

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE NANOTUBOS DE CARBONO NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS E MECÂNICAS DE COMPOSTOS DE FLUORELASTÔMERO

Maykon Makiyama¹

Carlos A. Klimeck Gouvea¹

Rogério Gomes Araujo²

Resumo: O fluorelastômero é um polímero que se destaca entre as borrachas de aplicação industrial pela resistência térmica e química, podendo ser utilizado em aplicações de exposição contínua em temperaturas entre -40 e 204°C. Entretanto, a resistência ao rasgamento deste material é significativamente reduzida em temperaturas elevadas, o que causa aumento do descarte de peças defeituosas que se rompem durante o processamento, no momento da extração do molde a quente. Nanotubos de carbono são nanopartículas que vêm despertando interesse para utilização em compósitos poliméricos devido ao potencial de reforço de propriedades mecânicas e modificação de condutividade elétrica, podendo ser uma alternativa para o aumento da resistência ao rasgamento de fluorelastômeros. O objetivo do trabalho foi avaliar a influência do teor de nanotubos sobre as propriedades reológicas e mecânicas dos compósitos. Nanocompósitos, com teores de nanotubos entre 0,5 e 3,0 pcr (partes por cem partes de resina), foram obtidos pelo método de preparação em misturador aberto de cilindros seguido de cura por compressão a quente. Os materiais obtidos foram caracterizados por reometria de torque e ensaios mecânicos de resistência ao rasgamento e à tração e avaliação da deformação permanente por compressão, alcançando-se um aumento de até 25% na resistência ao rasgamento e 70% na deformação por compressão.

Palavras-chave: Fluorelastômero. Nanotubos de carbono. Nanocompósito.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o desenvolvimento da

área de nanotecnologia teve avanços significativos, principalmente pelo potencial de obtenção de novos produtos e novas propriedades para produtos já existentes, trazendo benefícios para diversas áreas como eletrônica, medicina, energia, aeroespacial, saúde, segurança, agricultura e materiais (ANTONUCCI *et al.*, 2003).

Os nanotubos de carbono (NTC) foram descobertos em 1991 por Sumioljima (IJIMA, 1991) e desde então, muita atenção vem sendo dedicada a este material devido ao seu grande potencial de aplicação e extraordinárias propriedades físicas, químicas e elétricas (ANTONUCCI *et al.*, 2003). Muitos estudos de nanocompósitos envolvendo nanotubos de carbono tem sido realizados em função destas propriedades (GARDEA E LAGOUDAS, 2014; JIN *et al.*, 2014).

Partículas com dimensões nanométricas, normalmente fibrosas ou em forma de lamelas e esferas vem sendo incorporadas a matrizes poliméricas para obtenção de materiais diferenciados. Nanocompósitos poliméricos têm se mostrado vantajosos em relação aos compósitos convencionais, uma vez que a adição de pequenas quantidades de nanopartículas ocasiona uma alteração significativa nas propriedades finais do polímero matriz. Este fato é atribuído à elevada área superficial das partículas, resultando em uma área de interface

¹Centro Universitário Tupy - UNISOCIESC

²Centro Universitário Tupy – UNISOCIESC. E-mail: araujo@sociesc.org.br

com a matriz muito maior em comparação com os compósitos convencionas. Compósitos de matriz polimérica são exemplos clássicos de materiais utilizados pelas indústrias visando melhoras nas propriedades mecânicas e químicas dos componentes (AJAYAN *et al.*, 2003). Fluorelastômeros (FKM) são polímeros altamente resistentes térmica e quimicamente após sua completa vulcanização, podendo ser utilizado para fabricação de produtos aplicados em uma ampla faixa de temperatura, entre -40°C e 204°C. Além disto, são resistentes a uma grande variedade de produtos químicos como solventes e combustíveis e apresentam alta resistência à oxidação atmosférica, radiação solar e ozônio. As principais aplicações dos fluorelastômeros são peças automotivas, tais como gaxetas, retentores, mangueiras de combustíveis e vedações (BRYDSON, 2000).

Em relação ao processo de vulcanização dos FKM, o tempo para a total de cura pode chegar a 24h, sendo inviável a permanência do composto por tanto tempo em uma linha de produção. Para solucionar este problema, o processo industrial evolui uma vulcanização parcial do composto, durante um tempo suficiente para que o elastômero moldado assumira a forma do produto, e em seguida este é retirado do molde e levado a uma estufa para complementação da cura. Como no momento da extração do molde o elastômero não está completamente vulcanizado, é muito comum haver rasgamento dos produtos, o que eleva os custos de produção, tanto pela perda do produto que não pode ser reprocessado, quanto pelo tempo de utilização dos equipamentos e mão de obra. Fluorelas-

tômeros são materiais relativamente caros, podendo custar até cinco vezes mais que um produto fabricado com outros elastômeros.

A utilização de nanotubos de carbono como partículas de reforço em nanocompósitos de matriz de fluorelastômero é uma alternativa a ser estudada para elevar a resistência ao rasgamento deste material. O objetivo desse trabalho foi avaliar a influência do teor de nanotubos de carbono sobre as propriedades reológicas e mecânicas de nanocompósitos Fluorelastômero/NTC.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Para a preparação dos nanocompósitos foram utilizados nanotubos de carbono de parede múltipla, com diâmetro externo entre 20 e 30 nm e comprimento entre 10 e 30 µm, funcionalizados com grupos carboxila, fornecidos por Cheap Tubes INC., Vermont (EUA). O teor de grupos carboxila nos nanotubos foi de 1,2 % em massa, segundo o fabricante.

O fluorelastômero utilizado neste trabalho foi o Dyneon® FC-2174, um copolímero de fluoreto de vinilideno e hexafluoropropileno, fornecido pela 3M do Brasil. A escolha desse elastômero deu-se pela boa relação custo benefício, visto que possui baixa viscosidade, o que facilita a injeção no interior da cavidade, e rápida vulcanização. Após a vulcanização completa, apresenta resistência à tração de 16,9 MPa, módulo de elasticidade de 7,2 MPa e deformação na ruptura de 180%, segundo o fabricante.

Na preparação do composto elastomé-

rico foram utilizados os seguintes aditivos: negro de fumo (SevarcarbMT990) fornecido pela Fragon, óxido de magnésio (Oximag TN-6) fornecido pela Buschle&Lepper, óxido de cálcio (Cobrascal) e carbonato de cálcio natural, ambos fornecidos pela Auriquímica.

2.2 Preparação dos nanocompósitos

As formulações dos nanocompósitos foram preparadas em misturador aberto de cilindros, modelo BML 150 fabricado pela Luxor, com diâmetro e comprimento do cilindro de 150 mm e 300 mm. Foram obtidas formulações a partir de 200 g de fluorelastômero com as composições descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição das formulações dos nanocompósitos em pcr (partes por cem de resina)

Componente	Função	Formulações (quantidade em pcr)			
		Base	NC05	NC15	NC30
Fluorelastômero (Dyneon FC-2174)	Elastômero	100	100	100	100
Negro de fumo	Carga	8	8	8	8
Óxido de magnésio	Capturador de Fluoretos	3	3	3	3
Carbonato de cálcio	Carga	6	6	6	6
Óxido de cálcio	Auxiliar	8	8	8	8
Nanotubos de Carbono	Partículas de Reforço	-	0,5	1,5	3,0

Fonte: Produção do próprio autor

A preparação dos nanocompósitos foi realizada pelo método de mistura com o polímero fundido (meltblend). O processo teve início com a mastigação do elastômero por 2 min e em seguida foram adicionados os demais aditivos na seguinte sequência: negro de fumo, carbonato de cálcio, óxido de cálcio, óxido de magnésio e nanotubos de carbono. Após a adição de cada componente, os materiais foram mastigados pelo cilindro até sua total incorporação.

Após a vulcanização do material e moldagem dos corpos de prova foram re-

alizadas em prensa hidráulica, a uma temperatura de 170 °C e pressão de 210 bar por cerca de 120 segundos. Não foi realizada a pós-cura do material, pois o intuito do trabalho foi avaliar as propriedades mecânicas nas condições de cura incompleta, tais como o material é extraído do molde durante o processamento por compressão a quente.

2.3 Caracterização dos nanocompósitos

Para avaliar a influência dos nanotubos de carbono sobre a processabilidade do composto elastomérico, amostras das formulações não vulcanizadas foram analisadas em reômetro de torque, modelo MDR 2000 fabricado pela Monsanto. As análises foram realizadas com frequência de 100 cpm (Compressible Packing-Model), amplitude de deformação de 1° e temperatura de 100°C, sendo determinados os quatro parâmetros principais: torque mínimo (ML), que mede a fluidez do composto antes da sua vulcanização; tempo de início de cura (TS2) que é determinado pelo aumento do torque em 1 dN.m, para manter a deformação; tempo ideal de cura (TC90) correspondente a 90% de vulcanização do composto e torque máximo MH, que está diretamente relacionado ao grau de vulcanização.

O ensaio de deformação permanente por compressão foi realizado em corpos de prova vulcanizados, conforme norma ASTM D395. Corpos de prova retangulares com espessura em torno de 12 mm foram fixados em um dispositivo de ensaio e deformados por compressão em 25% (deformação aplicada - Dap). Nessas condições, os corpos de prova foram submetidos a uma temperatura de

ARTIGOS

150°C por 70h. Após resfriamento natural dos corpos de prova foi determinada a deformação final (D_f). A deformação permanente (D_p) foi calculada utilizando a Equação 1.

$$D_p = (D_f / D_{ap}) 100 \quad (1)$$

O ensaio de tração foi realizado em máquina universal de ensaios, modelo DL2000 fabricado pela EMIC, com célula de carga de 100kN e velocidade de ensaio de 500 mm/min, conforme norma ASTM D412. O ensaio de rasgamento foi realizado conforme norma ASTM D624, na mesma máquina universal de ensaios, com célula de carga de 100kN e velocidade de ensaio de 500 mm/min a temperatura ambiente. Corpos de prova vulcanizados do tipo C (com ângulo de 90°) foram ensaiados até a ruptura, sendo determinada como resistência ao rasgamento o valor máximo de tensão aplicada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises de reometria de torque do composto base e dos nanocompósitos obtidos. Nota-se que tanto o torque mínimo (ML) quanto o torque máximo (MH) sofreram um aumento progressivo a medida que aumenta-se o teor de nanotubos de carbono no composto. Estes resultados estão de acordo com Mariano et al. (2008) que em estudos reológicos de compostos de borracha natural mostraram que o torque mínimo e máximo são aumentados com o aumento do teor de partículas de reforço. O aumento gradativo destas propriedades pode

ser atribuído à característica reforçante dos nanotubos de carbono por apresentarem uma boa interação com a matriz polimérica, restringindo a mobilidade molecular e consequentemente a viscosidade. O aumento gradual de ML com o aumento do teor dos nanotubos sugere que houve uma boa dispersão das nanopartículas na matriz do elastômero.

Por outro lado, os valores de tempo inicial de cura (TS2) e tempo ideal de cura (TC90) das formulações contendo 0,5 e 1,5 pcr de nanotubos de carbono mantiveram-se praticamente inalterados em comparação à formulação base, enquanto que a formulação contendo 3,0 pcr de CNT apresentou um pequeno aumento de 6,3% no tempo ideal de cura (TC90). Tal resultado demonstra que o processo de vulcanização independe da presença de nanotubos no intervalo de teor de adição estudado. A aceleração do processo de vulcanização acontece por meio de ativadores que na sua grande maioria, possuem grupos funcionais amínicos. Como os nanotubos de carbono utilizados são funcionalizados com grupos carboxila – COOH, sugere-se que esse tipo de grupo funcional não interfere na vulcanização.

Tabela 2 - Resultados das análises de reometria de torque dos nanocompósitos obtidos

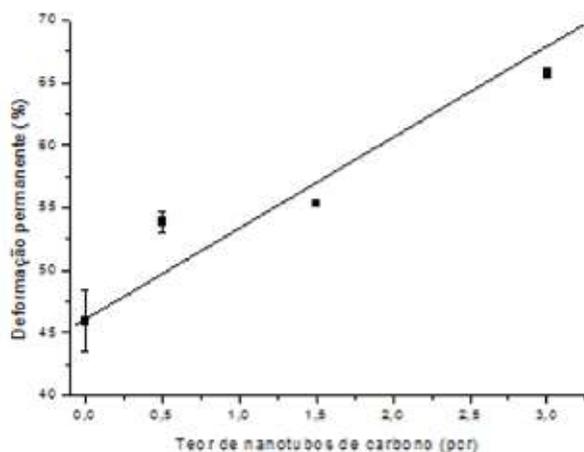
Formulações	Propriedades			
	ML (dN.m)	TS2 (s)	TC90 (s)	MH (dN.m)
Base	1,23	100	159	13,95
NC05	1,26	94	158	13,80
NC15	1,31	102	163	14,46
NC30	1,34	97	169	14,58

Fonte: Produção do próprio autor

O comportamento da deformação permanente por compressão (DPC) em relação ao teor de nanotubos de carbono no compósito é apresentada na Figura

1. Pode-se observar que o aumento do teor de nanotubos na formulação aumenta o valor do DPC, isto é, a borracha se deforma mais com o reforço dos nanotubos de carbono. O aumento chega a ser de maior que 70% na deformação obtida para a formulação contendo 3 pcr de nanotubos em relação à formulação sem nanotubos. Este comportamento era esperado uma vez que cargas reforçantes tendem a reduzir a resiliência do elastômero. Entretanto, amostras das formulações com 0,5 e 1,5 pcr de nanotubos apresentaram valores de DPC semelhantes, indicando que o teor de 1,5 pcr pode ser adequado para fabricação de produtos reforçados sem grande perda de resiliência.

Figura 1 - Comportamento da deformação permanente dos nanocompósitos em relação ao teor de nanotubos de carbono

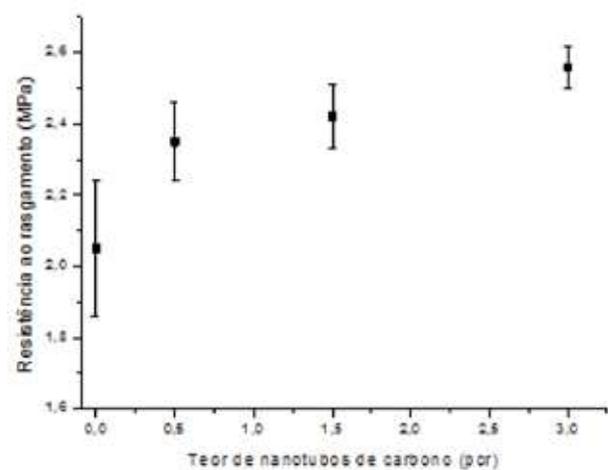


Fonte: Produção do próprio autor

Por sua vez, a resistência ao rasgamento dos compostos aumenta gradativamente com o aumento do teor de nanotubos de carbono presente, conforme mostra a Figura 2. A tensão necessária para rompimento do corpo de prova da formulação contendo 3 pcr de nanotubos apresentou um aumento de 24,9% em

comparação com a formulação isenta de nanotubos. Nota-se ainda que a adição de 0,5 pcr de nanotubos induziu ao aumento em 14,6% a resistência ao rasgamento. O aumento na resistência ao rasgamento sugere que os nanotubos de carbono interagem com as cadeias do elastômero, contribuindo com suas propriedades mecânicas

Figura 2 - Resistência ao rasgamento dos nanocompósitos em relação ao teor de nanotubos



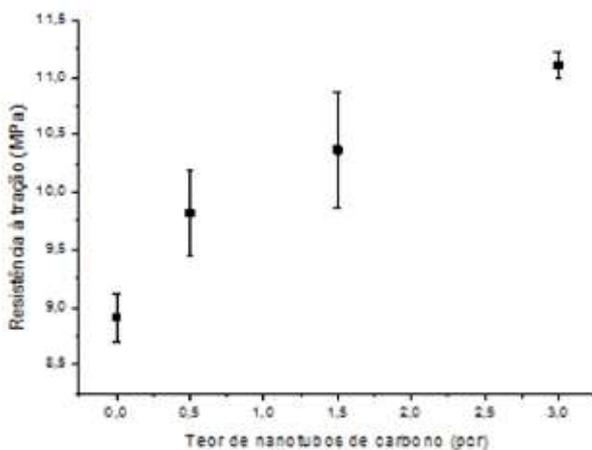
Fonte: Produção do próprio autor

As Figuras 3, 4 e 5 apresentam os resultados de resistência à tração, módulo de elasticidade e deformação na ruptura dos nanocompósitos com diferentes teores de nanotubos de carbono. A Figura 3 mostra que houve um aumento gradual no valor da resistência à tração com o aumento do teor de nanotubos de carbono no composto, atingindo 25% de aumento na formulação com 3,0 pcr de nanotubos em comparação com a formulação isenta de CNT. Além disso, o módulo de elasticidade dos nanocompósitos, determinado em 100% de alongamento (Figura 4), também apresentou uma elevação gradativa com relação ao teor de nanotubos no composto, atingindo um

ARTIGOS

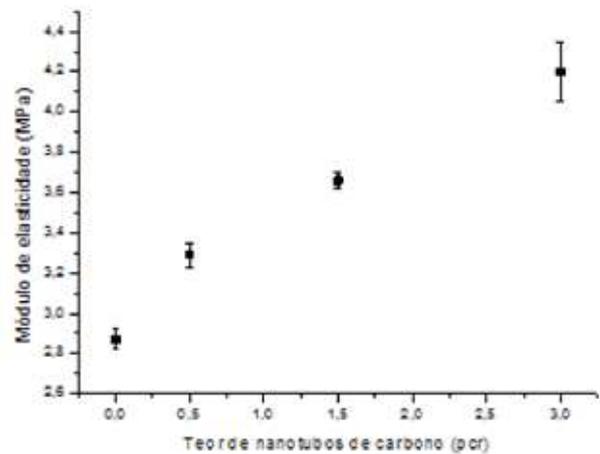
aumento de 46,3% da formulação com 3 pcr em relação à formulação isenta de nanotubos. Por sua vez, a Figura 5 mostra que a deformação na ruptura dos nanocompósitos manteve-se inalterada em relação nas formulações com. Pode-se afirmar que o módulo e a resistência à tração aumentaram e o alongamento se manteve constante, demonstrando que houve reforço do material com a adição de nanotubos de carbono, sem perda de tenacidade. Tais resultados concordam com o comportamento obtido por Sun e colaboradores (SUN *et al.*, 2008) em nanocompósitos Epoxi/nanotubos de carbono que apresentaram aumento de 27% e 17% no módulo de elasticidade e resistência à tração, respectivamente, sem perda no alongamento em relação ao material isento de nanotubos.

Figura 3 - Resistência à tração dos nanocompósitos em relação ao teor de nanotubos de carbono



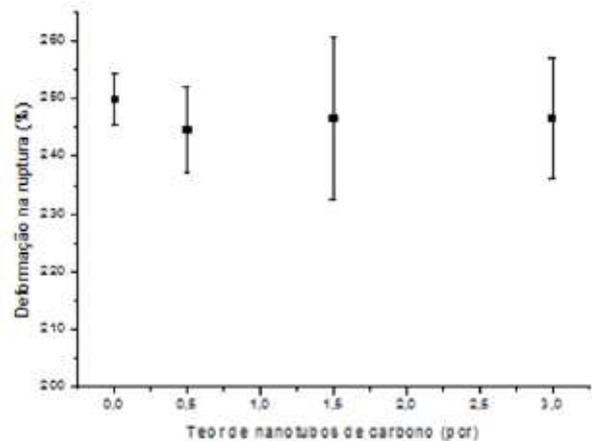
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4 - Módulo de elasticidade dos nanocompósitos em relação ao teor de nanotubos de carbono



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 5 - Deformação na ruptura dos nanocompósitos em relação ao teor de nanotubos de carbono



Fonte: Produção do próprio autor

4. CONCLUSÃO

A adição de nanotubos de carbono em compostos de fluorelastômeros mostrou-se vantajosa uma vez que as propriedades mecânicas avaliadas foram elevadas em relação à formulação isenta de nanotubos, sem perdas na processabilidade ou tenacidade do material. Os nanotubos de carbono apresentaram boa interação com a matriz elastomérica

antes e após a cura, uma vez que além do efeito de reforço das propriedades mecânicas, o torque mínimo e máximo no ensaio reológico foram superiores aos obtidos na análise da formulação isenta de nanotubos. O nanocompósito contendo 3,0 pcr de nanotubos apresentou o melhor desempenho mecânico com aumento de 24,9% na resistência ao rasgamento, 25% na resistência à tração e 46,3% no módulo de elasticidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem à empresa Caribor Tecnologia da Borracha Ltda e ao departamento de Engenharia Química da UNISOCIESC pelo apoio ao trabalho.

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF THE PRESENCE OF CNTS IN THE FLUORELASTOMER COMPOUNDS RHEOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

Abstract: *Fluorelastomer is a prominent polymer among rubbers for industrial application due to its great thermal and chemical resistance and can be used in applications of continuous exposure at temperatures between -40 and 204 °C. However, the tear strength of this material is significantly reduced at high temperatures, which causes an increase in disposal of defective parts that rupture during the extraction of the hot mold. Carbon nanotubes are nanoparticles that have attracted interest for use in polymer due to the potential for enhancing the mechanical properties and modification of electrical conductivity composites. The objective of this study was to evaluate the influence of the amount of nanotubes on the rheological and mechanical properties of composites. Nanocomposites with nanotube concentrations between 0.5 m and 3.0% were obtained by the melt blend mixing method, reaching up to 25% of the tear strength and strain at 70% compression.*

Keywords: *Fluorelastomer. Carbon nanotubes. Nanocomposite*

ARTIGOS

REFERÊNCIAS

ANTONUCCI, V.; HSIAO, K.; ADVANI, S.G. **Advanced Polymeric Materials: Structures and Properties Relationships**. New York: CRC Press, 2003.

AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. **Nanocomposite science and technology**. Weinheim [Great Britain]: Wiley-VCH, 2003.

ARAUJO, R.G.; PIRES, A.T.N. Nanocompósitos PVC/Nanotubos de Carbono: Avaliação da Resistividade Elétrica e Efeito do Solvente nas Propriedades Térmicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 23, p. 839-843, 2013.

BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**. 7th. ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 2000

GARDEA, F.LAGOUDAS, D.C. Characterization of electrical and thermal properties of carbon nanotube/epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 56, p. 611-620, 2014.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

JIN, S.Y.; YOUNG, R.J., EICHHORN, S.J. Hybrid carbon fibre-carbon nanotube composite interfaces. **Composites Science and Technology**, v. 95, p. 114-120, 2014.

MARIANO, R.M.; VISCONTE, L.L.Y.; OLIVEIRA, M.R.L. e RUBINGER, M.M.M. Avaliação de Bis(4-Metilfenilditiocarbimato) Zinato(II) de Tetrabutylamônio como Acelerador em Composições de Borracha Natural. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, nº 4, p. 297-301, 2008.

SUN, L.; WARREN, G.L.; O'REILLY, J.Y.; EVERETT, W.N.; LEE, S.M.; DAVIS, D.; JAGOUDAS, D.; SUE, H.J. Mechanical properties of surface-functionalized SWCNT/epoxy composites. **Carbon**, v. 46, p. 320-328, 2008.