta amostra. Observando-se atentamente as imagens, constata-se a ausência de qualquer falha ou defeito próxima à carga, o que é um indicativo da boa interação desta carga com a matriz elastomérica, refletindo-se nas propriedades mecânicas e na diminuição do grau de inchamento.

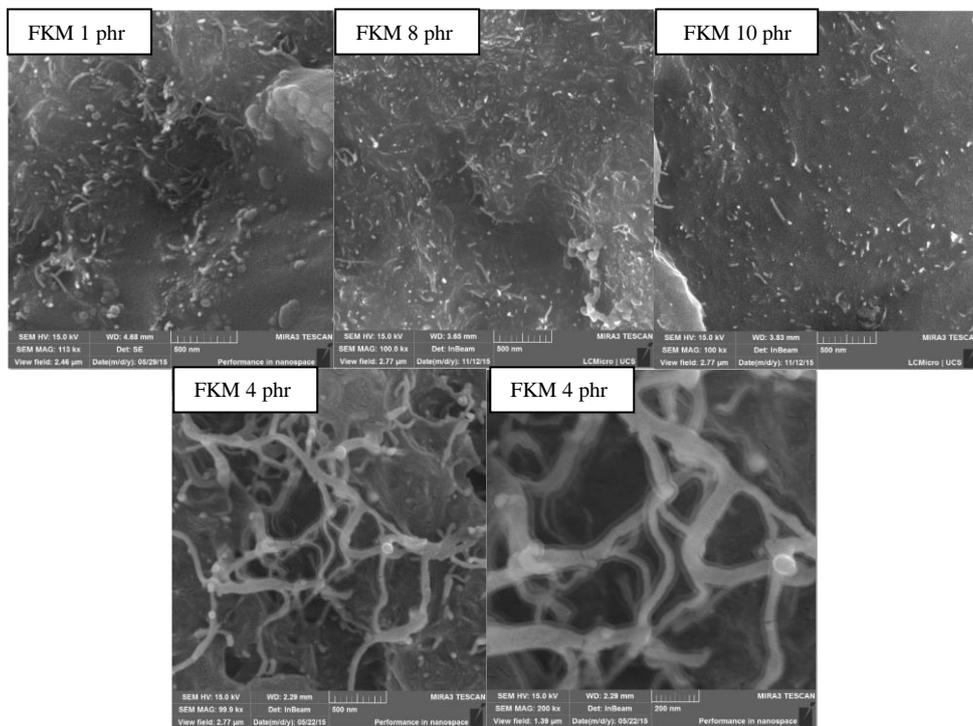


Figura 8 Imagens MEV-FEG da seção de corte de algumas amostras de FKM vulcanizadas contendo diferentes teores de MWCNT.

Um dos objetivos de se introduzir os nanotubos como carga é a sua condutividade elétrica. A **Fig. 9** apresenta a condutividade elétrica das formulações. Em ambos os gráficos, constata-se que a partir de um certo teor de carga, tem-se uma variação brusca da condutividade, fenômeno interpretado como o limite de percolação da carga e a formação de uma rede de carga. Os resultados da 9 a) foram obtidos com amostras não orientadas e não tratadas em cilindro aberto antes da cura e a sua resistividade foi medida em equipamento cujo limite de detecção é de 10^{-6} . Os resultados registrados na Figura 9 b) forma determinados em equipamento mais sensível e em amostras orientadas em cilindro aberto, antes da cura. Em ambos os casos tem-se uma variação brusca da condutividade a partir de 4phr de nanotubos no primeiro caso, mas no segundo já constata-se esta variação entre 0,5 e 1phr. A amostra pura não apresenta condutividade tão pouco as amostras com valores muito baixo.

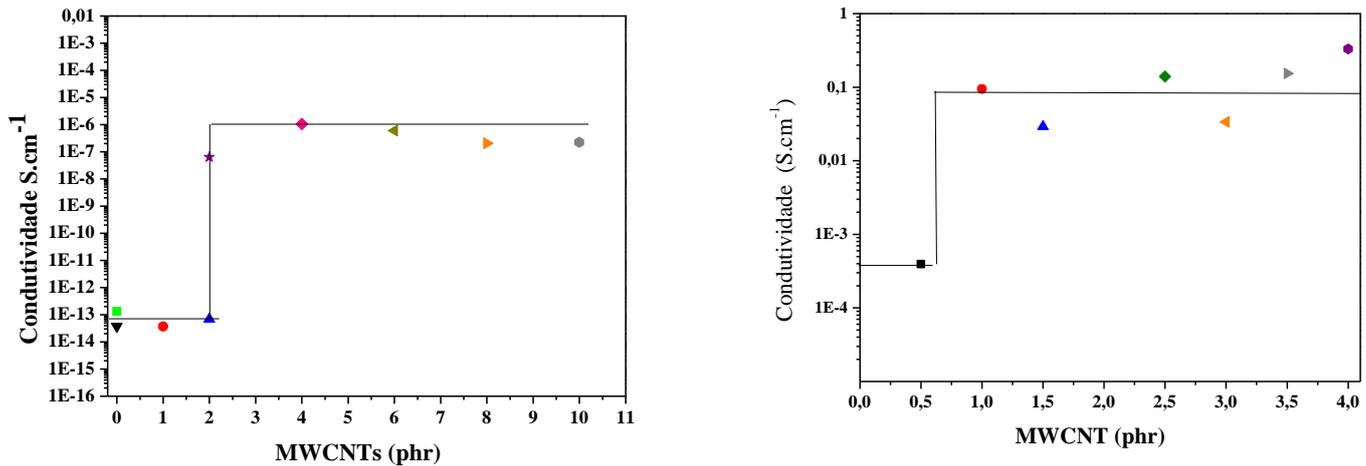


Figura 9. Condutividade elétrica de formulações de FKM com diferentes teores de nanotubos
a) Amostras não orientadas b) amostras orientadas no cilindro aberto

Nas imagens de MEV constatamos a formação de uma rede carga muito pronunciada e bem nítida na amostra da série não orientada, com 4phr de nanotubo, a qual, também apresentou boa resposta nas demais propriedades. A morfologia da carga, em forma de tubos com alta razão de aspecto é responsável pela formação de rede de condutividade já em baixos valores de carga. A condutividade aumenta, rapidamente, com a inclusão de um teor maior de nanotubos, que tem como maior qualidade incrementar propriedades elétricas em matrizes poliméricas mesmo com baixos teores, devido a sua condutividade elétrica intrínseca associada a alta razão de aspecto⁷. Os estudos devem continuar visando-se relacionar o fator orientação com o limite de percolação assim como a otimização das condições de incorporação desta nanocarga visando atingir-se um altos graus de dispersão.

Conclusões

No presente trabalho é possível se demonstrar que cargas especiais como nanotubos de carbono de parede múltipla podem ser incorporados em elastômeros fluorados como FKM, por meio da metodologia tecnologicamente aplicada na obtenção de composições elastoméricas, ou seja, em massa, em câmara de mistura fechada ou em cilindro aberto. A incorporação de MWCNT reduziu o grau de inchamento significativamente, mais do que os 30 phr de negro de fumo. Através do MEV-FEG é possível observar uma dispersão uniforme dos nanotubos na matriz elastomérica. A análise dos resultados indica um aumento contínuo em propriedades como resistência à tração, módulo e dureza demonstrando o caráter de reforço dos MWCNTs na matriz fluoroelastômero. Além disso, ocorre um o aumento em condutividade elétrica alcançando um caráter de semi-condutor já com baixos teores de carga. De uma maneira geral, pode-se concluir, que os nanotubos de carbono apresentam um grande potencial para serem utilizados como carga de reforço em elastômeros fluorados, podendo gerar composições com excelentes propriedades de resistência à solventes, propriedades mecânicas, elétricas e térmicas.

Agradecimentos

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Centro Tecnológico de Polímeros SENAI-CETEP, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – IFRS – Campus Caxias do Sul, Universidade de Caxias do Sul (UCS), por análises realizadas. À Nanocyl e 3M Brasil pelos materiais fornecidos. Ao CNPq pela bolsa concedida ao Felipe Ornaghi e à FAPERGS pela bolsa IT concedida à Ana Carolina dos Santos.

Referências Bibliográficas

1. Moore, A. L.; Fluorelastomers handbook: The Definitive User's Guide and Databook 2006, Nova York: William Andrew.
2. Nygard, H.; Compatibility Between Elastomers and Oilfield Chemicals on the Kristin Subsea Wellhead Structure 2006, In 5th Internacional MERL Conference, Rapra, Ed. ,
3. Galimberti, M., et al.; Recent Advancements in Rubber Nanocomposites *Rubber Chemistry and Technology*, 2014, 87, 417.
4. Pham, T. T.,; Sridhar, V.;Kim, J. K.; Fluorelastomer-MWNT Nanocomposites-1: Dispersion, Morphology, Physico-Mechanical, and Thermal Properties *Polymer Composites*, 2009, 30, 121-130.
5. Gao, J., et al.; Preparation and properties of organo-montmorillonite/fluorelastomer nanocomposites *Applied Clay Science*, 2008, 42, 272-275.
6. Wei, J.;Qiu, J.; Allyl-Functionalization enhanced thermally stable graphene/fluorelastomer nanocomposites *Polymer*, 2014, 55, 3818-3824.
7. Bokobza, L.; Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review *Polymer*, 2007, 48, 4907-4920.
8. Leblanc, J. L.; Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds *Prog. Polym. Sci.*, 2002, 27, 627-687.