

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



**Efeito de Nanocargas de Diferentes Morfologias
em Borracha Nitrílica Hidrogenada**

Jordão Gheller Jr.

Tese de Doutorado
Porto Alegre, novembro de 2015.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Jordão Gheller Jr.

Tese realizada sob a orientação da Professora Marly Maldaner Jacobi apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2015

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade do Rio Grande do Sul, em especial à Professora Marly Jacobi, que tanto se dedica na formação de pesquisadores que trabalharão nas indústrias e Universidades brasileiras.

Ao bolsista Ítalo Ribeiro, pelo apoio na elaboração dos compostos, realização de experimentos e discussão dos resultados.

À Profa. Dra. Raquel Santos Mauler, pelo apoio na disponibilização da infraestrutura.

Ao Prof. Dr. Robert Schuster, pela disponibilidade em direcionar o trabalho.

À Profa. Dra. Naira Maria Balzaretto, pelo apoio nas discussões dos resultados obtidos e sugestões realizadas.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann e Prof. Dr. Edílson V. Benvenuti, pelo apoio na caracterização dos *flakes* de grafite.

Ao Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros, pelo apoio e incentivo às pesquisas na área da borracha.

Ao colega Jorge Bastastini, pelo apoio nas discussões e nas referências.

A todos os amigos, colegas e familiares pelo incentivo e interesse na minha trajetória acadêmica.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Evento: International Rubber Conference 2015

Data: 29 de junho a 02 de julho de 2015

Categoria: apresentação oral

Título: HNBR Rubber Composites Based on Carbon Nanotubes, Expanded Graphite, Layered Graphenes and Carbon Black: processing and properties

Evento: XIV Latin American Symposium on Polymers (SLAP)

Data: 12 a 18 de outubro de 2014

Categoria: pôster

Título: Borrachas de HNBR Reforçadas com MWCNTs e Negro de Fumo

Evento: 15º Congresso Brasileiro da Borracha

Data: 22 a 23 de abril de 2014

Categoria: apresentação oral

Título: *Flakes* de grafite oxidado e grafenos como cargas alternativas no reforço de Compostos de HNBR

Evento: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros

Data: 22 a 26 de setembro de 2013

Categoria: pôster

Título: Borrachas HNBR reforçadas com *flakes* de grafite oxidado

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras.....	VIII
Índice de Tabelas.....	XII
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	XIII
Resumo.....	XVI
Abstract.....	XVII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Morfologia das Cargas para Reforço de Polímeros	4
3.2 Grafites	5
3.3 Grafites Expandidos	8
3.4 Estrutura e propriedade dos <i>flakes</i> de grafite	9
3.5 Elastômeros de HNBR	12
3.6 Cura de HNBR com Peróxido.....	13
3.7 Cargas de Reforço em Elastômeros	13
3.8 Nanocompósitos Elastoméricos	15
3.9 Limite de Percolação e Condutividade Elétrica	18
3.10 Plastificantes.....	21
4 EXPERIMENTAL	23
4.1 Materiais.....	23
4.2 Caracterização dos <i>Flakes</i>	24
4.3 Caracterização dos Compostos.....	29
4.4 Preparação das Pré-dispersões dos <i>Flakes</i> de Grafite	43
4.4.1 Pré-dispersão dos <i>Flakes</i> via Masterbatch de Borracha HNBR.....	43
4.4.2 Pré-dispersão dos <i>Flakes</i> por Sonificação.....	44
4.4.3 Pré-dispersão dos <i>Flakes</i> por Agitação	44
4.5 Obtenção das misturas.....	45
4.6 Composições das Misturas	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1 ETAPA I – Caracterização dos <i>Flakes</i> de Grafite.....	54
5.1.1 Determinação do Tamanho de Partícula e Área Superficial	54

5.1.2	Espectroscopia Raman, Infravermelho e EDS	56
5.1.3	Morfologia dos <i>Flakes</i>	59
5.1.4	Microestrutura por Difração de Raios X	62
5.1.5	Considerações Finais desta Etapa	62
5.2	ETAPA II–Avaliação Processo de Incorporação dos <i>Flakes</i> na Matriz Polimérica ...	63
5.2.1	Processo 1 - Adição Direta em Câmara de Mistura Fechada	64
5.2.2	Processo 2 - Adição via Masterbatch	65
5.2.3	Processo 3 - Adição via Pré-dispersão por Sonificação	67
5.2.4	Processo 4 - Adição via Pré-dispersão em Alto Cisalhamento	70
5.2.5	Considerações Finais desta Etapa	72
5.3	Processamento	73
5.4	Comportamento Frente à Cura	76
5.5	Propriedades Viscoelásticas	79
5.6	Propriedades Físico Mecânicas	82
5.7	Comportamento Frente ao Solvente	92
5.8	Propriedades Elétricas	94
5.9	Fractografia e Morfologia das Dispersões	95
5.10	Sistemas Híbridos Negro de Fumo, Grafites e Nanotubos.....	108
	CONCLUSÕES.....	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Número de patentes/ano para nanotubos (CNT).....	1
Figura 2. Representação da seção de um o'ring mais cavidade, e o processo de extrusão em função de diferentes pressões aplicadas8	2
Figura 3. Geometria das nanocargas ^{14,15}	4
Figura 4. Formas possíveis de agregados de NF ¹⁶	5
Figura 5. Modelo estrutural do GO ²⁰	7
Figura 6. Modelo de estrutura proposta para o GO ²⁰	7
Figura 7. Esquema de um grafite intercalado com intercalante de potássio (K) ligado as carbonos da superfície do grafite ¹³	8
Figura 8. Micrografias de um EG com diferentes ampliações (escalas de 750 μ m e 1 μ m) ^{17,23} ..	8
Figura 9. Micrografia do grafite expandido e partido (escala de 300 μ m) ²⁴	9
Figura 10. Esquema da hibridização sp ² da estrutura do grafite mostrando as ligações sigma e os elétrons livres 2p (acima e abaixo do plano) ²⁰	10
Figura 11. Estrutura cristalina do grafite apresentando a sequência de empilhamento ABAB ²⁰	10
Figura 12. Modelo ilustrativo do grafite expandido constituído por nanolâminas de grafeno ¹⁷	11
Figura 13. Esquema da síntese de HNBR a partir da NBR ³¹	12
Figura 14. Origem do reforço em materiais elastoméricos ³⁷	14
Figura 15. Módulo de armazenamento de um composto de NBR/GO coagulado	15
Figura 16. Definição de percolação e clusters ⁷¹	19
Figura 17. Exemplo de uma rede de percolação próximo do limite de percolação (a) e acima do limite de percolação (b) ⁷¹	19
Figura 18. Influência do conteúdo de carga na resistividade elétrica de um sistema polímero-carga ⁸⁸	20
Figura 19. Fórmula estrutural do plastificante DOP	22
Figura 20. Espectro de Raman de diferentes carbonos. De cima para baixo: grafeno, grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), nanotubos de carbono de parede simples (SWNT), grafeno danificado, “nanohorn” de carbono de parede simples (SWNH) e carbono amorfo hidrogenado ⁹²	26
Figura 21. Cavidade selada do reômetro MDR ¹⁰⁶	30

Figura 22. Exemplo da evolução da curva reométrica durante a cura de um elastômero ¹⁰⁷	31
Figura 23. $\ln(M_H - M_t)$ em função do tempo para a cura de um composto.....	32
Figura 24. Amostras imersas para avaliação do grau de cura após inchamento em tolueno ...	35
Figura 25. Vista de lado (a) e superior (b) do arranjo experimental para o método do eletrômetro.	39
Figura 26. Resistividade volumétrica dos elastômeros na temperatura ambiente e sua classificação ¹²⁴	40
Figura 27. Aparato para determinação do coeficiente de atrito conforme norma ASTM D1894	42
Figura 28. Separação do grafite do óleo por filtragem a vácuo	44
Figura 29. Mistura de DOP/GIOE10 submetida ao cisalhamento no Ultra Turrax	45
Figura 30. Ingredientes pesados antes da mistura	46
Figura 31. Rotores da câmara de mistura	46
Figura 32. Câmara de mistura fechada para elaboração das misturas.....	46
Figura 33. Pistão da câmara de mistura sendo baixado.....	46
Figura 34. Introdução da borracha na câmara de mistura	47
Figura 35. Misturador aberto para laminação das misturas	47
Figura 36. Plano de experimentos aplicado na Etapa III com as quantidades (em phr) e percentuais volumétricos (%v/v) de cada carga.....	49
Figura 37. Plano de experimentos aplicado nas Etapas IV, V e VI com as quantidades (em phr) e percentuais volumétricos (%v/v) de cada carga	50
Figura 38. Plano de experimentos aplicado na Etapa VII com as quantidades (em phr) e percentuais volumétricos (%v/v) de cada carga.....	51
Figura 39. Plano de experimentos aplicado na Etapa VIII com as quantidades (em phr) e percentuais volumétricos (%v/v) de cada carga.....	52
Figura 40. Histograma dos grafites avaliados	55
Figura 41. Área superficial específica das diferentes cargas avaliadas.....	56
Figura 42. Espectroscopia Raman dos <i>flakes</i> de grafites avaliados	56
Figura 43. Espectro Raman da amostra de GIOE10 e do NFG.....	57
Figura 44. Espetro de infravermelho do grafite oxidado GIOE30 e GIOE10.....	58
Figura 45. GIO500 com ampliação de 150 e 500X.....	59
Figura 46. Micrografias do GIOE30 (coluna de esquerda) e GIOE10 (coluna da direita) com diferentes ampliações	60
Figura 47. Micrografias obtidas em MEV do grafite GIOE10 com diferentes ampliações.....	61

Figura 48. Micrografias obtidas em MEV do grafite NFG com ampliação de 5.000X	61
Figura 49. Difratoogramas obtidos a partir dos <i>flakes</i> de grafites	62
Figura 50. Plano dos experimentos utilizado na Etapa II.....	63
Figura 51. Espectro Raman do <i>flake</i> GIOE10 e do composto de HNBR com GIOE10 adicionado diretamente na câmara de mistura fechada	64
Figura 52. Espectro Raman das amostras de masterbatch submetidas a diferentes tempos de cisalhamento (5, 10 e 15min)	65
Figura 53. Espectro de FTIR do masterbatch de HNBR com GIOE10 submetido a diferentes tempos de cisalhamento em câmara de mistura fechada.....	66
Figura 54. Módulo elástico dinâmico em função do % de deformação para o masterbatch de HNBR com GIOE10 submetido a diferentes tempos de cisalhamento em câmara de mistura fechada	67
Figura 55. Espectro Raman das suspensões de GIOE10+DOP para diferentes tempos de aplicação do ultrassom (4 e 10min).....	69
Figura 56. Módulo elástico dinâmico em função da deformação para compostos de HNBR com <i>flakes</i> adicionados pelo processo convencional e via pré-dispersão em DOP	70
Figura 57. Espectro Raman das amostras de GIOE10 e DOP + GIOE10 com e sem exposição ao alto cisalhamento em Ultra Turrax	71
Figura 58. Módulo elástico dinâmico em função da deformação nos compostos de HNBR com <i>flakes</i> de grafite adicionados pelo processo convencional e via pré-dispersão em Ultra Turrax	72
Figura 59. Evolução do torque em função do tempo para os compostos de HNBR sem carga e com diferentes teores de GIOE30 e GIOE10 (curva “a” e “c” apresentam toda evolução do torque, curvas “b” e “d” apresentam a evolução do torque nos tempos finais)	74
Figura 60. Evolução do torque em função do tempo durante a mistura para os compostos de HNBR sem carga e com diferentes teores de NFG (a) e NF (b).....	75
Figura 61. Evolução do torque em função do tempo durante a mistura para os compostos de HNBR com diferentes teores de MWCNT (curva “a” apresenta toda evolução do torque durante a mistura, curva “b” apresenta a evolução do torque na porção final da mistura)	75
Figura 62. Curvas reométricas dos compostos de HNBR sem carga e com diferentes teores de cargas a base de carbono	77
Figura 63. Variação das velocidades de cura dos diferentes compostos de HNBR avaliados. 78	
Figura 64. Δ Torque em função da fração de volume de cada uma das cargas avaliadas.....	79

Figura 65. Módulo Elástico em função da deformação para os compostos de HNBR com GIOE30 (a), GIOE10 (b), NFG (c), MWCNT (d) e NF (e).....	80
Figura 66. Módulo G' relativo em função da fração volumétrica das cargas avaliadas para os compostos curados	82
Figura 67. Curvas tensão x deformação para as amostras de HNBR sem e com diferentes teores de <i>flake</i> de grafite. Curvas da coluna da esquerda apresentando toda a amplitude de deformação, curvas da coluna da direita apresentando a tensão na deformação de até 300%.....	83
Figura 68. Curvas tensão x deformação dos compostos de HNBR sem e com a adição de diferentes teores de MWCNT. Imagem da esquerda apresentando toda a amplitude de deformação, imagem da direita apresentando a tensão na deformação de até 300%.....	85
Figura 69. Curvas Tensão x Deformação para as amostras de HNBR sem e com diferentes teores NF. Imagem da esquerda apresentando toda a amplitude de deformação, imagem da direita apresentando a tensão na deformação de até 300%	86
Figura 70. Dureza Shore A dos compostos de HNBR em função das diferentes frações de volume de cada carga	87
Figura 71. Módulo a 300% reduzido em função da fração de volume de diferentes cargas nos compostos de HNBR.....	87
Figura 72. Módulo de Young dos compostos obtidos experimentalmente e através do modelo de Halpin-Tsai	90
Figura 73. Fator de forma médio das diferentes cargas calculados com o modelo de Guth e Gold considerando o módulo de Young e módulo de tensão na deformação de 100% ...	91
Figura 74. Módulo de Young do composto de HNBR+MWCNT obtido experimentalmente e através do modelo de Halpin-Tsai corrigido	92
Figura 75. Aplicação da relação de Kraus ³⁴ a partir do inchamento em tolueno (72h a 23±2°C) das composições de HNBR.....	93
Figura 76. Resistividade elétrica de amostras de HNBR em escala logarítmica em função da fração de volume das diferentes cargas.....	95
Figura 77. Micrografia da amostra de HNBR_Referência em diferentes ampliações	96
Figura 78. Micrografia das amostras de HNBR com 1phr GIOE30 (a, c, e, g) e 1phr GIOE10 (b, d, f, h) em diferentes ampliações	97
Figura 79. Micrografia das amostras de HNBR com 2,5phr GIOE30 (a, c, e, g) e 2,5phr GIOE10 (b, d, f, h) em diferentes ampliações.....	98

Figura 80. Micrografia das amostras de HNBR com 5,0phr GIOE30 (a, c, e, g) e 5,0phr GIOE10 (b, d, f, h) em diferentes.....	99
Figura 81. Micrografia das amostras de HNBR com 10phr GIOE30 (a, c, e, g) e 10phr GIOE10 (b, d, f, h) em diferentes ampliações.....	100
Figura 82. Micrografia das amostras de HNBR com 15phr GIOE30 (a, c, e, g) e 15phr GIOE10 (b, d, f, h) em diferentes ampliações.....	101
Figura 83. Micrografias obtidas por MET da amostra de HNBR com o grafite GIOE30 em diferentes ampliações	102
Figura 84. Micrografias obtidas por MET da amostra de HNBR com 5phr de grafite GEIO10 em diferentes ampliações	103
Figura 85. Micrografias obtidas em MEV da amostra de HNBR_NFG_0,5phr com diferentes ampliações.....	104
Figura 86. Micrografias obtidas em MEV da amostra de HNBR_NFG_1,0phr com diferentes ampliações.....	105
Figura 87. Micrografias obtidas em MEV da amostra de HNBR_NFG_2,5phr com diferentes ampliações.....	105
Figura 88. Imagens obtidas por MET da amostra de HNBR_NFG_1phr em diferentes ampliações.....	106
Figura 89. Micrografias obtidas em MET das amostras de HNBR com 5phr de MWCNT em diferentes ampliações	107
Figura 90. Evolução do torque em função do tempo na cura para os compostos de HNBR com reforço híbrido na temperatura de 180 ⁰ C	109
Figura 91. Módulo elástico dinâmico em função da deformação para os compostos de HNBR com reforço híbrido avaliados (frequência de 0,52Hz, temperatura de 100 ⁰ C).....	110
Figura 92. Curvas Tensão x Deformação para as amostras de HNBR com reforço híbrido avaliados.....	111
Figura 93. Logaritmo da resistividade elétrica para as amostras de HNBR com reforço híbrido avaliadas.....	112
Figura 94. Influência da temperatura sobre o módulo de perda E'' (a), módulo elástico E' (b) e tangente delta (c) para os compostos de HNBR com reforço híbrido avaliados.....	113
Figura 95. Coeficiente de atrito dos compostos híbridos determinados sobre uma superfície metálica	114
Figura 96. Perda de massa em função da temperatura para os compostos de HNBR com reforço híbrido.....	115

Figura 97. Percentual de relaxação sob tensão dos compostos híbridos avaliados em função do tempo (temperatura de 120°C a 25% de deformação	116
Figura 98. Variação do módulo elástico dinâmico ($G'_{\text{máx}} - G'_{\text{mín}}$) em função da deformação para os compostos de HNBR com reforço híbrido MWCNT e NF (frequência de 0,52Hz, temperatura de 100°C).....	117
Figura 99. Variação do Módulo a 100% de deformação (a) e dureza Shore A (b) para os compostos de HNBR com reforço híbrido de NF e MWCNT em diferentes teores.....	118
Figura 100. Curvas Tensão x Deformação para os compostos de HNBR com reforço híbrido de NF (a) e MWCNT (b) em diferentes teores.....	118

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do grafite natural ^{18, 19}	6
Tabela 2. Características dos três principais subtipos de grafites naturais ¹³	6
Tabela 3. Propriedades dos NFGs (Cód. 06-0210, <i>Strem Graphene Nanoplatelets</i>)*	23
Tabela 4. Propriedades dos nanotubos (NC 700, <i>Nanocyl</i>)*	24
Tabela 5. Formulação a base de HNBR para avaliar a influência dos diferentes processos na dispersão do <i>flake</i> de grafite GIOE10 (Etapa II)	48
Tabela 6. Formulações de HNBR com diferentes teores de GIOE30 (Etapa III)	49
Tabela 7. Formulações de HNBR com diferentes teores de GIOE10 (Etapa III)	49
Tabela 8. Formulações de HNBR com diferentes teores de NFGs (Etapa IV)	50
Tabela 9. Formulações de HNBR com diferentes teores de MWCNTs (Etapa V)	50
Tabela 10. Formulações de HNBR com diferentes teores de negro de fumo N550 (Etapa VI)	51
Tabela 11. Formulações de HNBR com NF no teor de 40phr e <i>flakes</i> , NFG e MWCNT no teor de 1,7% em volume (sistemas híbridos)	52
Tabela 12. Formulações de HNBR com NF no teor de 40phr e MWCNT em diferentes teores	53
Tabela 13. Formulações de HNBR com NF no teor de 60phr e MWCNT em diferentes teores	53
Tabela 14. Percentual em massa dos diferentes elementos da superfície dos <i>flakes</i> obtidos por EDS	58
Tabela 15. Resultados das intensidades dos picos D e G obtidos por espectroscopia Raman do <i>flake</i> GIOE10 e da mistura de HNBR com GIOE10	64
Tabela 16. Resultados das intensidades dos picos D e G obtidos por espectroscopia Raman das amostras de masterbatch submetidas a diferentes tempos de cisalhamento	65
Tabela 17. Intensidades dos picos D e G na espectroscopia Raman em amostra do <i>flake</i> GIOE10 puro e nas suspensões com DOP para diferentes tempos de aplicação do ultrassom	68
Tabela 18. Intensidades dos picos D e G determinados por espectroscopia Raman do GIOE10, da amostra de DOP+GIOE10 e DOP+GIOE10 submetida ao Ultra Turrax	71
Tabela 19. Propriedades de cura dos compostos de HNBR com diferentes teores (e frações de volume) de cargas a base de carbono	78

Tabela 20. Resultados obtidos da curva tensão x deformação para as amostras de HNBR pura e com diferentes tipos e teores de carga a base de carbono	84
Tabela 21. Propriedades de cura para os compostos de HNBR com reforço híbrido	109
Tabela 22. Propriedades físico-mecânicas dos compostos de HNBR com reforço híbrido...	111
Tabela 23. Resistividade elétrica dos compostos de HNBR com reforço híbrido de NF e MWCNT avaliados	119

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

f : fator de forma para cargas não esféricas

ϕ : fração em volume de carga na borracha vulcanizada

ω : fração em peso da carga.

ρ_p : densidade do polímero

ρ_s : densidade do solvente

ρ_v : resistividade volumétrica, $\Omega \cdot m$

μ_k : coeficiente de atrito cinético

ξ : parâmetro de forma

F_0 : a força contrária à deformação medida 30min após a compressão de 25%

F_t : força contrária à deformação determinada após determinado tempo

$R(t)$: percentual de relaxação do material em função do tempo

A_S : massa do solvente absorvido

ACN: acrilonitrila

BBPIB: (2-terc-butil isopropil) benzeno peróxido

d_0 : massa da amostra original

d : massa da amostra inchada

DMRT: analisador dinâmico mecânico

DOP: dioctil ftalato

E_0 : módulo de Young do composto e não reforçado

E : módulo de Young do composto reforçado

E : diferença de potencial aplicado entre os eletrodos, Volts

E_c : módulo de Young do compósito

E_m : módulo de Young do polímero puro, sem carga

E_g : módulo de Young da carga

EG: grafite expandido

EDS: espectroscopia de raios X por dispersão de energia

FTIR: infravermelho por transformada de Fourier

G' : módulo de armazenamento

G'' : módulo de perda

GIC: grafite intercalado

GIO: grafite intercalado e oxidado

GIOE: grafite intercalado, oxidado e expandido
GnPs: nanoplates de grafite
GO: grafite oxidado
h: espessura da amostra, cm
HNBR: borracha nitrílica hidrogenada
HNO₃: ácido nítrico
HOPG: grafite pirolítico altamente orientado
I_v: intensidade da corrente elétrica, Ampere
K: Kelvin
kV: quilo volts
MDR: reômetro de disco oscilante
MEV: microscopia eletrônica de varredura
MH: torque máximo
ML: torque mínimo
MPa: megapascal
MWCNT: nanotubos de carbono com paredes múltiplas
NBR: borracha nitrílica
NF: negro de fumo
NFG: *nanoflake* de grafite
Phr: partes por cem de borracha
R(t): percentual de relaxação do material em função do tempo
RMN: Ressonância Magnética Nuclear
RPA: analisador do processamento de elastômeros
RPM: rotações por minuto
SE: elétrons secundários
SWNT: nanotubos de paredes simples
t₉₀: tempo ótimo de cura
MET: microscopia eletrônica de transmissão
T_g: temperatura de transição vítrea
T.R.: tensão na ruptura
t_{s1}: tempo de scorch ou segurança
V_c: fração de volume das cargas
V_{ro}: fração volumétrica de borracha vulcanizada não reforçada no gel
V_{rf}: fração em volume de borracha vulcanizada no gel com carga

RESUMO

Compostos de borracha nitrílica hidrogenada (HNBR) com cargas a base de carbono com diferentes morfologias foram obtidos neste trabalho. As diferentes cargas foram: *flakes* de grafite intercalado, oxidado e expandido (GIOE), *nanoflakes* de grafite (NFG), nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e negro de fumo (NF). O trabalho foi realizado em diferentes etapas onde, inicialmente, foram caracterizadas as diferentes cargas através de análises químicas, morfológicas e espectroscópicas. Em seguida, considerando-se que os *flakes* são um material multilamelar e relativamente novo na tecnologia dos elastômeros, diferentes formas de obtenção dos compostos de borracha com *flakes* de grafite foram estudadas, tais como a pré-dispersão dos grafites em óleo ou polímero, utilizando-se técnicas de alto cisalhamento. Os compostos obtidos foram avaliados e os resultados indicaram a pouca influência do tipo de processo no grau de esfoliação dos *flakes*, sendo definido o método de adição direta dos ingredientes e sua incorporação em câmara de mistura, como o mais adequado. Na sequência foi avaliada a influência dos teores das diferentes cargas na borracha de HNBR, conforme método de incorporação definido na etapa anterior, a partir da determinação das propriedades de cura, viscoelásticas, físico mecânicas, elétricas, de interação com solvente e morfológicas. Os compostos obtidos apresentaram um ganho em propriedades mecânicas com aumento da tensão em diferentes deformações, tensão na ruptura e dureza. Comparando-se as cargas NF e MWCNT, para uma fração volumétrica ~ 2%, constata-se que o módulo a 300% do composto de HNBR/NF aumentou em 120% enquanto para o composto HNBR/MWCNT aumentou de 940%. A condutividade elétrica teve um incremento significativo com a adição dos MWCNTs, assim como, foi possível observar uma redução do inchamento do polímero quando imerso em solvente para estes compostos. Para todos os compostos o processamento não apresentou maiores dificuldades e as morfologias analisadas por microscopia eletrônica de transmissão mostram uma dispersão parcial das cargas a base de carbono.

Finalmente, compostos híbridos de HNBR e NF com *flakes*, *nanoflakes* e MWCNTs foram obtidos e avaliados. Nestes compostos híbridos, propriedades superiores com a adição de MWCNTs e *flakes* de grafite foram alcançadas. A resistividade elétrica com a adição dos nanotubos diminuiu, assim como o coeficiente de atrito aumentou em relação ao composto de HNBR+NF e aos compostos de HNBR+NF+*nanoflakes* e *flakes* de grafite. Na análise dos compostos quanto a relaxação sob tensão, novamente o composto híbrido com nanotubos apresentou o melhor desempenho dentre os demais avaliados.

ABSTRACT

Composites and nanocomposites based on hydrogenated nitrile rubber (HNBR) and carbon-based fillers with different morphologies were obtained. The different fillers studied were intercalated, oxidized and expanded graphite flakes (GIOE), graphite nanoflakes (NFG), multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and carbon black (CB).

The work was carried out in different steps. Initially, fillers were characterized through chemical, morphological and spectroscopic analysis. Then, considering that flakes are multilamellar materials and relatively new in elastomers technology, different processing methods to produce rubber compounds with graphite flakes were studied, such as pre-dispersion in oil or polymer, using high shearing techniques. Compounds were evaluated and results indicated little process influence in flakes exfoliation degree, setting up direct method as the most appropriate.

In a third step, studied fillers were evaluated at different levels and volume fractions in HNBR using the incorporation method defined in previous step. Curing, viscoelastic, mechanical, physical, electrical, interaction with solvent and morphological properties of the compounds were evaluated. Reinforced compounds presented an increment in mechanical properties with an increase in hardness, tensile strength and stiffness module. Comparing NF and MWCNT fillers when added in HNBR at a same volume fraction (~ 2%), it is observed that tension modulus at 300% of elongation for HNBR/NF compound increased ~120%, whereas for HNBR/MWCNT compound increased ~940%, significantly superior. Electrical conductivity increased significantly with addition of MWCNTs, as well as a reduction in polymer swelling when immersed in solvent. For all compounds, no processing difficulties were observed and microscopic images presented partial dispersion of carbon-based fillers.

In a final step, hybrid reinforced HNBR+CB with flakes, nanoflakes and MWCNTs were obtained and evaluated. In these hybrid reinforced system compounds, superior properties were obtained with addition of MWCNTs and graphite flakes. Electrical conductivity with addition of nanotubes decreased as well as increased coefficient of friction in relation to HNBR+CB compounds plus nanoflakes or graphite flakes. Also, in stress relaxation test under compression, HNBR+CB+MWCNT compound presented superior result when compared to the others hybrid compounds.

1 INTRODUÇÃO

Em relatório recente da *Global Industry Analysts* estima-se que o mercado de nanocompósitos alcançará 3,9 bilhões de Reais no ano de 2015¹. No entanto, ainda existem inúmeros desafios no processo de obtenção destes nanocompósitos, tal como a dispersão dos nanomateriais ou nanocargas em escala nanométrica, onde técnicas sofisticadas de investigação são necessárias para caracterização destes nanomateriais, assim como, estudos envolvendo as interações formadas e as formas de se otimizar as propriedades finais dos produtos obtidos.

O interesse em nanocompósitos advém do fato de que um significativo incremento das propriedades é observado com baixas quantidades de nanocarga². Do ponto de vista da pesquisa, existe um potencial desenvolvimento do número de combinações polímero-nanocarga possíveis e ainda pouco explorados, assim como, as teorias atuais de compósitos poliméricos ainda não são capazes de prever completamente o comportamento dos nanocompósitos poliméricos.

Segundo relatório publicado pela consultoria especializada SpecialChem em agosto de 2013 o número de patentes/ano³ envolvendo o uso de *nanoflakes* de grafite (NFG) e grafenos como aditivos para polímeros cresce de forma exponencial, ainda não atingindo um grau de maturidade como os nanotubos de carbono (CNT), onde o número de patentes/ano está em vias de estabilização.

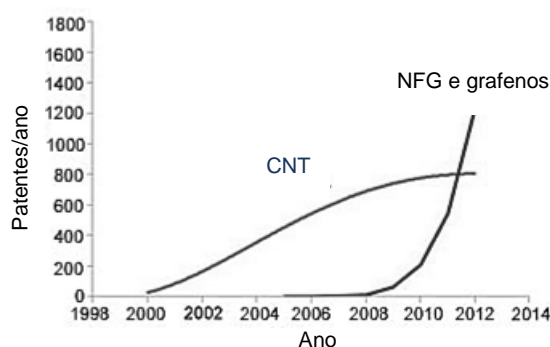


Figura 1. Número de patentes/ano para nanotubos (CNT) e NFG e grafenos como aditivos para polímeros³

Paralelamente aos estudos com nanocompósitos poliméricos, o setor petroquímico de óleo e gás, usuário de borrachas de alto desempenho como a borracha nitrílica hidrogenada (HNBR) e fluorelastômeros (FKM), utilizadas como vedações em tubulações, está constantemente demandando por novas propriedades e incremento no desempenho destes materiais, como boa

condutividade elétrica, alto módulo de rigidez, baixo coeficiente de atrito⁴⁻⁷, dentre outras propriedades.

Quando submetidas à altas pressões (~2000 psi) a extrusão destas vedações elastoméricas (ou deslocamento da vedação elastomérica da cavidade para a qual foi projetada) pode ocorrer⁸, conforme apresentado na Figura 2. Esta extrusão pode ser atribuída à (1) relaxação, (2) viscoelasticidade, (3) deslizamentos ou (4) falha destes elastômeros por estarem sendo submetidos a uma condição de exigência maior para o qual foram projetados⁹. Este fenômeno (ou falha) é relativamente comum na indústria de petróleo e gás, sendo que a busca por soluções e materiais com um desempenho mais adequado tem sido objeto de algumas pesquisas^{9,10}.

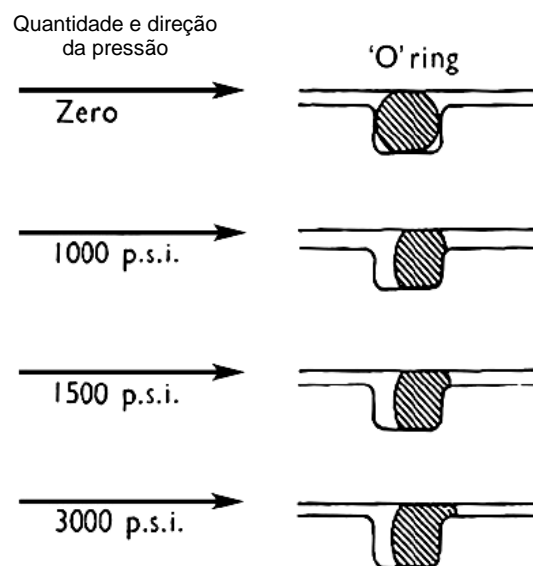


Figura 2. Representação da seção de um o'ring mais cavidade, e o processo de extrusão em função de diferentes pressões aplicadas⁸

Dentro deste contexto científico e tecnológico, buscou-se neste trabalho avaliar cargas a base de grafite, como os *flakes* de grafite intercalados, oxidados e expandidos (GIOE), *nanoflakes* de grafite (NFG) e nanotubos de carbono com paredes múltiplas (MWCNT) em borracha HNBR. Foi selecionada a HNBR por esta apresentar propriedades adequadas para aplicações de alto desempenho, como na indústria de óleo e gás, onde resistência a fluidos orgânicos em altas temperaturas, aliada à boas propriedades físico-mecânicas⁹, são necessárias. As cargas selecionadas foram avaliadas comparativamente a carga comercial negro de fumo (NF), amplamente utilizado na tecnologia dos materiais elastoméricos.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o efeito de nanocargas de carbono de diferentes morfologias em matriz de HNBR visando a obtenção de materiais elastoméricos com propriedades mecânicas, tribológicas e elétricas superiores aos disponíveis atualmente, e compatíveis para uma potencial aplicação em sistemas de vedação para a indústria de óleo e gás.

Desta forma os s objetivos específicos são:

- 1) Obter e caracterizar compostos elastoméricos a base de HNBR com cargas a base de carbono de diferentes morfologias;
- 2) Otimizar a dispersão de *flakes* de grafite aplicando diferentes formas de processamento;
- 3) Avaliar a influência do teor de flakes de grafites oxidados e expandidos, GIOE, de nanoflakes de grafite, NFG, e nanotubos de múltiplas camadas, MWCNT sobre as propriedades de processamento, de cura e propriedades físico-mecânicas em borracha de HNBR;
- 4) Avaliar comparativamente os compostos obtidos com compostos de HNBR e a carga convencional, NF;
- 5) Avaliar o efeito da adição das cargas GIOE, NFG e MWCNT na presença da carga convencional NF.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Morfologia das Cargas para Reforço de Polímeros

A morfologia das cargas ou nanocargas de reforço para uso em matrizes poliméricas variam, apresentando formas lamelares, alongadas ou tubulares, e esféricas. Estas morfologias podem resultar em diferentes áreas superficiais, interações polímero-carga e carga-carga¹¹. As cargas com partículas esféricas (como a sílica, as partículas de NF e seus clusters) apresentam três das suas dimensões nanométricas, com um diâmetro $<100\text{nm}$ ¹², sendo isodimensionais. As fibras, como os nanotubos de carbono e as nanofibras de celulose, possuem duas dimensões em nanômetros (espessura e largura) e razão de aspecto de até 10^6 ^{13,15}. Por fim, as nanocargas em forma de lamelas ou folhas sobrepostas, como as argilas e o grafite, possuem apenas uma de suas dimensões na escala nanométrica, a espessura na ordem de $6\text{-}8\text{nm}$ ¹³.

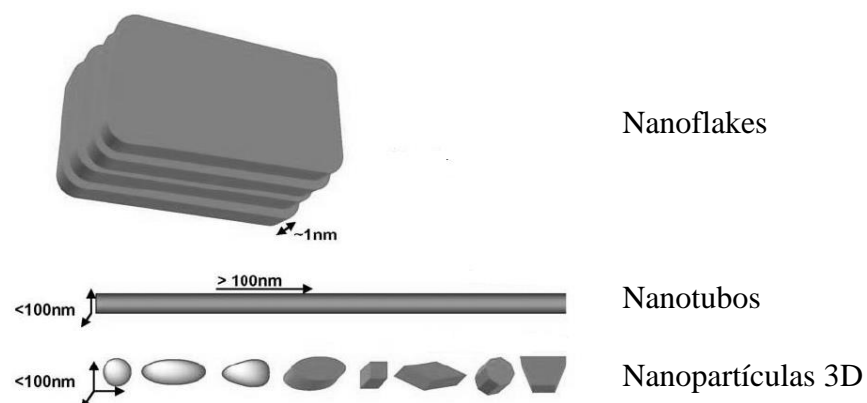


Figura 3. Geometria das nanocargas^{14,15}

Sob o aspecto da morfologia, NFs podem ser descritos como partículas nanométricas fundidas umas nas outras durante o processo de fabricação, formando agregados de algumas centenas de nanômetros¹² até alguns micrômetros. Hess¹⁶, em seus estudos, concluiu que 04 morfologias ou tipos possíveis de agregados de NF são possíveis de serem encontradas: esferoidal, elipsoidal, linear e ramificada (Figura 4), sendo que a concentração de cada uma das estruturas pode variar em função do fabricante, matérias primas utilizadas ou processo produtivo¹⁶.

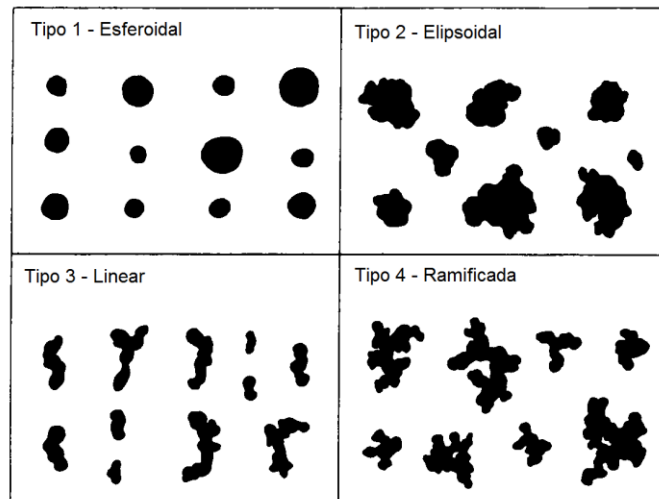


Figura 4. Formas possíveis de agregados de NF¹⁶

Neste sentido, considerando o contexto apresentado e que, quando utilizadas em matrizes poliméricas, como os elastômeros, as cargas a base de carbono resultam em interações secundárias com as cadeias do polímero, como ligações de hidrogênio¹², discutir e avaliar a influência da morfologia destas cargas sobre o reforço destes elastômeros torna-se um aspecto importante na compreensão e melhoria dos mecanismos de reforço.

3.2 Grafites

Classificado como um material natural ou sintético, o grafite natural é encontrado em abundância em diferentes áreas do planeta, sendo que, no Brasil, grandes reservas são encontradas no estado de Minas Gerais. Já o grafite sintético é obtido em menor escala e tem sido objetivo de muitas pesquisas nos últimos anos¹¹. O grafite natural apresenta as características apresentadas na

Tabela 1 e pode ser dividido em três subtipos distintos: *flakes*, cristalino e amorfo, sendo que o *flake* também apresenta uma estrutura cristalina, porém do tipo “monocristal”¹⁸. Estas diferenças ocorrem em função da natureza do material do qual o grafite derivou (Tabela 2).

Tabela 1. Propriedades do grafite natural^{18, 19}

Propriedade	Valores
Propriedades ópticas	Cinza e opaco, mesmo em seções extremamente finas
Propriedades cristalinas	Estrutura cristalina hexagonal Clivagem perfeita em uma direção
Propriedades físico-químicas	Densidade de 2.1 - 2.3 g/cm ³ Quimicamente estável na temperatura ambiente Não afetado por intempéries Baixo coeficiente de expansão térmica Baixo coeficiente de fricção Textura “engraxada”
Propriedades elétricas	Resistividade de 0,8-2,5Ω-cm (altamente condutor)
Propriedades térmicas	Altamente condutor (110-190 W/K.m)

Tabela 2. Características dos três principais subtipos de grafites naturais¹³

Propriedade	Flake	Cristalino	Amorfo
Composição			
Carbono, %	90	96	81
Enxofre, %	0,10	0,70	0,10
Densidade, g/cm ³	2,29	2,26	2,31
Grau de grafitação, %	99,9	100	28
Espaçamento entre as camadas dos planos cristalinos, nm	0,3355	0,3354	0,3361
Resistividade, Ω•m	0,031	0,029	0,091
Morfologia	Planar	Placas pontiagudas	Granular

Em uma terceira classe, tem-se os **compostos de grafite** são obtidos quando substâncias são adicionadas entre as camadas de grafite, tais como átomos, íons ou moléculas. Estes compostos de grafite podem então ser subdivididos em outras 02 diferentes classes com características distintas: compostos de grafite covalentes e compostos de grafite intercalados¹³.

Um exemplo de **compostos de grafite covalente** são os grafites oxidados, com ligações C-O-C. Estes compostos resultam da reação do grafite com um agente oxidante forte, como ácido nítrico (HNO₃). A estrutura obtida ainda não é muito clara e diferentes modelos são propostos apresentando grupos hidroxilas, carbonilas, éter e ligações C=O na superfície.

Lerf et al²⁰, em seus estudos da análise da estrutura do grafite oxidado (GO) por Ressonância Magnética Nuclear (RMN), concluíram que o GO possui duas regiões distintas: regiões aromáticas com anéis benzênicos não oxidados e regiões contendo anéis de seis membros alifáticos (Figura 5). O tamanho relativo das duas regiões dependerá do grau de oxidação destes grafites e os grupos funcionais se localizarão acima e abaixo dos planos (Figura 6), formando camadas de átomos de oxigênio em concentração variável.

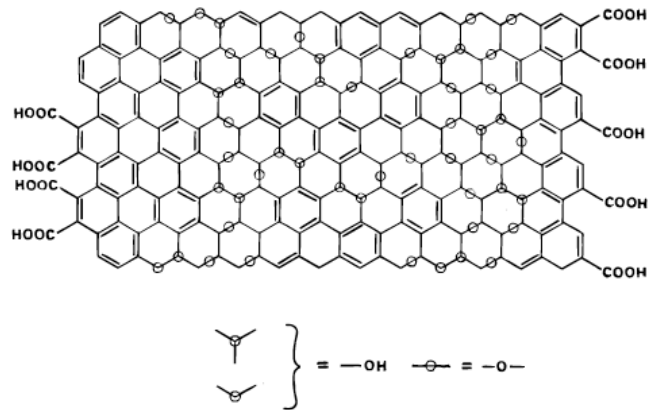


Figura 5. Modelo estrutural do GO²⁰

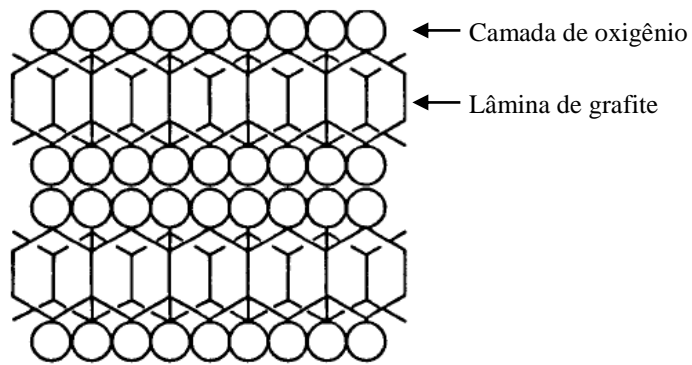


Figura 6. Modelo de estrutura proposta para o GO²⁰

Um exemplo de **compostos de grafite intercalados** (GIC) são os grafites intercalados com potássio (K) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), onde o teor de intercalante (K ou H₂SO₄) varia em função da eficiência do processo de intercalação¹³. A distância entre as camadas do grafite intercalado é de 0,205nm, menor que o diâmetro do potássio (0,304nm), indicando que os íons se abrigam dentro da estrutura hexagonal das camadas de grafeno¹³. Estes compostos são produzidos através da interação espontânea entre o grafite e o potássio na forma de vapor ou em meio líquido¹¹.

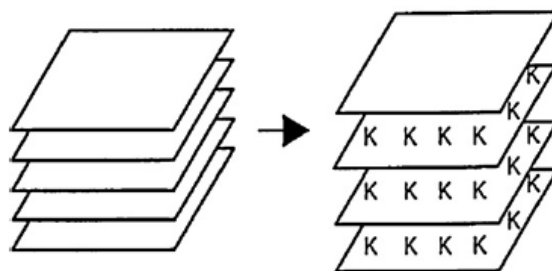


Figura 7. Esquema de um grafite intercalado com intercalante de potássio (K) ligado as carbonos da superfície do grafite¹³

3.3 Grafites Expandidos

Quando os GICs são aquecidos em uma temperatura crítica, ou expostos à radiação por micro-ondas, uma larga expansão (acima de 100X) dos *flakes* de grafite ocorre na direção perpendicular aos planos, dando origem a uma estrutura similar a uma lagarta, conforme se observa na micrografia apresentada na Figura 8, com pilhas de 100 a 400nm de lâminas de grafeno sobrepostas²¹.

Neste estado esfoliado, as nanofolhas de grafite passam a apresentar uma alta razão de aspecto (200-1500), alto módulo (1TPa) e uma elevada área superficial (2.630m²/g)²².

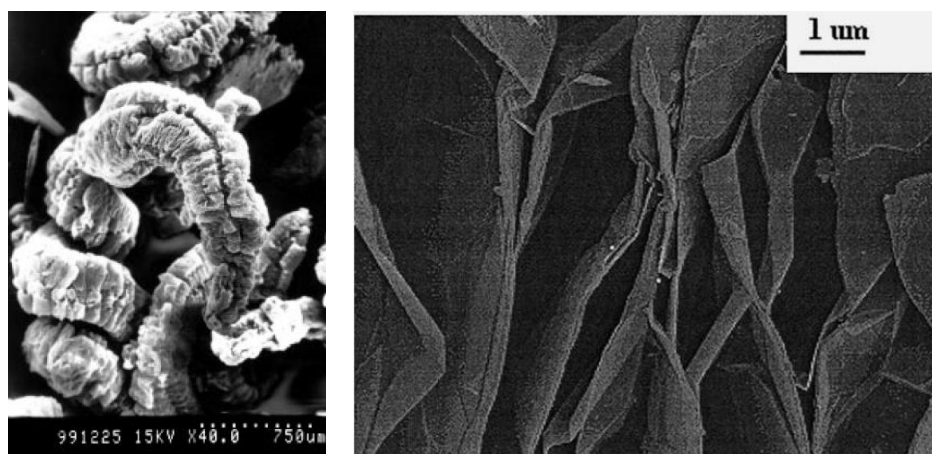


Figura 8. Micrografias de um EG com diferentes ampliações (escalas de 750µm e 1µm)^{17,23}

Esta estrutura obtida a partir da expansão do grafite é usualmente cisalhada e dividida em *flakes* menores¹⁸, conforme micrografia apresentada na Figura 9.

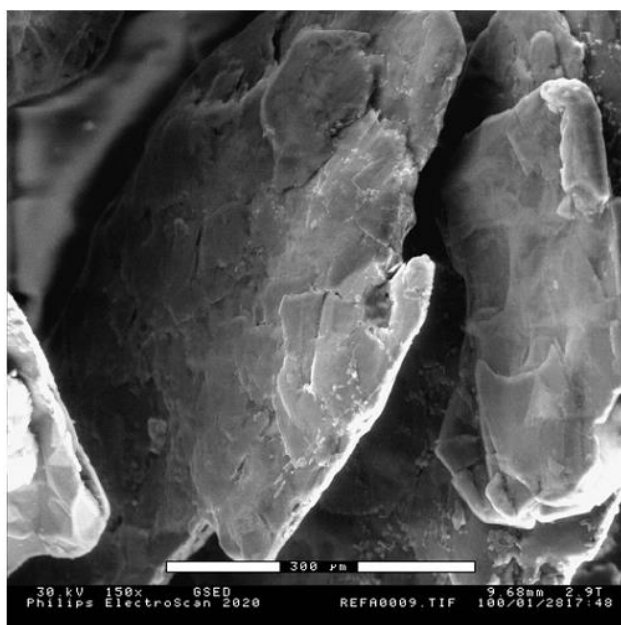


Figura 9. Micrografia do grafite expandido e partido (escala de 300 μm)²⁴

Grafites intercalados e oxidados também podem ser obtidos (GIO), onde ocorrerá tanto uma oxidação como uma intercalação das nanolâminas de grafite¹³.

3.4 Estrutura e propriedade dos *flakes* de grafite

Carbono é um material polimórfico, existindo em diferentes formas, nomeadas como: diamante, grafite e fulerenos. A principal diferença entre o grafite e o diamante são as ligações envolvendo as hibridizações sp^3 para o diamante, e sp^2 para o grafite¹¹. Como resultado desta diferença o diamante possui uma estrutura cristalina tridimensional com ligações covalentes fortes, enquanto que o grafite apresenta nanolâminas de carbono com ligações covalentes no plano, ligadas por forças de van der Waals produzidas pelo orbital deslocalizado π (Figura 10 e Figura 11).

As nanolâminas de carbono do grafite são chamadas de camadas de grafeno¹¹. O espaço entre estas camadas é relativamente largo, cerca de 0,335 nm, ou mais que o dobro do espaço entre os átomos do plano²⁰.

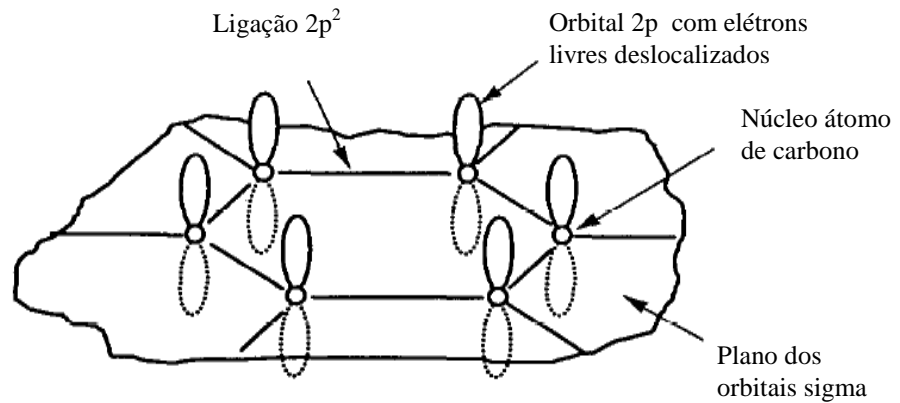


Figura 10. Esquema da hibridização sp^2 da estrutura do grafite mostrando as ligações sigma e os elétrons livres 2p (acima e abaixo do plano)²⁰

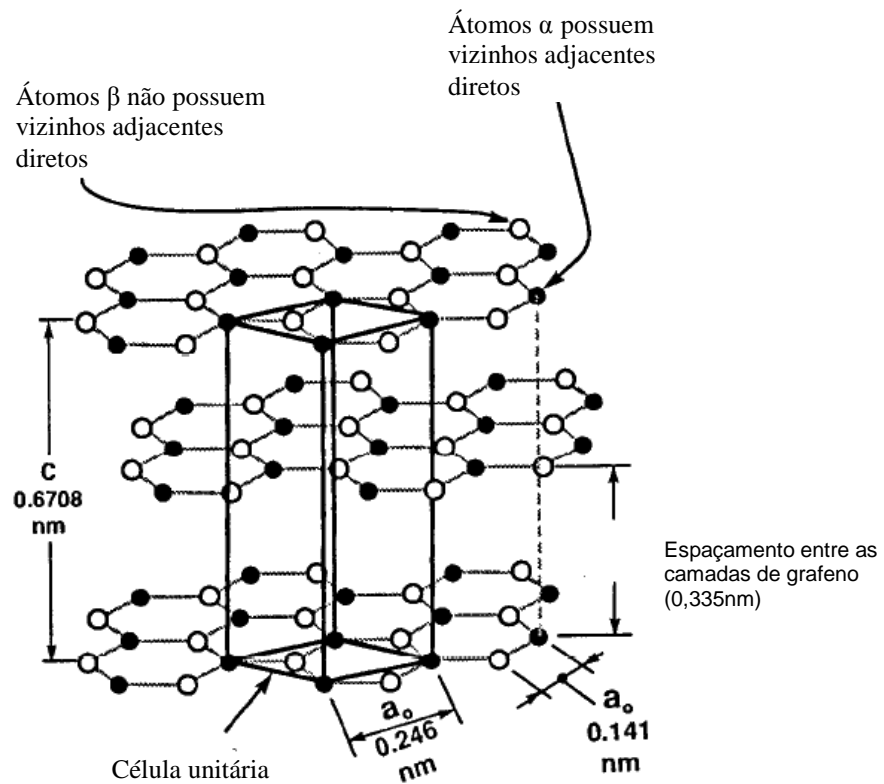


Figura 11. Estrutura cristalina do grafite apresentando a sequência de empilhamento ABAB²⁰

A microestrutura das nanolâminas de grafite pode ser descrita conforme apresentado na Figura 12. As nanolâminas de grafeno encontram-se agrupadas em agregados de 2-8nm de espessura. As ligações π deslocalizadas na superfície das nanolâminas de grafeno, resultantes das hibridizações sp^2 , são responsáveis pela alta condutividade elétrica no plano. Já, a natureza lubrificante destes materiais advém das fracas interações de van der Waals entre as nanolâminas de grafeno²⁵. Assim como outras nanocargas como a montmorilonita, o grafite também é um material lamelar sendo possível a intercalação por algumas moléculas (ou monômeros) entre as galerias destas lamelas para posterior polimerização²⁶.

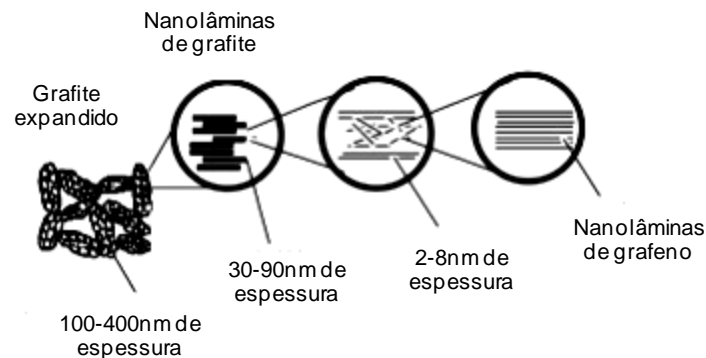


Figura 12. Modelo ilustrativo do grafite expandido constituído por nanolâminas de grafeno¹⁷

O grafite é anisotrópico, sendo um bom condutor elétrico e térmico nas camadas devido às ligações covalentes no plano, assim como, é um pobre condutor elétrico e térmico no sentido perpendicular às camadas de grafeno (devido às fracas forças de van der Waals entre as camadas). Como resultado desta anisotropia, as camadas de grafite podem deslizar uma em relação à outra de forma relativamente fácil, fazendo do grafite um bom lubrificante¹¹.

Adicionalmente, o grafite apresenta uma boa resistência à corrosão e alta condutividade térmica, além disso, as nanofolhas de grafite combinam o baixo custo e a estrutura lamelar das argilas com as propriedades térmica e elétrica superiores dos nanotubos de carbono, podendo ser uma efetiva alternativa para ambos, resultando em excelentes propriedades multifuncionais^{11-20,27,28}.

3.5 Elastômeros de HNBR

Borrachas nitrílicas hidrogenadas, ou HNBR, conforme designado pela ASTM D1418²⁹, foram primeiramente comercializadas em 1984 pela Zeon Corporation com o nome comercial de Zetpol³⁰. Esta família de elastômeros deriva da hidrogenação das unidades diênicas da borracha nitrílica (NBR) polimerizada por emulsão e solubilizada em um solvente adequado³⁰. Então, através da adição de um catalisador particular em combinação com temperatura e pressão pré-determinadas, o polímero passa por um processo de “hidrogenação seletiva” resultando em uma borracha nitrílica altamente saturada, conforme esquema apresentado na Figura 13³¹.

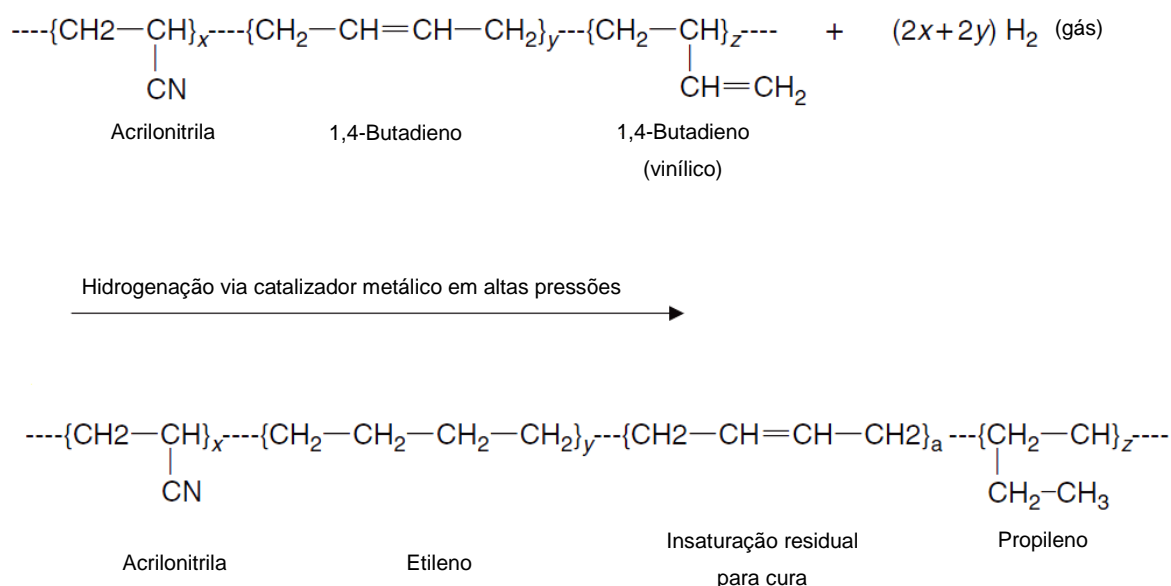


Figura 13. Esquema da síntese de HNBR a partir da NBR³¹

Através do controle desta reação, diferentes graus de hidrogenações na HNBRs são produzidas, onde, além do teor destas, variam-se também o teor do radical acrilonitrila (ACN) e a viscosidade Mooney do polímero obtido.

O teor de ACN influenciará na resistência aos fluidos do elastômero, quanto maior for seu teor, maior será a resistência do produto final. Já, o teor de insaturação influenciará na resistência à temperatura, sendo que quanto menor o grau de instauração, maior será a resistência térmica da HNBR resultante³⁰.

O foco deste tipo de elastômero é em aplicações especiais, como aeroespacial e petroquímica, onde ambientes com altas pressões (150-200 bar), presença de fluidos orgânicos (gasolina, solventes orgânicos, etc.) e altas temperaturas (~200°C), são comuns^{30,6}.

Por fim, HNBR são elastômeros com boas propriedades mecânicas, apresentando propriedades mecânicas e de resistência ao desgaste por abrasão superiores, além de um excelente balanço entre flexibilidade a altas e baixas temperaturas.

3.6 Cura de HNBR com Peróxido

A cura destes elastômeros, em função do seu alto grau de saturação, é essencialmente realizada com o uso de peróxidos orgânicos, tais como peróxido de dicumila (DCP) e 1,4-di(2-terc-butil isopropil) benzeno peróxido (BBPIB)³¹.

Segundo Keller³², as principais vantagens na utilização dos peróxidos para a reticulação seriam: (1) facilidade na formulação (reduzido número de ingredientes), (2) cura rápida, (3) habilidade para curar elastômeros saturados e insaturados, (4) reticulados com resistência superior à temperatura quando comparado com outros sistemas e (5) boas propriedades de deformação permanente à compressão do produto obtido.

3.7 Cargas de Reforço em Elastômeros

Cargas têm sido utilizadas em formulações de borracha desde os primórdios da tecnologia da borracha. Sua função inicial era a de redução dos custos, sendo que seu efeito reforçante nas propriedades de tração, abrasão e rasgamento, apareceram posteriormente^{17,33}.

O reforço pode ser entendido como a habilidade das cargas em aumentar a rigidez dos compostos não vulcanizados e possibilitar o incremento de uma variedade de propriedades nos vulcanizados, tais como, tensão de ruptura, resistência à abrasão e resistência ao rasgamento.

É reconhecido que existem fortes ligações entre as cadeias poliméricas e as partículas das cargas de reforço. Aceitando-se esta premissa, espera-se que o comportamento do elastômero seja influenciado por estes “pontos imóveis” na cadeia polimérica³⁴. A contribuição positiva ou não desta interação polímero-carga dependerá de diferentes variáveis. Do ponto de vista da

carga, os seguintes fatores podem ser considerados: tamanho, quantidade e forma da partícula, atividade superficial e quantidade de interações polímero-carga³³. Em função destas diferentes variáveis, o mecanismo do incremento das propriedades dos elastômeros (ou mecanismo de reforço) não é explicado por uma única teoria.

No caso de haver um alto potencial de interação polímero-carga, a carga estará mais dispersa e com isso há a formação de uma maior interface polímero-carga³³.

A interface por unidade de volume produzida é determinada pelo grau de dispersão e pelo tamanho de partícula da carga. Partículas esféricas, com diâmetro de 1 μm , geram uma pequena interface específica de cerca de 6 m^2/cm^3 . Causam uma melhoria muito pequena nas propriedades e ficam abaixo do limite do espectro de reforço. O limite para uma grande melhoria nas propriedades é atingido com o uso de cargas com diâmetro de partícula de 10-15 nm, podendo ser gerada uma interface borracha e carga de 300-400 m^2/cm^3 . Nestes valores de interface são encontradas melhorias nas propriedades como dureza, resistência ao rasgamento, resistência à abrasão e tensão na ruptura³⁵.

Conforme estudos de Payne³⁶ a interação entre a superfície das cargas também ocorre, formando uma rede de carga que influenciará no módulo de rigidez do material resultante. Esta rede de carga é dependente da deformação, sendo desfeita quando o polímero é submetido a uma deformação mais elevada.

Leblanc³⁷ apresentou um refinamento da teoria proposta por Payne (Figura 14), onde o módulo elástico (G') do elastômero decresce com o incremento da deformação, sendo esta diminuição justificada pela ruptura das interações inter-agregados. Esta interação carga-carga é inversamente proporcional à dispersão da carga no polímero, pois quanto maior a interação inter-agregado, menores serão as interações desejáveis carga-polímero.

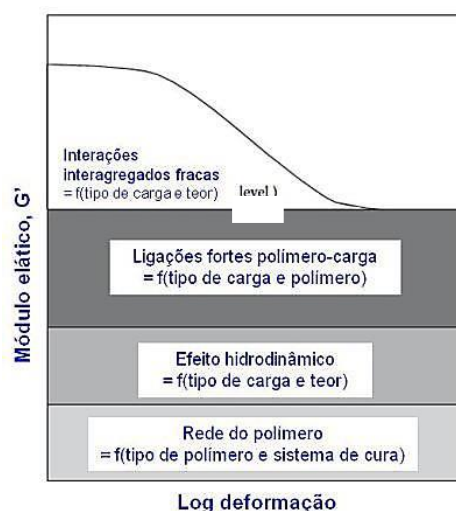


Figura 14. Origem do reforço em materiais elastoméricos³⁷

Wang *et al*²¹ avaliaram o grau da dispersão dos grafites expandidos em uma látex de NBR através da diminuição do efeito Payne nas amostras submetidas a uma maior dispersão (Figura 15). Foi possível observar que um aumento no cisalhamento resultou em uma diminuição da rede de carga com consequente diminuição de efeito Payne nos compostos avaliados.

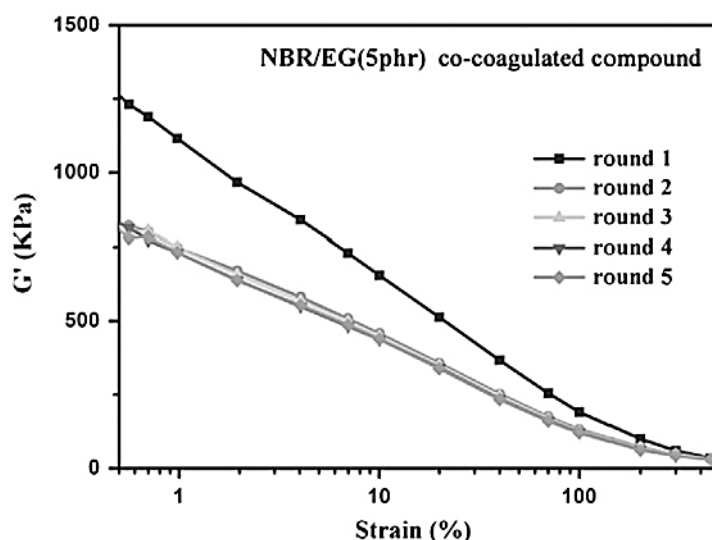


Figura 15. Módulo de armazenamento de um composto de NBR/GO coagulado antes e após diferentes ciclos de cisalhamento²¹

3.8 Nanocompósitos Elastoméricos

Nos últimos anos pesquisadores tanto da indústria quanto da academia têm focado seus interesses nos estudos de nanocompósitos poliméricos, juntamente com as blendas e cargas convencionais, os quais representam mais uma alternativa na composição destes materiais.

Em contraste aos sistemas de reforço para materiais poliméricos de cargas convencionais, as nanocargas possuem ao menos uma de suas dimensões em escala nanométrica¹¹. Esta característica permite que nanoreforçantes inorgânicos, como argilas, ou orgânicos, como grafenos e nanotubos de carbono, sejam utilizados, gerando um reforço macro a partir da interação em escala nanométrica do polímero com a carga nanoestruturada.

Um compósito é um material que apresenta dois ou mais constituintes distintos conectados em uma escala macroscópica formando uma unidade básica estrutural com propriedades não

encontradas pelos seus constituintes individualmente³⁸. Nanocompósitos poliméricos são compósitos poliméricos que possuem partículas que ao menos uma de suas dimensões apresente escala nanométrica (1-100nm)¹⁷.

A principal vantagem do nanoreforço pode ser sumarizada com os trabalhos de Griffith em 1920³⁹ e Weibull em 1950⁴⁰, que constataram que quanto menor o material mais resistente ele se torna, assumindo-se que a falha macroscópica ocorre devido a existência de um maior número de defeitos na estrutura do material.

Um aspecto importante no desenvolvimento destes materiais é a obtenção de uma boa combinação de propriedades, sendo que o desempenho dos nanocompósitos dependerá de diferentes fatores como formulação, dispersão da carga na matriz polimérica, interação entre a carga e a matriz, dentre outras propriedades.

O efeito de reforço das cargas depende, dentre outros fatores, da estrutura da interface entre a superfície das cargas e a matriz polimérica. As restrições impostas pelas nanocargas às cadeias poliméricas influenciarão no comportamento térmico, de relaxação, permeabilidade, dentre outras propriedades. O incremento nas propriedades dos polímeros nanoestruturados dá-se, principalmente, pela elevada área de contato entre os polímeros e as cargas⁴¹.

Dimensões em escala nanométrica não são suficientes para um bom desempenho das nanocargas, além desta característica, estes materiais deverão estar adequadamente dispersos na matriz polimérica, sendo este último um dos principais desafios na obtenção de nanocompósitos. Desta forma, na busca por esta elevada dispersão, diferentes formas de obtenção de nanocompósitos elastoméricos são considerados, tais como: mistura via látex em emulsão, mistura em solução e mistura em misturadores internos ou abertos⁴². Cada um destes métodos apresenta suas próprias vantagens e desvantagens.

A maioria da literatura sobre nanocompósitos elastoméricos baseia-se no método de intercalação e dispersão via solução ou via látex¹¹. No caso do processo via solução, o polímero é dissolvido em um solvente adequado com a nanocargas, seguido de agitação com alto cisalhamento e evaporação. O processo via látex é similar, porém tem-se uma emulsão do polímero em meio aquoso. Ambos os métodos raramente podem ser utilizados nos processos produtivos em larga escala da indústria de elastômeros, pois além de problemas de infraestrutura para estes processos nas empresas, aspectos ambientais, como o correto manuseio do solvente, são pontos críticos^{43,44}. Soma-se a estas questões que a maioria dos elastômeros não são fornecidos na forma de látex, mas sim na forma sólida. Desta forma, a preparação de nanocompósitos através de equipamentos como misturadores internos e

abertos, bastante comuns nas plantas industriais, são processos interessantes para serem estudados e avaliados, viabilizando assim a produção destes materiais em larga escala.

As nanoargilas lamelares têm sido largamente estudadas no que se refere à diminuição da permeabilidade⁴¹ e da resistência à chama⁴⁵ conferida por estas cargas em elastômeros de NBR obtidos por processos via mistura a seco^{46,47}, via látex⁴⁸⁻⁵² ou via solução⁵³⁻⁵⁶. Compostos de HNBR altamente reforçados também foram estudados, onde pequenas quantidades de nanoargila foram adicionadas, obtendo-se boas propriedades de resistência à tensão e ao rasgo^{56,57}.

Alguns estudos têm sido realizados utilizando-se grafites expandidos com borrachas HNBR e SBR em solução ou emulsão (látex), através do método de intercalação via sonificação⁵⁷⁻⁵⁹. Os resultados obtidos apontam para uma boa dispersão dos grafites e consequente intercalação do polímero nas nanolâminas do grafite. Poucos ainda são os estudos encontrados na literatura onde *flakes* de grafites expandidos são adicionados à borracha de (H)NBR pelo processo de mistura tradicional, ou seja, com o polímero no seu estado fundido.

Em função da sua dimensão e do espaçamento interlamelar do grafite, o elastômero é incapaz de intercalar entre as camadas de grafite, resultando em um compósito com separação de fases¹⁷. Somente quando as nanolâminas de grafite na matriz polimérica estão completamente esfoliadas e dispersas é que um nanocompósito delaminado de grafite será obtido. Deve-se destacar aqui que o contexto de delaminação ou esfoliação para *flakes* de grafite não significa que uma única nanolamina é obtida, como acontece com os nanocompósitos de argila, mas sim delaminação é a obtenção de um *flake* de grafite com espessura nanométrica, separado do restante do aglomerado. Este *nanoflake* será então constituído por um “x” número de nanolâminas de grafeno⁶⁰.

MWCNTs utilizados em pequenas frações de volume, conferem um significativo incremento no módulo elástico, na resistência à ruptura, permeabilidade. Este efeito deve-se, principalmente, a sua constituição química e à morfologia: grande área específica, formato de tubos longos com diâmetro nanométrico e milímetros em comprimento, constituídos quimicamente por átomos de carbono arranjados em forma hexagonal, onde cada carbono está ligado covalentemente a outros 3 carbonos¹³. Cadambi *et al*⁶¹ avaliaram o efeito de diferentes formas de adição dos MWCNTs em compostos de HNBR, sendo que tanto através do pré-tratamento e posterior adição dos MWCNTs ou, através da adição direta dos no elastômero, um teor de 3,5phr de MWCNT já se mostrou bastante efetivo no reforço e nas propriedades elétricas.

Das *et al*⁶² produziram nanocompósitos de borracha de estireno butadieno (SBR) reforçados com MWCNTs e avaliaram suas propriedades elétricas e mecânicas de forma e compreender os mecanismos de dispersão e reforço destas cargas nanoestruturadas em matrizes elastoméricas. A resistividade elétrica dos compostos decaiu gradualmente na medida em que se adicionaram as cargas nos compostos. O limite de percolação elétrico obtido foi de 5phr para o composto com MWCNTs.

As interações entre as nanocargas à base de carbono e os polímeros durante a mistura foram investigadas por diferentes pesquisadores^{63,66}. Interações químicas e físicas entre as cargas de reforço e polímero ocorrem frequentemente durante a mistura no estado fundido. Esses fenômenos foram confirmados por pesquisas teóricas e experimentais⁶⁷⁻⁶⁹. Zhang *et al*⁶³ estudaram o efeito da mistura com o polímero no estado fundido sobre a interação entre MWCNTs e o poliestireno (PS). Foi possível concluir que a mistura com o polímero no estado fundido otimiza a interação entre MWCNTs e o PS, porém, o mecanismo das interações entre MWCNTs e polímeros durante a mistura de fusão ainda não está claro e precisa ser melhor estudado.

Lu *et al*⁷⁰ concluíram que as interações entre MWCNTs e polímero de estireno butadieno estireno (SBS) consistem de uma interação do tipo p-p entre MWCNTs e os grupos fenila de SBS, assim como a ligação química de segmentos de polibutadieno com MWCNTs, grupos estes que também estão presentes na HNBR.

3.9 Limite de Percolação e Condutividade Elétrica

O modelo de percolação aqui utilizado considera que existe uma coleção de pontos distribuídos no espaço onde alguns pares estão conectados ou ligados entre si, sendo que a região em que estes pontos estão ligados é governada por um mecanismo randômico e aleatório⁶⁶. O modelo resultante deste mecanismo é chamado de Modelo de Percolação, que se apropria de uma terminologia derivada da física do estado sólido⁶⁶.

A Figura 16 apresenta um esquema que melhor explica a teoria da percolação⁷¹. Para tal, imagina-se uma rede com diversos pontos vazios (Figura 16a). Já na Figura 16b, certa fração destes vazios é preenchida com um ponto (ou uma partícula) no seu centro, enquanto outras regiões continuam vazias. Estas regiões preenchidas foram clusters (Figura 16c) em que as partículas irão interagir entre si de alguma forma.

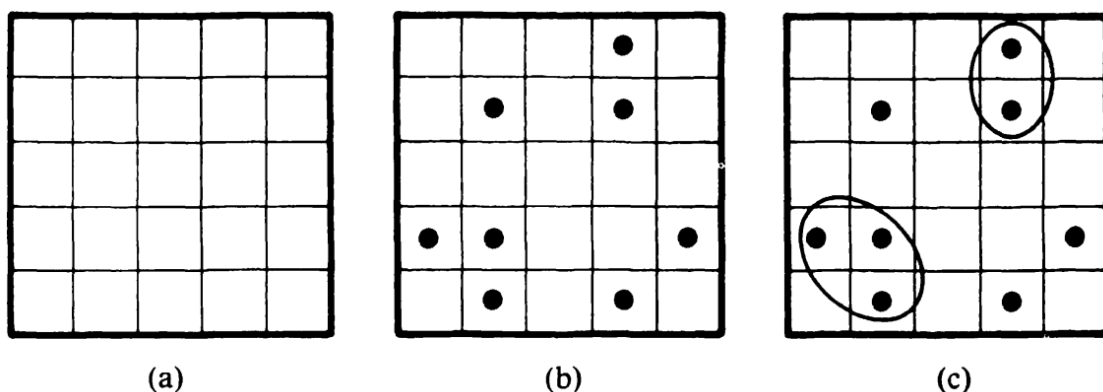


Figura 16. Definição de percolação e clusters⁷¹

Na Figura 17 são apresentados dois modelos de limite de percolação⁷¹. Na Figura 17a o limite de percolação não foi atingindo, não se observando um caminho de pontos contínuo em toda a área da imagem. Já, na Figura 17b o limite de percolação foi atingido, com a formação de um grande cluster, o qual resulta em “um caminho” de pontos preenchidos.

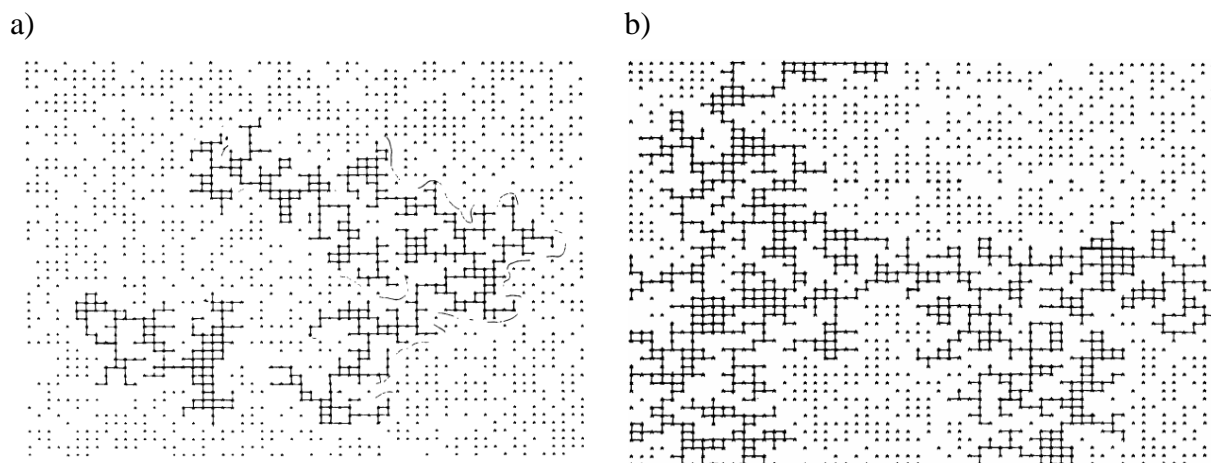


Figura 17. Exemplo de uma rede de percolação próximo do limite de percolação (a) e acima do limite de percolação (b)⁷¹

O estudo das propriedades elétricas de elastômeros com cargas condutoras tem sido objeto de diferentes pesquisas nos últimos anos¹¹. Este interesse deriva do fato de que quando alguns

elastômeros são utilizados em dispositivos elétricos, além de boas propriedades mecânicas, também se fazem necessárias propriedades de condutividade elétrica, visando diminuição da eletricidade estática produzida durante a utilização destes dispositivos elétricos, que pode resultar em choques elétricos, danos eletrostáticos nos componentes eletrônicos, geração de faíscas, aglomeração de pós e aderência de filmes⁷².

A teoria da percolação, quando aplicada a cargas em matrizes poliméricas, prevê que existe uma concentração crítica da carga, neste caso uma carga condutora, para que o caminho para a passagem dos elétrons seja formada. Na medida em que a quantidade de carga aumenta o número de conexões entre elas também aumenta⁷³. Estas conexões são dependentes do teor⁷⁴, geometria^{75,76}, orientação⁷⁷, da deformação imposta e da qualidade da dispersão do aditivo condutor⁷⁸⁻⁸⁴. Outros fatores como temperatura, pressão, extensão das ligações cruzadas também apresentam influencia na resistividade, porém em menor intensidade⁸⁵⁻⁸⁷.

No gráfico apresentado na Figura 18 observa-se a variação da resistividade elétrica em um polímero em função do teor de carga condutora utilizada. Observa-se que em certo limite de carga (apresentada na forma granular ou fibrosa) a resistividade elétrica decai exponencialmente, indicando a formação de uma rede contínua de carga, necessária para a passagem da corrente elétrica⁸⁸.

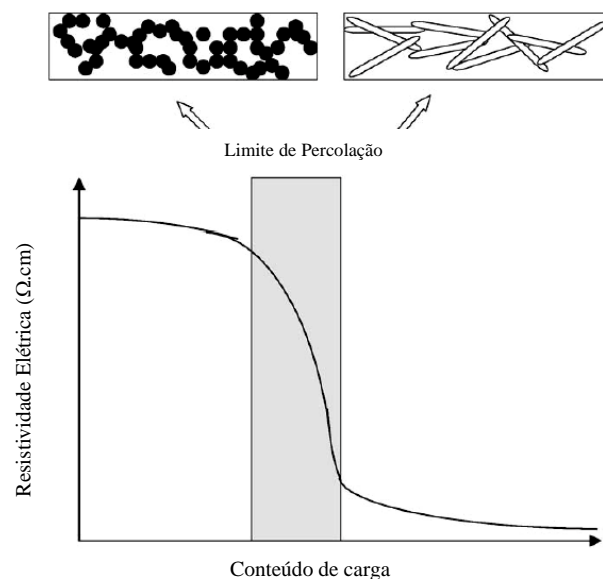


Figura 18. Influência do conteúdo de carga na resistividade elétrica de um sistema polímero-carga⁸⁸

As nanolâminas de grafeno, quando sobrepostas, dão origem aos *flakes* de grafite, possuindo uma alta capacidade de conduzir corrente elétrica, sendo considerado um semi-metal¹³,

conduzindo no plano basal e isolando no sentido normal ao plano basal. A distância entre os planos é relativamente grande, de 0,3355nm, não se observando transferência de elétrons entre os planos. Medidas realizadas evidenciam que a resistividade no plano é 10.000X maior que no sentido do plano basal¹³.

Das *et al*⁶² produziram nanocompósitos de borracha de estireno butadieno (SBR) reforçados com nanolâminas de grafeno (GnPs), grafite expandido (EG) e nanotubos de carbono (MWCNTs) e avaliaram suas propriedades elétricas e mecânicas de forma e compreender os mecanismos de dispersão e reforço destas cargas nanoestruturadas em matrizes elastoméricas. A resistividade elétrica dos compostos decaiu gradualmente na medida em que se aumentou o teor das cargas nos compostos avaliados. O limite de percolação elétrico obtido foi de 15phr (*parts per hundred rubber*) de GnP, 20phr para EG e 5phr para MWCNTs. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos avaliados apresentaram um incremento conforme a seguinte ordem por tipo de carga: EG, GnPs e MWCNTs. O efeito sinérgico da mistura do EG e MWCNTs também foi avaliado, resultando em um incremento positivo de propriedades com aumento da condutividade elétrica.

3.10 Plastificantes

Conforme definido pela norma ASTM D883⁸⁹ plastificantes são substâncias que quando incorporadas em um elastômero ou em um plástico aumentam a sua flexibilidade e alongamento. De uma forma resumida, são uma variedade de produtos orgânicos, como por exemplo frações de petróleo, gordura animal, extratos vegetais, ou produtos da reação destes materiais. Os plastificantes tipo éster são do último tipo, e são utilizados em polímeros que apresentem certa polaridade, de forma que a cadeia do polímero e do plastificante sejam atraídas de alguma forma.

A teoria dos plastificantes afirma que os mesmos atuam como lubrificantes entre as cadeias poliméricas. Na medida em que a cadeia do polímero é submetida a uma deformação, acredita-se que a cadeia desliza uma pela outra com a presença do plastificante³³.

Plastificantes do tipo éster são largamente utilizados em polímeros polares, como borracha NBR, HNBR, Policloreto de vinila (PVC) e elastômeros de polietileno clorossulfonado.

Os plastificantes éster do tipo ftalato, como o dioctil ftalato (DOP) apresentam uma boa compatibilidade e aplicação em borrachas HNBR e NBR em função da porção polar álcool e

da sua baixa volatilidade na temperatura de trabalho destes elastômeros³⁰. A fórmula estrutural do DOP é apresentada na Figura 19.

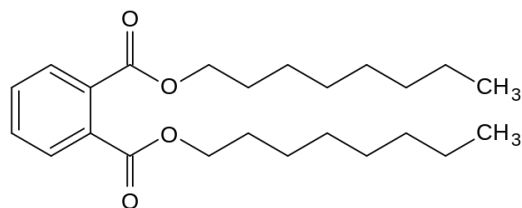


Figura 19. Fórmula estrutural do plastificante DOP

4 EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Na elaboração das misturas foram utilizadas as seguintes matérias primas:

- elastômero HNBR Zetpol 2010L, com ~96% de saturação das ligações duplas carbono-carbono, adequado para cura com peróxido, com médio teor de acrilonitrila (ACN) de 36% em peso¹³⁷;
- peróxido 1,4-bis-(t-butilperoxi-isopropil) benzeno (BBPIB), gentilmente cedido pela empresa Arkema;
- plastificante dioctil ftalato (DOP) da empresa Basile Química;
- grafites intercalados, oxidados (GIO) e grafites intercalados, oxidados e expandidos (GIOE), densidade de ~2,2g/cm³, com diferentes tamanhos de partículas, identificados neste trabalho como GIO500 (não expandido), GIOE30 e GIOE10 (expandidos), em função do tamanho médio da partícula que serão apresentados posteriormente. Os GIOEs foram fornecidos pela empresa Nacional de Grafite e são comercializados como Micrograf HC30 (GIOE30) e Micrograf HC11 (GIOE10);
- *nanoflakes* de grafite (NFGs), com as características apresentadas na Tabela 3, da empresa Strem Graphene Nanoplatelets, código 06-0210;
- nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT), com razão de aspecto ≥ 150 e com as características apresentadas na Tabela 4, grade Nanocyl NC 7000, da empresa Nanocyl;
- carga de reforço negro de fumo da série N550, com densidade de ~1,8g/cm³, gentilmente fornecido pela empresa Aditya Birla.

Tabela 3. Propriedades dos NFGs (Cód. 06-0210, *Strem Graphene Nanoplatelets*)*

Propriedade	Paralela à superfície	Perpendicular à superfície
Espessura média, nm	-	6-8
Largura média, μm ;	5	-
Condutividade térmica, watts/m-k	3.000	6
Densidade, g/cm ³	2,2	2,2
Expansão térmica, m/m/dg-K	4-6x10 ⁶	0,5-1x10 ⁶
Módulo de tensão, GPa	1.000	-
Tensão na ruptura, GPa	5	-
Condutividade elétrica, Siemens/m	10 ⁷	10 ²
ohms/m		

* Informações obtidas na ficha técnica do produto

Tabela 4. Propriedades dos nanotubos (NC 700, *Nanocyl*)*

Propriedade	Valor
Espessura média, nm	9,5
Densidade, g/cm ³	1,8
Comprimento médio, µm;	1,5
Densidade, g/cm ³	1,8
Área superficial, m ² /g	250-300
Condutividade térmica, watts/m-k	~3.000
Módulo de tensão, GPa	1.000
Tensão na ruptura, GPa	1-6
Resistividade elétrica, Ohms-cm	0,00001-0,0001

* Informações obtidas na ficha técnica do produto

4.2 Caracterização dos *Flakes*

Considerando que os *flakes* de grafite expandidos são um material relativamente novo para aplicação como carga de reforço em compostos de borracha, buscou-se conhecer melhor as estruturas dos *flakes* utilizados através de diferentes técnicas de caracterização. As análises buscaram identificar a morfologia e as propriedades químicas superficiais dos *flakes* utilizados.

4.2.1 Análise Granulométrica por Espalhamento de Difração de Laser

A avaliação de tamanho de partículas por Espalhamento de Difração de Laser permite determinar, através de uma técnica não destrutiva, a distribuição do tamanho de partículas em um sistema. Neste método as partículas são dispersas em um fluido em movimento, causando uma descontinuidade no fluxo, sendo detectadas por um feixe de laser incidente. O feixe de luz que incide sobre as partículas de amostra interage com as mesmas e a intensidade e ângulo da luz espalhada são capturados por um detector que converte esse sinal em uma distribuição do tamanho das partículas⁹⁰.

O equipamento utilizado na análise de tamanho de partícula dos diferentes grafites sob análise foi o Cilas 1180 com uma capacidade de medida na faixa de 0,04 – 2500 µm. O fluido utilizado neste experimento foi água deionizada em um tempo de reciclo de 60s. Método Fraunhofer de cálculo. O equipamento encontra-se no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman apresenta um papel bastante importante na caracterização dos grafites. Esse fenômeno foi observado experimentalmente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman⁹¹, na Índia e, por esse motivo, foi chamado de efeito Raman. Nesta técnica, que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada pelo mesmo, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente⁹². No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse, mas no segundo (espalhamento inelástico) é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir da diferença de energia entre a luz incidente e espalhada. Experimentalmente, um feixe de radiação laser, monocromática portanto, e de baixa potência, é utilizado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e, ao incidir sobre uma área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente ($E=h\cdot\nu$ ou $E=h\cdot c\cdot\lambda^{-1}$).

A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite identificar como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente.

Para carbonos sp^2 , como os presentes no grafite, a espectroscopia Raman fornece informações a respeito do tamanho dos cristais, impurezas, hibridizações sp^3 , dopagem, defeitos e outras desordens na estrutura cristalina, número de camadas de grafeno, dentre outras propriedades⁹². A Figura 20 apresenta o espectro de Raman de cristais e nanoestruturas de carbono. O que fica evidente nestes espectros é que os diferentes átomos de carbono com hibridizações sp^2 apresentam espectros bastante distintos. A introdução de desordem na estrutura cristalina do grafeno ativa determinados modos vibracionais, como as bandas D e D' (D de defeito).

O espectro Raman do cristal de grafite é marcado pela presença de dois picos significativos centrados em 1.580cm^{-1} e 2.700cm^{-1} , chamados de bandas G e G' respectivamente. Um terceiro pico, centrado em $\sim 1.350\text{cm}^{-1}$ também é observado, sendo relativo às vibrações dos carbonos presentes nos hexágonos das bordas dos cristais de grafite^{93,94}. Desta forma, assumindo-se que este pico refere-se a uma imperfeição do grafite, nomeou-se esta banda como D (de defeito), sendo proporcional às divisões e interfaces do grafite.

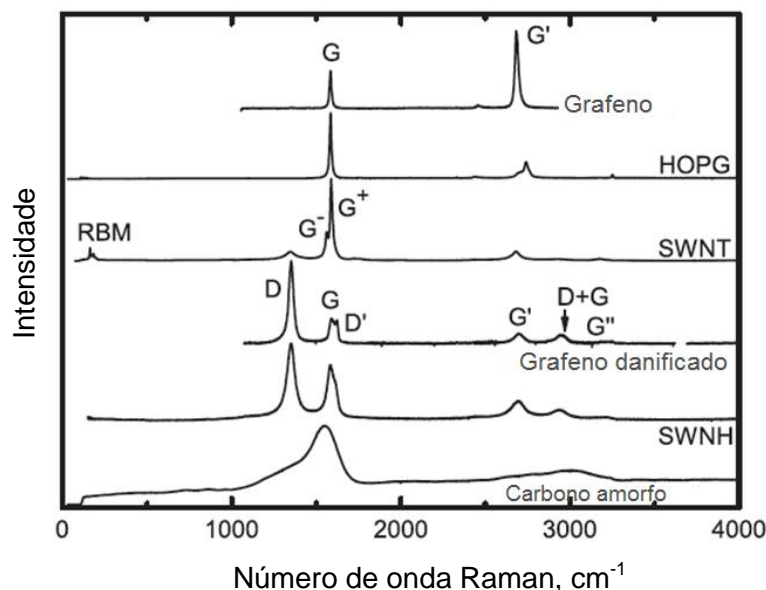


Figura 20. Espectro de Raman de diferentes carbonos. De cima para baixo: grafeno, grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), nanotubos de carbono de parede simples (SWNT), grafeno danificado, “nanohorn” de carbono de parede simples (SWNH) e carbono amorfo hidrogenado⁹²

A razão entre as intensidades dos picos das bandas D e G (I_D/I_G) é linearmente proporcional ao inverso do tamanho do cristal de grafite⁹³⁻⁹⁶. Desta forma, quanto menor for o cristal de grafite e, portanto, mais bordas existirem, maior será a razão I_D/I_G ⁹⁶.

A espectroscopia Raman foi aplicada aos *flakes* de grafite a fim de avaliar diferenças estruturais e imperfeições, foi utilizada como fonte de excitação de laser He-Ne 10mW ($\lambda=632,8\text{nm}$) com radiação filtrada e monocromática. Este espectrômetro encontra-se no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da UFRGS e a microssonda construída pelo laboratório.

4.2.3 Difração de Raios X

Esta técnica utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos dos materiais, determinando sua estrutura

cristalina⁹⁸. Assim, para cada material, um conjunto de planos característicos reemitirá o feixe⁹⁸. Quando a condição de Bragg for satisfeita, a interferência construtiva gera um padrão de difração característico de cada material. A lei de Bragg estabelece que $n\lambda = d\sin\theta$, onde n corresponde à ordem de difração, λ é o comprimento de onda dos raios X (Å), d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente⁹⁸. A difração de raios X foi aplicada nas amostras para avaliar suas estruturas cristalinas através do padrão de difração⁹⁹. O difratômetro utilizado foi um Siemens D500 do Instituto de Física da UFRGS. O equipamento foi operado em modo reflexão com radiação incidente Cu K α com comprimento de onda de 1,54Å e os dados foram coletados de 1 a 30° com ângulo e passo de 0,05° em amostra na forma de pó.

4.2.4 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX ou EDS) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raios-X que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas¹⁰⁰. Suas capacidades de caracterização são devidas em grande parte ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento¹⁰⁰. O equipamento utilizado está localizado no laboratório do Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros.

4.2.5 Área Superficial Específica

A área superficial das cargas foi determinada através do método de isotermas adsorção-desorção de nitrogênio no seu ponto de ebulição, em um equipamento Tristar 3020 Kr, da empresa Micrometrics. O acessório Kr é composto por uma bomba de vácuo seco conectada a outra bomba turbo molecular que permite a análise de materiais microporosos assim como a determinação de valores de área superficial inferiores a 0,01m²/g.

As amostras foram inicialmente desgaseificadas a 120°C sob vácuo, durante 10h. As áreas superficiais específicas foram determinadas por BET (Brunauer, Emmett e Teller), pela técnica do multiponto e a distribuição do tamanho dos poros foram obtidas usando o método BJH (Barret, Joyner e Halenda)¹⁰¹, no laboratório de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRGS.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é utilizado para estudo de estruturas superficiais e subsuperficiais de diferentes materiais, sendo a preparação das amostras e obtenção das imagens consideradas simples quando comparadas com outras técnicas, como a microscopia de transmissão¹⁰².

Para a avaliação da superfície dos *flakes* puros e na matriz polimérica foram obtidas imagens por elétrons secundários (“secondary electron” – SE). As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro para tornar a superfície condutiva, e visível ao microscópio eletrônico.

O MEV utilizado foi da marca Shimadzu SSX-550, localizado no Centro de Microscopia da UFRGS, operando com as seguintes características: voltagem de aceleração 10 e 15kV com canhão de elétrons com filamento de tungstênio; faixa de voltagem de ionização: 0-2.200V.

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é o método mais importante para a análise da dispersão de cargas nanoestruturadas em matrizes poliméricas. O nível de intercalação/esfoliação pode apenas ser detectado por MET, técnica que permite através da visualização direta uma avaliação qualitativa da estrutura interna, da distribuição espacial das diferentes fases e dos defeitos de estrutura^{103, 104}.

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica utilizada para obtenção de imagens com alta ampliação (de 1000 a 30.0000X). No entanto, para compostos e nanocompósitos de grafite, na maioria dos casos, não é possível identificar as nanofolhas “brilhosas” de grafite através das análises de MET, mas sim uma microestrutura altamente agregada, que indica a formação de tactóides, típicos para um compósito normal¹⁰⁵.

As amostras examinadas foram cortadas em uma câmara criogênica acoplada a um ultracriomicrotomo (Leica Ultracut UCT). Os cortes em lâmina de vidro com espessura de aproximadamente 80nm foram coletados em telas de cobre de 300 mesh.

A análise foi realizada em um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM – 1200 Ex II) com tensão de aceleração de 80kV localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

4.2.8 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Para avaliação da estrutura química na superfície dos *flakes* de grafite, como grupos epóxi, -OH, C=O resultantes do processo oxidativo, foi aplicada a técnica de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR, em equipamento SPECTRUM 1000, localizado no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros, utilizando uma faixa de comprimento de onda de 650 a 4.000 cm^{-1} . As amostras foram analisadas através da técnica de ATR: Atenued Total Reflectance - Reflectância Total Atenuada e os resultados obtidos no Software SPECTRUM através da média de 08 *scans*.

4.3 Caracterização dos Compostos

Os compostos preparados com as cargas estudadas foram caracterizados utilizando-se diferentes técnicas analíticas, onde se buscou avaliar as características de processamento, cura, físico-mecânicas, físico-químicas e elétrica. A preparação destes compostos está descrita nas seções 4.4 e 4.5 deste trabalho.

4.3.1 Propriedades de Cura por Curva Reométrica

Utilizado para determinar características de cura em compostos de borracha as quais são diretamente influenciadas pelo sistema de cura e cargas reforço utilizados¹³⁸.

O equipamento utilizado é identificado como MDR (Movement Die Rheometer).

O método consiste em submeter uma amostra de composto de borracha não vulcanizado a uma oscilação constante dentro de uma cavidade de teste (platô) aquecida (Figura 21a),

durante um determinado intervalo de tempo, à temperatura constante¹⁰⁶. Uma vez colocada a amostra e fechadas as duas cavidades inicia-se o teste. O bloco inferior do equipamento oscila sob frequência e deformação controlados, sendo o torque resultante medido no bloco superior (Figura 21b).

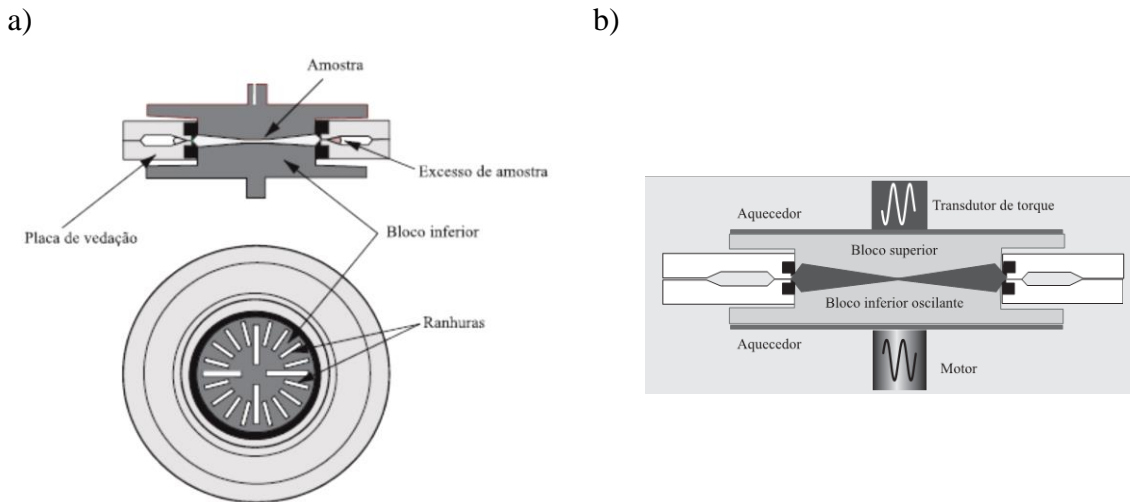


Figura 21. Cavidade selada do reômetro MDR¹⁰⁶

A Figura 22 apresenta um exemplo da evolução do torque em função do tempo para um composto elastomérico. Assim que o composto de borracha é inserido no equipamento e aquecido, o mesmo perde a resistência à deformação. Após um determinado tempo a cura se inicia, aumentando a viscosidade do composto que estabiliza após um determinado tempo. Esta variação na viscosidade é detectada através de variações no torque, sendo que quando este estabiliza, considera-se que o composto está completamente vulcanizado.

O torque mínimo (ML) reflete, razoavelmente, a viscosidade de uma composição à temperatura de vulcanização considerada; o tempo de pré-vulcanização (*scorch time*) (t_{s1}), é o tempo necessário para aumentar o torque mínimo de 1 lbf.in quando se usa o arco $\pm 1^\circ$. Essa propriedade é de grande importância, especialmente nos casos de misturas destinadas à extrusão e calandragem, pois indica o grau de segurança do processo; a taxa de cura corresponde à inclinação da curva na fase inicial da cura; o torque máximo (MH) reflete, razoavelmente, o módulo do vulcanizado; e por fim o t_{90} , também chamado de tempo ótimo de vulcanização, que é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo.

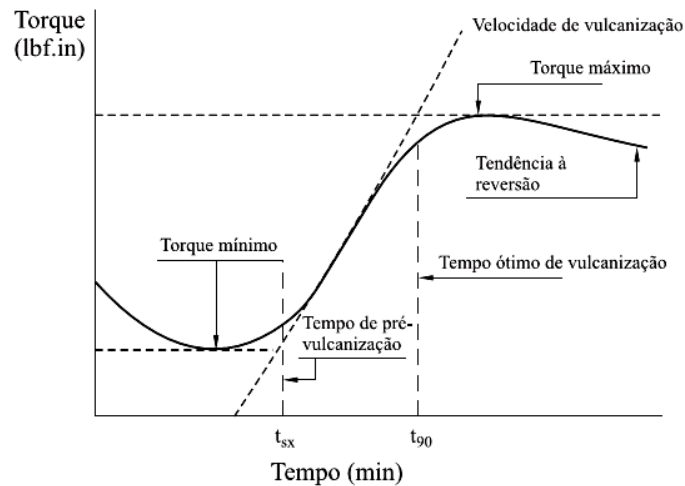


Figura 22. Exemplo da evolução da curva reométrica durante a cura de um elastômero¹⁰⁷

Nos testes para determinação das propriedades de cura, os valores do torque se alteram de um valor mínimo (M_L) para um valor máximo de torque (M_H). Esta variação pode ser convertida em velocidade de cura¹⁰⁸, um parâmetro útil na compreensão da cinética da cura e dos efeitos de diferentes aditivos e cargas sobre a mesma.

A velocidade de alteração do torque durante a cura ocorre em dois estágios: em um primeiro estágio a velocidade aumenta até atingir um valor máximo, após a velocidade diminui para valores próximos a zero¹⁰⁸.

Considerando que a variação no torque durante a curva reométrica é proporcional à densidade de cura, a equação da taxa de vulcanização pode ser expressa como uma velocidade (V) da mudança do torque¹⁰⁸, conforme Equação 1.

$$V = -d(M_H - M_t)/dt = k(M_H - M_t)^n \quad \text{Equação 1}$$

Em que M_H é o torque máximo, M_t é o torque em um tempo t , K é a constante da velocidade de cura e n é a ordem da reação.

Para uma reação de primeira ordem (n=1) a Equação 2 pode ser reescrita conforme segue.

$$\ln(M_H - M_t) = \ln B - Kt \quad \text{Equação 2}$$

E a partir desta equação, uma reta pode ser obtida plotando-se $\ln(M_H - M_t)$ em função do tempo (Figura 23). A inclinação da reta obtida será então a constante de velocidade de cura K. Quanto maior a inclinação obtida, mais rápida será a reação de cura¹⁰⁸.

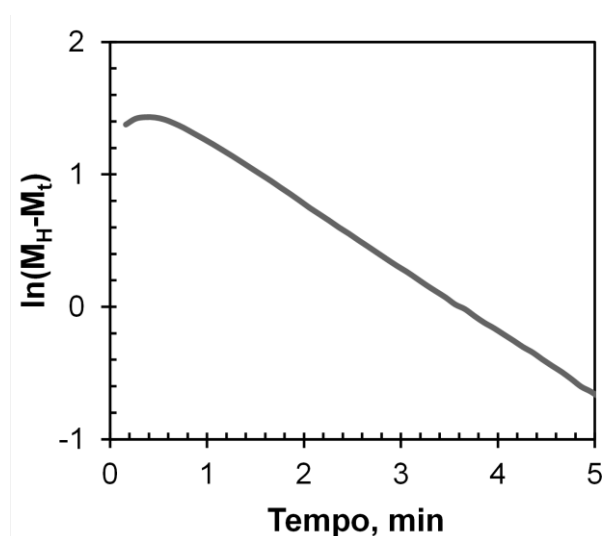


Figura 23. $\ln(M_H - M_t)$ em função do tempo para a cura de um composto de borracha HNBR na temperatura de 180°C

Para determinação das propriedades de cura, foi utilizado o equipamento MDR (*Movement Die Rheometer*), que possui a cavidade de ensaio com o mesmo dimensional do RPA, mantendo-se constantes a temperatura de 185°C, frequência de oscilação (1,7Hz), deformação máxima (0,5°) e tempo de ensaio (15min), conforme norma ASTM D5289¹⁰⁹. O equipamento utilizado está localizado no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros.

4.3.2 Propriedades Viscoelásticas por Ensaios Dinâmico Mecânicos

O efeito da dispersão e interação das cargas entre si sobre as propriedades viscoelásticas de nanocompósitos vulcanizados é frequentemente estudado e correlacionado a partir da análise das propriedades viscoelásticas destes materiais.

A análise mecânico-dinâmica é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes correspondentes a uma contribuição elástica e a uma viscosa¹¹⁰⁻¹¹³.

O Analisador do Processamento da Borracha (*Rubber Process Analyser* – RPA) é um aparelho de teste reológico dinâmico mecânico (DMRT) munido de uma câmara de teste selada que permite a realização de testes mecânico-dinâmicos¹⁰⁶. Sua geometria é a mesma do reômetro MDR.

Neste trabalho foram realizadas, no composto não curado, varreduras de deformação senoidal, de 0,3 a 100%, na frequência de 0,5Hz e temperatura de 100°C, em RPA modelo 2000 da Alpha Technologies, localizado no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros, sendo registrado os resultados de módulo elástico (G'), módulo viscoso (G''), módulo complexo (G^*), e tan delta (G''/G').

Da mesma forma, os compostos curados foram caracterizados no modo cisalhamento em analisador mecânico-dinâmico DMTA, através de uma varredura de temperatura, de -60 a 40°C, na frequência de 10Hz, com pré-carga de 0,01N e deformação de 0,01%, em equipamento da empresa Metravib, modelo DMA25, localizado no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros.

Estudos têm mostrado que o aumento no módulo de armazenamento provocado pela incorporação de nanocargas pode ser atribuído a efeitos hidrodinâmicos e formação de ligações físicas devido a presença da carga^{62,114}. Também é descrito o deslocamento da T_g , que é associado a uma forte interação entre a carga e a matriz, resultando em uma redução da mobilidade das cadeias poliméricas na presença da carga.

4.3.3 Inchamento em tolueno

O aumento na rigidez obtido com a adição de cargas ativas resulta em um incremento no volume hidrodinâmico destas cargas causado pela inclusão de partículas rígidas do polímero¹¹⁵. Este aumento pode ser comprovado pela diminuição do grau de inchamento do

polímero em solvente resultando em uma menor quantidade de solvente absorvido por unidade de massa de amostra. Nos casos onde a carga não apresenta efeito reforçante ou quando altos teores de carga são empregados, o grau de inchamento para estas amostras é maior, indicando uma pobre interação entre a matriz e a carga.

Da forma oposta e segundo Mark¹¹⁶, quanto menor a densidade de reticulação do polímero, maior quantidade de solvente será absorvido, uma vez que os segmentos de cadeia que unem os pontos de reticulação sucessivos são maiores. Quando os segmentos que formam o retículo são muito pequenos, o polímero perde a capacidade de inchar¹¹⁷.

Desta forma, medidas de inchamento em solvente tornam-se importantes para caracterizar a eficiência do reforço da carga e do grau de cura de materiais elastoméricos.

Considerando-se que neste estudo a variável que está sendo discutida e aplicada é o tipo de carga e o reforço por ela exercido, medidas de inchamento tornam-se adequadas para esta avaliação.

Neste método, o polímero é imerso em um excesso de solvente determinando-se a quantidade de solvente absorvido por grama de material. Na medida em que o solvente é absorvido pela rede elastomérica, ocorre o estiramento das cadeias com diminuição da entropia e aumento do volume da malha do polímero^{115,118}.

Quando os dois fenômenos de efeitos contrários se igualam, o sistema atinge o equilíbrio e a quantidade de solvente absorvido pelo sistema não varia mais com o tempo, a uma determinada temperatura¹¹⁷.

Segundo Sheehan e Bisio¹¹⁸, além dos fatores relacionados à interação polímero-carga, o teor de solvente absorvido dependerá também da maior ou menor compatibilidade com a estrutura dos polímeros envolvidos, ou seja, dos parâmetros de solubilidade de cada polímero.

Kraus³⁴ estabeleceu uma relação para avaliar a interação polímero-carga em compostos reforçados, representada na Equação 3.

$$\frac{V_{ro}}{V_{rf}} = 1 - m \left(\frac{\phi}{1 - \phi} \right) \quad \text{Equação 3}$$

Sendo ϕ a fração volumétrica da carga, V_{rf} é a fração em volume de borracha vulcanizada no gel com carga, V_{ro} a fração volumétrica de borracha vulcanizada não reforçada no gel, calculado a partir da Equação 4.

$$V_{ro} = \frac{d/\rho_P}{\left(\frac{d}{\rho_P}\right) + \left(\frac{A_S}{\rho_S}\right)} \quad \text{Equação 4}$$

Onde d é a massa da amostra inchada, ρ_P é a densidade do polímero, ρ_S é a densidade do solvente e A_S é a quantidade, em gramas, de solvente absorvido pela amostra.

Para sistemas reforçados, V_{rf} é calculado a partir da equação Equação 7.

$$V_{rf} = \frac{(d - \phi w)/\rho_P}{\left(\frac{d - \phi w}{\rho_P}\right) + \left(\frac{A_S}{\rho_S}\right)} \quad \text{Equação 5}$$

Onde ϕ é a fração em volume de carga na borracha vulcanizada e ω é a fração em peso da carga.

A inclinação da curva (m) obtida a partir do gráfico V_{ro}/V_{rf} versus $\phi/(1-\phi)$ é uma medida do grau de interação entre a borracha e a carga, quanto menor for o valor de “ m ”, maior será a interação existente³⁴.

As medidas de inchamento foram realizadas com a imersão e inchamento das amostras em tolueno (Figura 24), na temperatura de laboratório ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) por 72h de forma a atingir o estado de equilíbrio, para então serem retiradas do solvente e pesadas novamente.



Figura 24. Amostras imersas para avaliação do grau de cura após inchamento em tolueno

Com as massas das amostras submetidas à imersão em solvente, calculou-se:

- Massa da amostra original (d_0)= massa do polímero + massa da carga

- Massa da amostra inchada (d) = massa do polímero + massa da carga + massa do solvente absorvido

- Massa do solvente absorvido (A_S) = $d_0 - d$

E, com os demais dados (densidade do polímero e solvente, frações em massa e volume da carga) calculou-se a fração em volume de borracha vulcanizada no gel com carga (V_{rf}).

4.3.4 Dureza Shore A

A norma ASTM D2240¹¹⁹ (2005) define a dureza de materiais elastoméricos como a resistência que o mesmo oferece à penetração de um corpo de forma determinada, sob uma carga de compressão definida.

A dureza dos compostos desenvolvidos foi medida utilizando o durômetro escala Shore A, marca Bareiss, conforme procedimento descrito na norma ASTM D2240¹¹⁹ em equipamento localizado no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros.

A medida foi tomada após 1 segundo de penetração da ponteira do durômetro na amostra e a espessura mínima da amostra para a determinação da dureza foi de 6mm.

4.3.5 Comportamento na tensão x deformação

Segundo a ISO 37¹²¹ ensaio de tensão e alongamento na ruptura, ou simplesmente resistência à tração, consiste em submeter um corpo de prova a uma solicitação de tração até a ruptura, registrando-se a carga em função da deformação. Os seguintes parâmetros são obtidos através do ensaio de tensão e deformação na ruptura:

- Módulo na deformação de 50, 100 e 300%: é a força, por unidade de área da seção original do corpo de prova, necessária para distendê-lo a determinado alongamento. Sua unidade usual de medida é o megapascal (MPa). Deve-se especificar, em seu resultado, a qual alongamento corresponde. É diretamente relacionado à rigidez do material, quanto maior a tensão na deformação de 50, 100 ou 300%, maior será a rigidez do material;

- Tensão de ruptura (T.R.): é a força por unidade de área da seção original do corpo de prova, necessária para rompê-lo. Sua unidade usual de medida é o MPa;

- Alongamento na ruptura: é o alongamento na ruptura entre dois traços (pontos) marcados no corpo de prova e produzido pela aplicação de uma força. É expresso em porcentagem da distância inicial entre os centros destes dois traços.

A principal alteração no comportamento de tensão x deformação esperado para os compostos de HNBR reforçados é a rigidez, que está diretamente ligada aos módulos de Young, módulos a 100% e 300% de deformação.

O módulo de elasticidade ou módulo de Young, parâmetro bastante utilizado para materiais termoplásticos, é menos aplicado na tecnologia dos elastômeros. Pode-se argumentar que a borracha não possui módulo de Young, uma vez que a curva tensão-deformação da borracha é conhecida por ser não-linear e, a rigor, nenhuma parte da curva de tensão-deformação obedece à lei de Hooke¹²⁰. No entanto, a visão mais comum é que a relação tensão-deformação para a borracha é aproximadamente linear ao longo pequenas deformações. Assim, para fins práticos, o módulo de Young em elastômeros pode ser tomado como a inclinação da curva tensão-deformação na região inicial. No entanto, infelizmente, não há consenso sobre o quão inicial esta medida deve ser tomada.

Neste trabalho, o módulo de Young foi determinado após a estabilização inicial da curva tensão x deformação, que ocorreu em deformações ~1%, sendo este dado útil na discussão dos modelos micromecânicos aplicados para materiais poliméricos reforçados

Um destes modelos, que descreve a relação entre as estruturas de reforço alcançado por cargas anisotrópicas a base de carbono, foi apresentado por Guth e Gold¹²¹ (Equação 6) e correlaciona o módulo elástico (ou módulo de Young) como uma consequência do efeito de um agente de enchimento.

$$\frac{E}{E_0} = 1 + 0,67f\phi + 1,62f^2\phi^2 \quad \text{Equação 6}$$

Onde, E e E₀ são os módulos de Young do composto reforçado e não reforçado, ϕ a fração do volume de material de enchimento. O termo quadrático representa a perturbação inter-partículas, e f o fator de forma que permite a aplicação da equação para cargas não esféricas, particularmente quando as cargas estão estruturadas na forma de plateletes.

Esta equação é mais comumente aplicada para entender o grau de dispersão de várias cargas anisotrópicas nanoestruturadas. Por exemplo, esta equação foi aplicada em um composto de S-SBR reforçado com MWCNTs e o fator f determinado o ficou no intervalo de 15-60,

variando em função da qualidade da dispersão⁶². Obviamente que estes valores estão abaixo dos valores reais dos nanotubos, no entanto, dão uma ideia do real potencial de reforço das diferentes cargas, assim como, da qualidade da dispersão¹².

O método para realização do ensaio de tração utilizado foi o descrito na norma ISO 37¹²², corpo de prova tipo 2. As medidas foram obtidas em equipamento da marca EMIC, modelo DL 5000, localizado no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros.

4.3.6 Propriedades Elétricas

A resistência ou condutividade elétrica de um material é medida através da corrente elétrica que atravessa este material¹²³. Quanto mais baixa for a resistência elétrica mais facilmente o material permite a passagem de uma carga elétrica. A incorporação de materiais condutores na matriz polimérica, como NFs, nanotubos e grafite, em diferentes morfologias e teores, tende a diminuir a resistividade elétrica da composição final¹²⁴.

A unidade utilizada para medida da resistência elétrica é o Ohm [Ω], sendo que, conforme a ASTM D257, ela pode ser classificada conforme a posição dos eletrodos durante a medida¹²³:

- Resistividade Volumétrica: resistência elétrica quando os eletrodos são posicionados entre duas faces opostas de uma placa plana ($\Omega \cdot \text{cm}$);
- Resistividade Superficial: resistência elétrica quando os eletrodos são dispostos entre dois pontos opostos de uma mesma superfície (Ω/cm^2).

A Figura 25 apresenta um esquema do equipamento utilizado para a medida da resistividade em materiais poliméricos. O anel de segurança (Figura 25b) possui a função de diminuir as perdas de corrente devido à resistência do contato amostra/equipamento.

Para a resistividade de superfície (Figura 25a), deve-se configurar o circuito tendo-se *a* em 1, *b* fechado e *c* aberto. Já, para a resistividade volumétrica, o circuito deve ser configurado tendo-se *a* em 2, *b* aberto e *c* fechado.

A medida é realizada através de um sanduíche, que consiste de uma camada de polímero pressionada entre dois eletrodos, sendo aplicada uma voltagem entre estes eletrodos resultando em uma corrente através da espécie¹²⁴. A resistividade é calculada através da lei de Ohm (Equação 7).

$$\rho_v = \frac{E \cdot A}{I_v h} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

ρ_v = resistividade volumétrica, $\Omega \cdot m$

E = diferença de potencial aplicado entre os eletrodos, Volts

I_v = intensidade da corrente elétrica, Ampere

A = área do eletrodo, cm^2

h = espessura da amostra, cm

A condutividade volumétrica é o inverso da resistividade volumétrica ($1/\rho_v$).

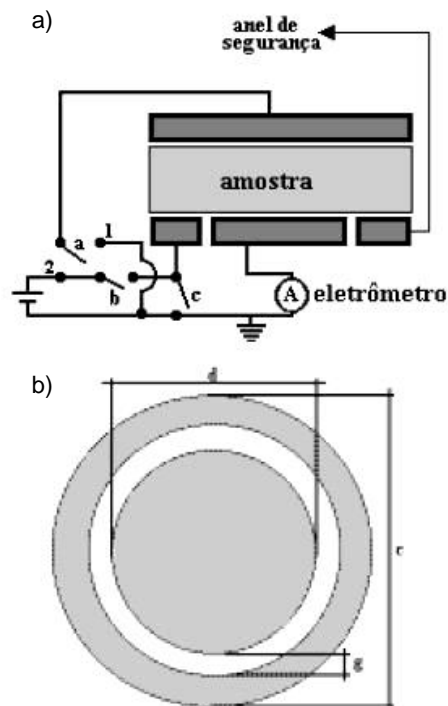


Figura 25. Vista de lado (a) e superior (b) do arranjo experimental para o método do eletrômetro.

O intervalo da resistividade elétrica da maioria dos elastômeros é apresentada na Figura 26. Elastômeros considerados condutivos deverão apresentar resistividade entre 10^6 e 10^0 Ohms-cm^{127, 128}.

A resistividade volumétrica (ρ_v) em polímeros, expressa em ohms-cm, é usualmente a medida utilizada para se avaliar a condutividade dos materiais poliméricos. A resistividade foi medida

em placas com espessura $\sim 1,4\text{mm}$ utilizando um eletrômetro Modelo 6517B, da Keithley, com uma voltagem alternada de 50V, localizado no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros.

O método de teste utilizado mediu a Resistividade Volumétrica conforme a norma ASTM D257¹²³, que consiste na aplicação de corrente contínua a 500 volts em grandes eletrodos, colocados em lâminas finas do material a ser comprovado, e na medida da corrente circulante. Como o aumento da temperatura e da umidade diminuem os valores de resistividade (aumenta a condutividade elétrica), os testes elétricos são efetuados em ambientes de temperatura e umidade controladas e constantes^{123, 126}.

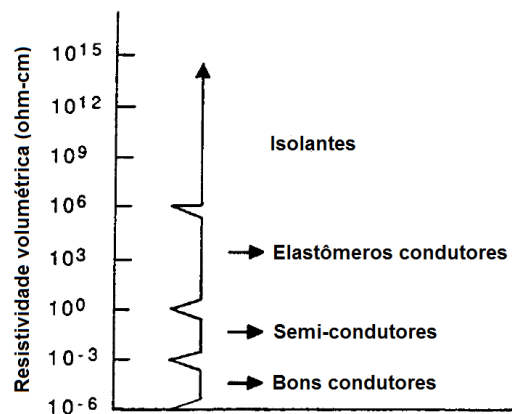


Figura 26. Resistividade volumétrica dos elastômeros na temperatura ambiente e sua classificação¹²⁴

4.3.7 Propriedades Tribológicas - Coeficiente de Atrito

Tribologia é a ciência e a tecnologia de superfícies em contato que abrange o atrito, a lubrificação e o desgaste¹²⁹. Propriedades tribológicas são, na maioria das vezes, uma preocupação quando os materiais são utilizados em aplicações de rolamentos e vedações, em que a combinação de propriedades mecânicas e tribológicas é necessária¹²⁹.

Considera-se atrito uma propriedade tribológica que define a resistência ao movimento relativo entre dois corpos em contato e, coeficiente de atrito, a razão entre a força necessária

para mover uma em relação a outra superfície (F_1) dividida pela força normal total aplicada nesta superfície (F_2)¹³⁰.

O estudo do atrito gerado entre uma superfície metálica e um composto de borracha pode ser importante para algumas aplicações tecnológicas, como por exemplo, no encaixe de tubulações petroquímicas, em que o metal precisa deslizar sobre a vedação elastomérica e, de forma oposta, na boa interação entre a vedação e a superfície metálica, evitando o deslizamento do metal sobre a vedação elastomérica em função do baixo coeficiente de atrito da superfície. Neste sentido, diferentes autores têm estudado esta propriedade em compostos de borracha utilizados em anéis de vedação^{131,132}.

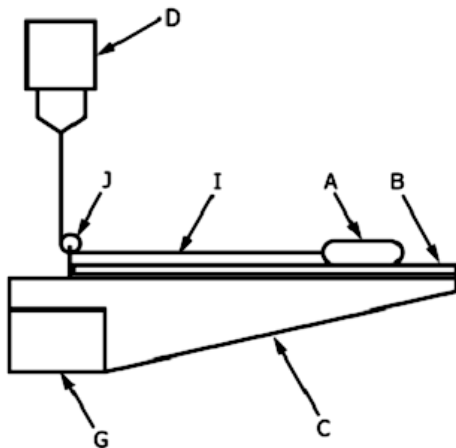
O coeficiente de atrito cinético (μ_k), determinado neste trabalho, é definido como a razão entre a força necessária para mover uma superfície sobre a outra, em função da força normal total aplicada a estas superfícies, uma vez que o movimento está em progresso^{59,130}.

O ensaio foi realizado atendendo a norma ASTM D1894¹³⁰, equipamento de teste Tipo C da máquina universal de ensaios mecânicos EMIC, com velocidade de movimento do cursor de 150 ± 30 mm/min, dispositivo de arraste sendo uma placa de metal quadrada com dimensão lateral de 63,5 mm e espessura de 6 mm e um conjunto base de apoio metálico com dimensões de aproximadamente 200 x 380 mm. Os corpos de prova foram fixados no membro móvel (trenó), que é “arrastado” sobre uma superfície metálica. A Figura 27a mostra o esquema de funcionamento do dispositivo e a Figura 27b mostra o dispositivo montado na máquina universal de ensaios mecânicos, localizada no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros.

4.3.8 Relaxação sob Tensão

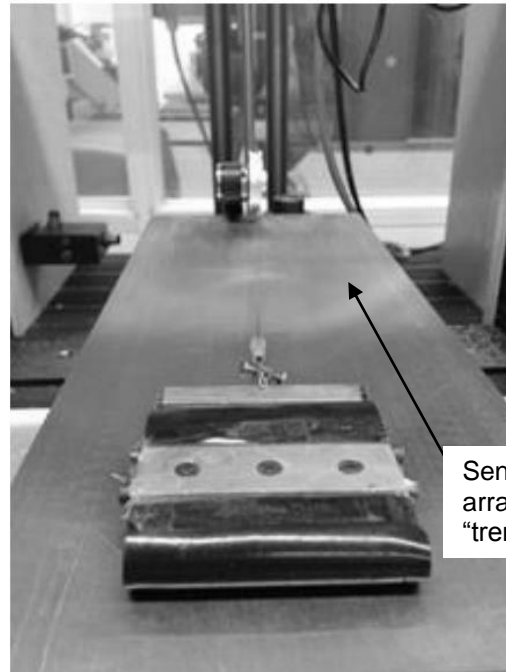
A determinação da relaxação de compostos de borracha sob tensão é um método tradicionalmente utilizado para investigar as propriedades da borracha dependentes do tempo e da deformação¹³³. Da mesma forma, esta técnica é utilizada para se avaliar os efeitos do envelhecimento térmico sobre estes compostos de borracha¹³³.

a)



- A. Trenó
- B. Superfície plana
- C. Base de suporte 1
- D. Célula de carga (membro móvel)
- G. Base de suporte 2
- I. Filamento para arraste do trenó
- J. Polia

b)



Sentido do arraste do "trenó"

Figura 27. Aparato para determinação do coeficiente de atrito conforme norma ASTM D1894

O processo de relaxação de uma borracha pode ser definido com base na rede tridimensional das cadeias do polímero, as quais estão entrelaçadas e/ou unidas por ligações cruzadas permanentes. Esta rede de cadeias, quando exposta a deformações permanentes por um determinado tempo, pode se desfazer ou rearranjar, resultando em uma relaxação permanente do polímero¹³⁵. Este cenário da micromecânica de polímeros é dependente do tempo e da temperatura. A adição de cargas de reforço tende a alterar a estrutura da rede, resultando em pontos de tensão nesta e influenciando de forma positiva a propriedade de relaxação de tensão, em que a microestrutura necessitará de uma maior energia para relaxar¹³⁶.

O método de medição consiste em submeter um corpo de prova cilíndrico de borracha a uma deformação de 25%, sendo exposto a temperatura por um tempo pré-determinado, sendo sua força contrária à compressão monitorada permanentemente. O resultado representa a perda desta força de vedação exercida pelo elastômero e é calculado segundo a Equação 8, onde F_0 é a força contrária à deformação medida 30min após a compressão de 25% e F_t a força contrária à deformação determinada após 168h de ensaio. O resultado representa o percentual de relaxação do material em função do tempo, $R(t)$, quando submetido a uma determinada deformação constante, em uma temperatura e tempo pré-determinados.

$$R(t) = \frac{F_0 - F_t}{F_0} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

A determinação da Relaxação sob Tensão seguiu a norma ASTM D6147, método B¹³³, sendo as amostras expostas por 133h (8.000 min.), na temperatura de 120°C, e o resultado obtido como sendo a média de 03 determinações. O equipamento utilizado nesta determinação é produzido pela empresa Elastocon, localizado no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros.

4.4 Preparação das Pré-dispersões dos *Flakes* de Grafite

Com o objetivo de melhor esfoliar os *flakes* de grafite, 04 diferentes formas de preparação e obtenção de compostos de borracha com *flakes* foram avaliadas comparativamente. Foram realizados estudos via pré-dispersão dos *flakes* em óleo, pré-dispersão em polímero e por adição direta. Os resultados obtidos são apresentados nesta seção.

4.4.1 Pré-dispersão dos *Flakes* via Masterbatch de Borracha HNBR

Ao invés de se adicionar direto e separadamente os componentes da mistura de borracha durante o etapa de preparação desta, no processo via masterbatch faz-se uma pré-dispersão de um ou mais aditivos, em altas concentrações, no polímero¹⁴¹. Uma das principais vantagens deste processo, além de facilitar as etapas subsequentes, é a possibilidade de submeter a mistura polímero + carga um pré-processamento, visando uma dispersão mais eficiente dos componentes. Neste trabalho um masterbatch de HNBR/*flake* de grafite foi elaborado em câmara de mistura fechada, na proporção de 2:1 em massa. A mistura foi submetida a um alto cisalhamento na câmara de mistura por diferentes períodos de tempo (5, 10 e 15min) e suas propriedades foram avaliadas.

4.4.2 Pré-dispersão dos *Flakes* por Sonificação

A amostra de grafite foi inicialmente misturada com óleo DOP na proporção grafite/óleo de 1:10 em massa. Utilizou-se este óleo por ser um dos ingredientes utilizados em formulações de HNBR e pela sua compatibilidade química com o grafite.

A sonificação da mistura *flake* de grafite/DOP foi realizada em sonda Sonifier W-450 D da Branson Ultrasonics Corporation, com frequência de 20kHz e potência de 280W. A mistura foi submetida a ciclos de 2min de sonificação, com 30s de *pulse on* e 10s de *pulse off*.

Para a análise por espectroscopia Raman, os *flakes* de grafite foram separados do óleo por filtração a vácuo, conforme apresentado na Figura 28.



Figura 28. Separação do grafite do óleo por filtragem a vácuo

4.4.3 Pré-dispersão dos *Flakes* por Agitação

A amostra do *flake* de grafite GIOE10 foi inicialmente misturada em óleo DOP na proporção de 1:10 em massa e após submetida à alto cisalhamento por agitação em Ultra Turrax IKA, modelo T25 (Figura 29) com a seguinte sequência de rotações:

- 1min a 2.000 rpm;

- 0,5min. a 3.000 rpm;
- 1,5min. a 4.000 rpm;
- 1min a 5.000 rpm.

O tempo total que a amostra foi submetida ao Ultra Turrax foi de 4min.



Figura 29. Mistura de DOP/GIOE10 submetida ao cisalhamento no Ultra Turrax

Para a análise por espectroscopia Raman os *flakes* de grafite foram separados do óleo por filtração a vácuo, conforme apresentado na Figura 28.

4.5 Obtenção das misturas

As misturas, a partir dos componentes previamente pesados (Figura 30), foram elaboradas em câmara de mistura fechada com rotores tipo *roller* (Figura 31), acoplada a um reômetro de torque Haake da Polylab (Figura 32 e Figura 33), com volume livre da câmara: 69cm³.

Considerando as informações disponíveis na literatura para a obtenção de composições elastoméricas reforçadas^{81, 82, 84}, as seguintes condições de processamento foram definidas:

- temperatura inicial da câmara: 85°C
- velocidade de rotação dos rotores: 120rpm

- pressão do pistão da câmara de mistura: 8,1kgf/cm²

- fator de enchimento da câmara: 75%

O seguinte procedimento foi utilizado para obtenção das misturas:

1. aquecimento da câmara de mistura na temperatura especificada;
2. abertura da câmara e introdução da borracha de HNBR (Figura 33);
3. fechamento da câmara para aquecimento da HNBR e diminuição da viscosidade;
4. abertura e fechamento da câmara para introdução da carga (Figura 34);
5. mistura da HNBR e dispersão do grafite, até a estabilização do torque;
6. abertura e fechamento da câmara para adição do peróxido;
7. estabilização do torque e finalização da mistura.

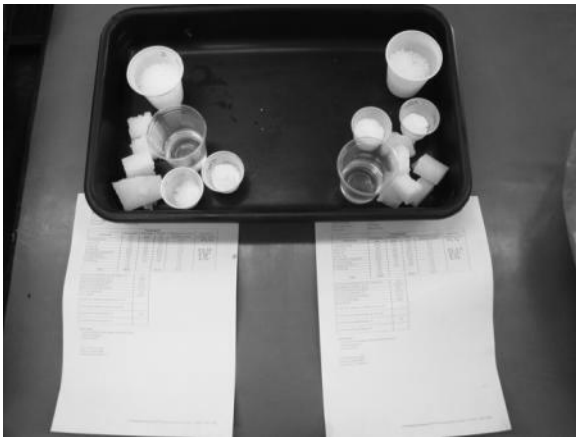


Figura 30. Ingredientes pesados antes da mistura



Figura 31. Rotores da câmara de mistura



Figura 32. Câmara de mistura fechada para elaboração das misturas



Figura 33. Pistão da câmara de mistura sendo baixado

Após, as misturas foram laminadas em misturador aberto (Figura 35) para homogeneização final e orientação das cargas. Nesta etapa, para orientação das cargas, o composto laminado foi dobrado sobre si mesmo e passado 6 vezes entre os rolos do misturador aberto com distância entre os rolos de ~1mm.



Figura 34. Introdução da borracha na câmara de mistura



Figura 35. Misturador aberto para laminação das misturas

Os compostos obtidos foram prensados em prensa modelo Copé, com pressão específica de $10,2 \text{ kgf/cm}^2$, tempo total de cura equivalente ao tempo para se atingir o tempo ótimo de cura (t_{90}) + 2min, e temperatura de 185°C . Foram utilizados moldes para obtenção de corpos de prova nas dimensões aproximadas de $150 \times 150 \times 0,5\text{mm}$ e $150 \times 150 \times 2\text{mm}$.

4.6 Composições das Misturas

A metodologia utilizada neste trabalho foi estruturada em 07 diferentes estudos (ou etapas) e apresentados conforme segue:

- **Etapa I:** caracterização das cargas por métodos espectroscópicos, químicos e ópticos;
- **Etapa II:** avaliação de diferentes formas de adição dos *flakes* de grafite nos compostos de HNBR, onde técnicas de alto cisalhamento para pré-dispersão dos *flakes* de grafite foram aplicadas;
- **Etapa III:** avaliação da influência do teor de 02 diferentes *flakes* de grafite expandidos (GIOE10 e GIOE30) na HNBR;
- **Etapa IV:** avaliação da influência do teor de NFGs em compostos de HNBR;
- **Etapa V:** avaliação da influência do teor de MWCNTs em compostos de HNBR;
- **Etapa VI:** avaliação comparativa dos compostos obtidos nas etapas anteriores com compostos de HNBR com diferentes teores de NF;
- **Etapa VII:** avaliação do efeito reforçante de uma carga comercial (NF) e GIOE, NFG e MWCNT na mesma fração de volume, em um composto de HNBR.
- **Etapa VIII:** avaliação do efeito reforçante entre a carga comercial (NF) e MWCNT, ambos em diferentes teores, em um composto de HNBR.

As quantidades de cada ingrediente para as misturas foram definidas sempre em função do teor do polímero, ou seja, para cada 100 gramas de polímero, foram definidas XX gramas de cada ingrediente, sendo esta quantidade expressa em phr (*per hundred rubber*).

Na Etapa II, de forma a se avaliar a eficiência do processo de esfoliação dos *flakes*, foram elaborados compostos com a mesma formulação base, porém obtidos através de diferentes processos. A formulação utilizada é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Formulação a base de HNBR para avaliar a influência dos diferentes processos na dispersão do *flake* de grafite GIOE10 (Etapa II)

Ingredientes	HNBR_GIOE10_DOP (phr)
HNBR	100
Plastificante DOP	25,0
GIOE10	5,0
Peróxido BBPIB	3,0
Total	104,0

Na Etapa III, de forma a se avaliar a evolução das propriedades em função dos teores de carga, compostos com diferentes teores de *flakes* GIOE30 e GIOE10 foram avaliados, conforme o plano de experimentos apresentado no esquema da Figura 36. As formulações utilizadas para a preparação dos compostos são apresentadas nas Tabelas 6 e 7.

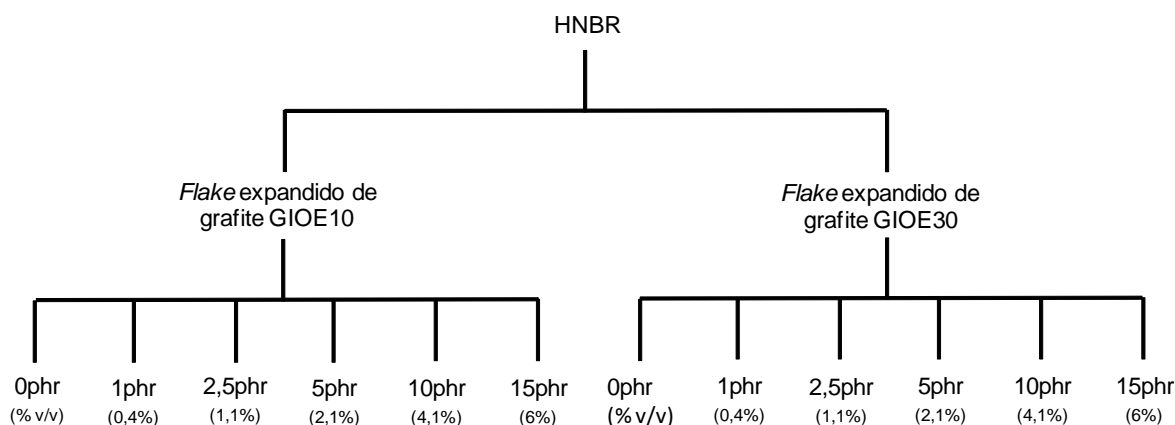


Figura 36. Plano de experimentos aplicado na Etapa III com as quantidades (em phr) e percentuais volumétricos (%v/v) de cada carga

Tabela 6. Formulações de HNBR com diferentes teores de GIOE30 (Etapa III)

Ingredientes (phr)	HNBR_Ref.	HNBR_GIOE30_1,0phr	HNBR_GIOE30_2,5phr	HNBR_GIOE30_5phr	HNBR_GIOE30_10phr	HNBR_GIOE30_15phr
HNBR	100	100	100	100	100	100
GIOE30	-	1,0	2,5	5,0	10,0	15,0
Peróxido Luperox 802g	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Total	103,0	104,0	105,5	108,0	113,0	118,0

Tabela 7. Formulações de HNBR com diferentes teores de GIOE10 (Etapa III)

Ingredientes (phr)	HNBR_Ref.	HNBR_GIOE10_1,0phr	HNBR_GIOE10_2,5phr	HNBR_GIOE10_5phr	HNBR_GIOE10_10phr	HNBR_GIOE10_15phr
HNBR	100	100	100	100	100	100
GIOE10	-	1,0	2,5	5,0	10,0	15,0
Peróxido	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Total	103,0	104,0	105,5	108,0	113,0	118,0

Nas Etapas IV, V e VI, os compostos de HNBR com diferentes teores de NFGs, MWCNTs e N550 foram preparados. O plano de experimentos utilizado é apresentado no esquema da Figura 37, e as formulações são apresentadas nas Tabelas 8, 9 e 10.

Em função do elevado volume livre ocupado pelos NFGs, e conseqüentemente baixa densidade aparente, não foi possível a elaboração de compostos com teores superiores a 10phr para esta carga.

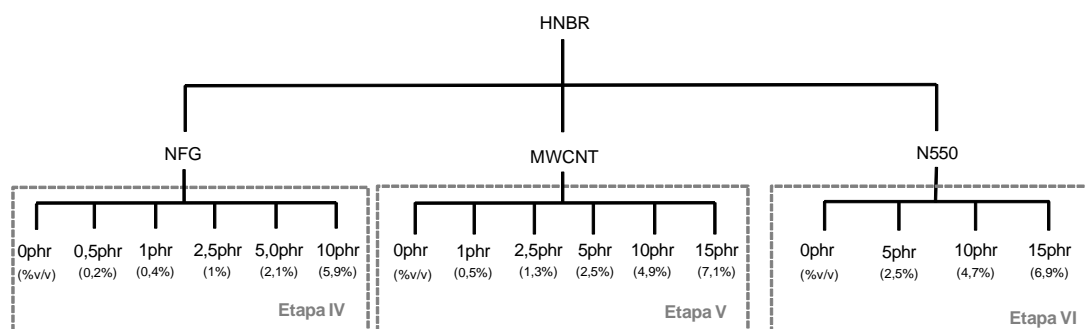


Figura 37. Plano de experimentos aplicado nas Etapas IV, V e VI com as quantidades (em phr) e percentuais volumétricos (% v/v) de cada carga

Tabela 8. Formulações de HNBR com diferentes teores de NFGs (Etapa IV)

Ingredientes (phr)	HNBR_Ref	HNBR_	HNBR_	HNBR_	HNBR_	HNBR_
		NFG_	NFG_	NFG_	NFG_	NFG_
		0,5phr	1,0phr	2,5phr	5phr	10phr
HNBR	100	100	100	100	100	100
NFG	-	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
Peróxido BBPIB	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Total	103,0	103,5	104,0	105,5	108	113

Tabela 9. Formulações de HNBR com diferentes teores de MWCNTs (Etapa V)

Ingredientes (phr)	HNBR_Ref.	HNBR_	HNBR_	HNBR_	HNBR_	HNBR_
		MWCNT_	MWCNT_	MWCNT_	MWCNT_	MWCNT_
		1phr	2,5phr	5phr	10phr	15phr
HNBR	100	100	100	100	100	100
MWCNT	-	1,0	2,5	5,0	10,0	15,0
Peróxido BBPIB	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Total	103,0	104,0	105,5	108,0	113,0	118,0

Tabela 10. Formulações de HNBR com diferentes teores de negro de fumo N550 (Etapa VI)

Ingredientes (phr)	HNBR_Ref.	HNBR_N550_5phr	HNBR_N550_10phr	HNBR_N550_15phr
HNBR	100	100	100	100
N550	-	5,0	10,0	15,0
Peróxido BBPIB	3,0	3,0	3,0	3,0
Total	103,0	108,0	113,0	118,0

De forma a se avaliar o efeito sinérgico das nanocargas com NF, composições foram elaboradas com as cargas mantendo-se o teor de 40phr de NF e adicionando as demais cargas na mesma fração em volume de 1,7% v/v (Etapa VII), conforme plano de experimentos apresentado no esquema da Figura 38 e formulações apresentadas na Tabela 11.

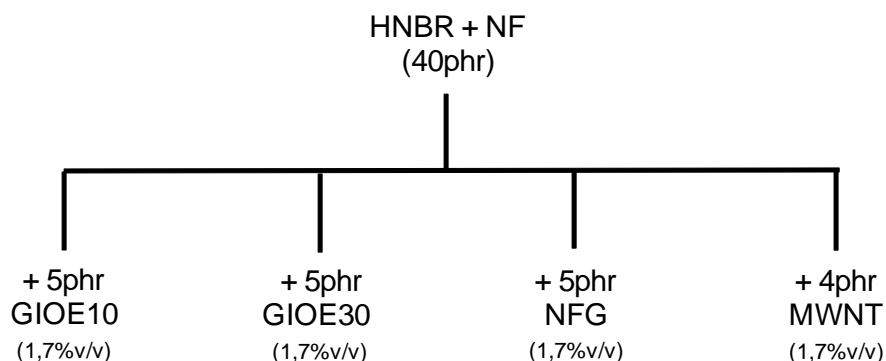


Figura 38. Plano de experimentos aplicado na Etapa VII com as quantidades (em phr) e percentuais volumétricos (%v/v) de cada carga

Tabela 11. Formulações de HNBR com NF no teor de 40phr e *flakes*, NFG e MWCNT no teor de 1,7% em volume (sistemas híbridos)

Ingredientes (phr)	40NF	40NF_ 1,7%v/v_GIOE30	40NF_ 1,7%v/v_GIOE10	40NF_ 1,7%v/v_NFG	40NF_ 1,7%v/v_MWCNT
HNBR	100	100	100	100	100
N550	40	40	40	40	40
GIOE30	-	5,0	-	-	-
GIOE10	-	-	5,0	-	-
NFG	-	-	-	5,0	-
MWCNT	-	-	-	-	4,0
Peróxido BBPIB	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Total	143,0	148,0	148,0	148,0	147,0

Por fim, um estudo mais aprofundado do sistema híbrido NF+MWCNT foi realizado (Etapa VIII) conforme plano de experimento e formulações apresentados na Figura 39 e nas Tabelas 12 e 13.

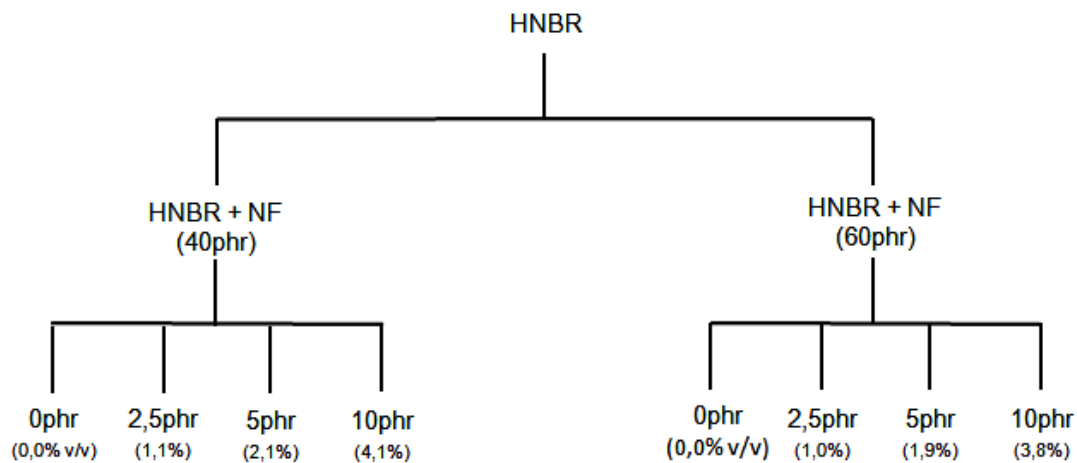


Figura 39. Plano de experimentos aplicado na Etapa VIII com as quantidades (em phr) e percentuais volumétricos (%v/v) de cada carga

Tabela 12. Formulações de HNBR com NF no teor de 40phr e MWCNT em diferentes teores

Ingredientes (phr)	40NF	40NF_ MWCNT_2,5	40NF_ MWCNT_5	40NF_ MWCNT_10
HNBR	100	100	100	100
N550	40	40	40	40
MWCNT	-	2,5	5,0	10,0
Peróxido BBPIB	3,0	3,0	3,0	3,0
Total	143,0	145,5	148,0	153,0

Tabela 13. Formulações de HNBR com NF no teor de 60phr e MWCNT em diferentes teores

Ingredientes (phr)	60NF	60NF_ MWCNT_2,5	60NF_ MWCNT_5	60NF_ MWCNT_10
HNBR	100	100	100	100
N550	40	40	40	40
MWCNT	-	2,5	5,0	10,0
Peróxido BBPIB	3,0	3,0	3,0	3,0
Total	163,0	165,5	168,0	173,0

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para uma melhor compreensão e discussão dos resultados, este capítulo está estruturado em 10 diferentes seções, nas quais se buscou reunir as informações e resultados obtidos das diferentes etapas conforme segue:

- seção 5.1: apresenta os resultados da caracterização das cargas a base de carbono utilizadas, com ênfase para os *flakes* de grafite;
- seção 5.2: apresenta os resultados das diferentes formas de preparação de compostos de HNBR com *flakes* de grafite;
- seções 5.3 a 5.9 apresentam e discutem os resultados das características de processamento (seção 5.3), de cura (seção 5.4), propriedades viscoelásticas (seção 5.5), propriedades físico-mecânicas (seção 5.6), comportamento frente ao solvente (5.7), propriedades elétricas (seção 5.8) e de fratura (5.9) dos compostos de HNBR aditivados com diferentes teores de GIOE30, GIOE10, NFG, MWCNT e NF;
- seção 10 apresenta os resultados dos sistemas de reforço híbrido em HNBR

5.1 ETAPA I – Caracterização dos *Flakes* de Grafite

Nesta primeira etapa do trabalho, de forma a se conhecer melhor as cargas, estas foram avaliadas quanto às propriedades morfológicas e químicas das mesmas, com ênfase para os *flakes* GIOE30 e GIOE10, onde uma caracterização mais abrangente foi aplicada.

De forma comparativa, um *flake* não expandido (expansível) também foi avaliado, o qual foi identificado como GIO500.

5.1.1 Determinação do Tamanho de Partícula e Área Superficial

Conhecer o tamanho médio de partículas dos *flakes* de grafite indicará qual apresenta uma maior área de contato com o elastômero, e conseqüentemente, um potencial incremento na interação com o mesmo. Dentro deste contexto a determinação do tamanho de partícula por difração a laser torna-se uma informação importante para compreender a potencialidade de reforço por estas cargas. A Figura 40 apresenta os histogramas obtidos por difração a laser das

03 amostras de *flake* grafite. Os *flakes* GIO500, GIOE30 e GIOE10 apresentaram um tamanho médio de partícula de 501,4 μm ; 31,5 μm e 9,14 μm , respectivamente. Observa-se que em função da expansão, houve a redução dos tamanhos médios dos *flakes* (com consequente incremento da área superficial), conforme se comprova pelos picos dos gráficos. De forma comparativa, o NF N550 utilizado apresenta diâmetro médio de partícula de 56nm¹² e do agregado de até 400nm¹², um tamanho médio significativamente inferior aos *flakes* expandidos.

Deve-se considerar que o método utilizado considera o tamanho médio das partículas, porém, como os *flakes* apresentam morfologia de finos *plateletes* com alta razão de aspecto, o resultado representa a média das medidas obtidas nos *flakes*.

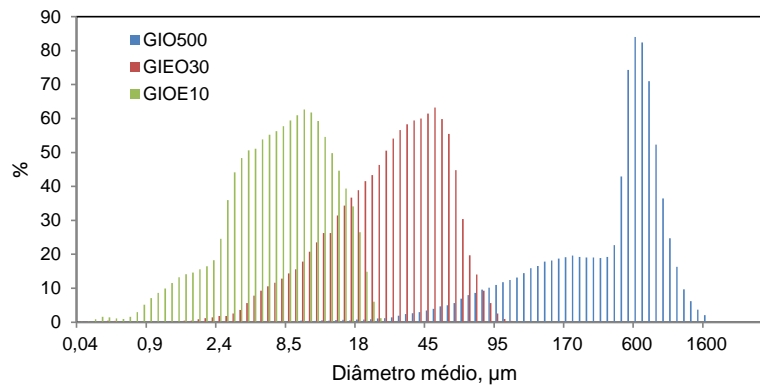


Figura 40. Histograma dos grafites avaliados

A Figura 41 apresenta os resultados da determinação da área superficial específica das cargas avaliadas pela método BET (4.2.5). Na medida em que o grafite é expandido (GIO500 para o GIOE30 e GIOE10) sua área superficial respectiva aumenta, porém, dentre os *flakes* avaliados, o NFG é quem apresenta a maior área superficial específica, muito próxima a do NF. Dentre as cargas a base de carbono avaliadas, o MWCNT foi quem apresentou os valores mais elevados de área superficial específica.

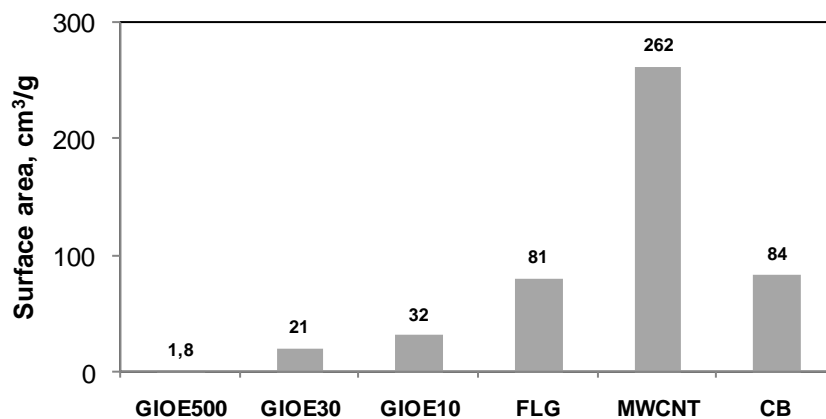


Figura 41. Área superficial específica das diferentes cargas avaliadas

5.1.2 Espectroscopia Raman, Infravermelho e EDS

No espectro Raman (Figura 42) constata-se claramente a presença dos picos característicos de grafite em 1.580cm^{-1} , 2.700cm^{-1} , chamados de bandas G e G', respectivamente, e um terceiro pico centrado em $\sim 1.330\text{cm}^{-1}$ (banda D) característico das vibrações dos carbonos presentes nos hexágonos das bordas dos cristais de grafite^{62,142}, picos estes que ficaram mais intensos com o processo de expansão e micronização (GIOE10).

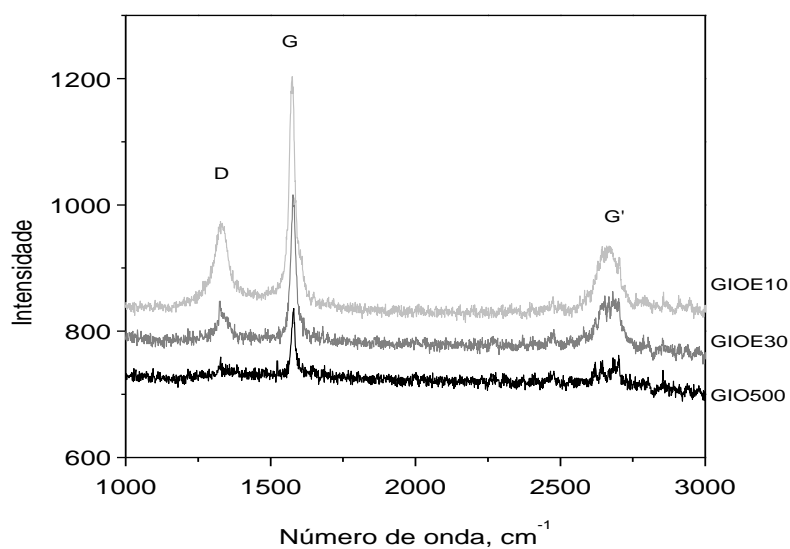


Figura 42. Espectroscopia Raman dos *flakes* de grafites avaliados

A banda D do grafite GIOE10 mostrou-se mais intensa que nos demais grafites. Este efeito deve-se, conforme apresentado na literatura⁹³⁻⁹⁶, a um maior número de defeitos que nos demais grafites, uma vez que teve sua estrutura mais danificada e esfoliada pelo processo de micronização.

A Figura 43 apresenta o espectro Raman do NFG e GIOE10. Observa-se que a banda D é mais intensa para o NFG, assim como as bandas D e G são mais largas, o que pode ser justificado em função de um maior número de defeitos presentes no *nanoflake* quando comparado ao GIOE10.

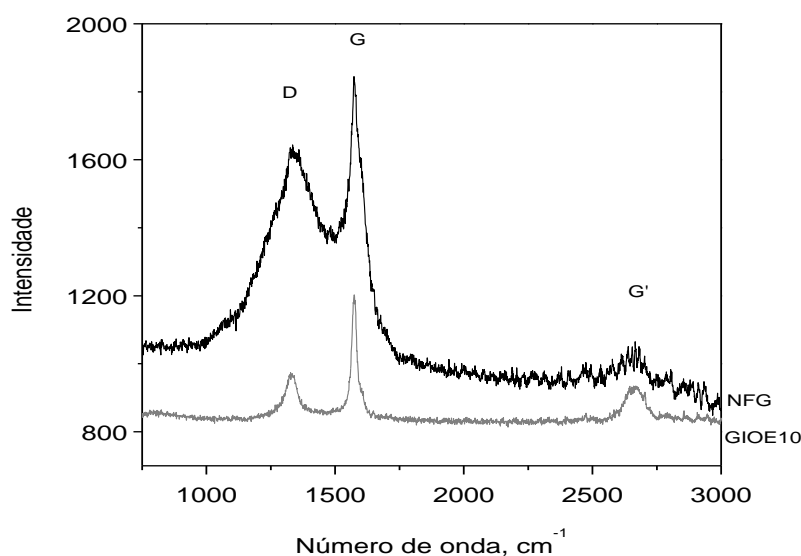


Figura 43. Espectro Raman da amostra de GIOE10 e do NFG

A Figura 44 apresenta os espectros de infravermelho da superfície dos grafites GIOE30 e GIOE10, onde bandas correspondentes a diferentes funcionalidades de grupos oxigenados são observadas:

- em $\sim 1.065\text{cm}^{-1}$ vibrações características dos grupos C-O¹⁴³⁻¹⁴⁴;
- em $\sim 1.600\text{cm}^{-1}$ vibrações características de grupos C=C¹⁴⁴;
- em $\sim 1.633\text{cm}^{-1}$ grupamentos C=O ligados em anéis aromáticos e grupamentos C-O¹⁴³⁻¹⁴⁴;
- em $\sim 3.419\text{cm}^{-1}$ vibrações dos grupos O-H¹⁴³⁻¹⁴⁴;

Constata-se também uma banda menor em $\sim 1.380^{-1}$, que pode ser atribuída às vibrações dos anéis aromáticos do grafite não oxidado¹⁴³⁻¹⁴⁴.

A presença de átomos de oxigênio na superfície dos *flakes* era esperada¹⁴³⁻¹⁴⁴, considerando o processo de oxidação aplicado no tratamento dos *flakes*, conforme discutido nas seções 3.3 a 3.4.

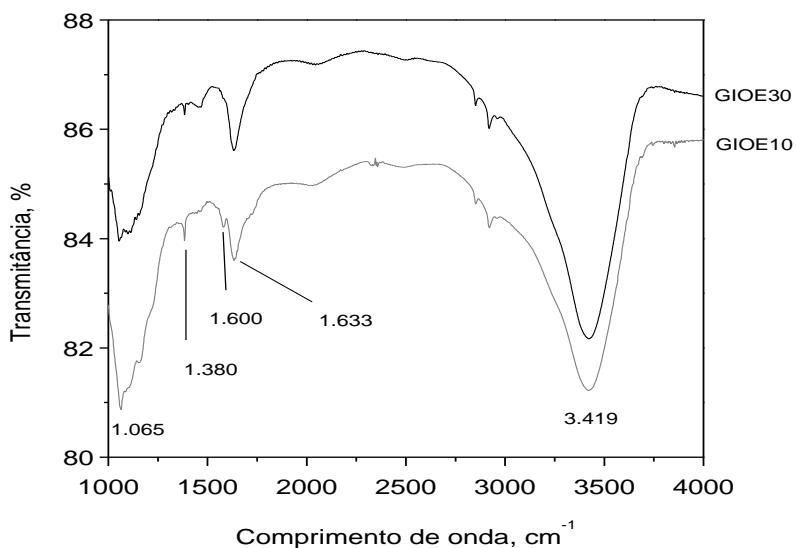


Figura 44. Espectro de infravermelho do grafite oxidado GIOE30 e GIOE10

A Tabela 14 apresenta o percentual dos diferentes elementos obtidos na análise dos *flakes* em EDS. Observa-se que o oxigênio está presente tanto nos *flakes* não tratados como nos *flakes* tratados GIOE30, GIOE10 e NFG, embora o teor de oxigênio seja maior no *flake* GIO500, possivelmente em função do maior teor de contaminantes “não grafite” nesta amostra.

A presença de oxigênio na composição dos *flakes* será importante para aumentar a interação com a matriz polimérica através da formação de ligações de hidrogênio.

Tabela 14. Percentual em massa dos diferentes elementos da superfície dos *flakes* obtidos por EDS

<i>Flake</i>	Carbono, %	Oxigênio, %	Enxofre, %
GIO500	86,9	11,5	1,6
GIOE30	94,6	5,4	-
GIOE10	95,0	5,0	-
NFG	93,1	6,6	0,3

5.1.3 Morfologia dos *Flakes*

Nas Figuras 45, 46 e 47 são apresentadas as imagens de MEV dos *flakes* de grafite em diferentes ampliações onde diferentes morfologias podem ser observadas. Na Figura 45 observa-se o grafite expansível GIO500 onde é possível visualizar partículas relativamente grandes, com centenas de microns, onde diferentes camadas de *flakes* de grafite sobrepostas são observadas.

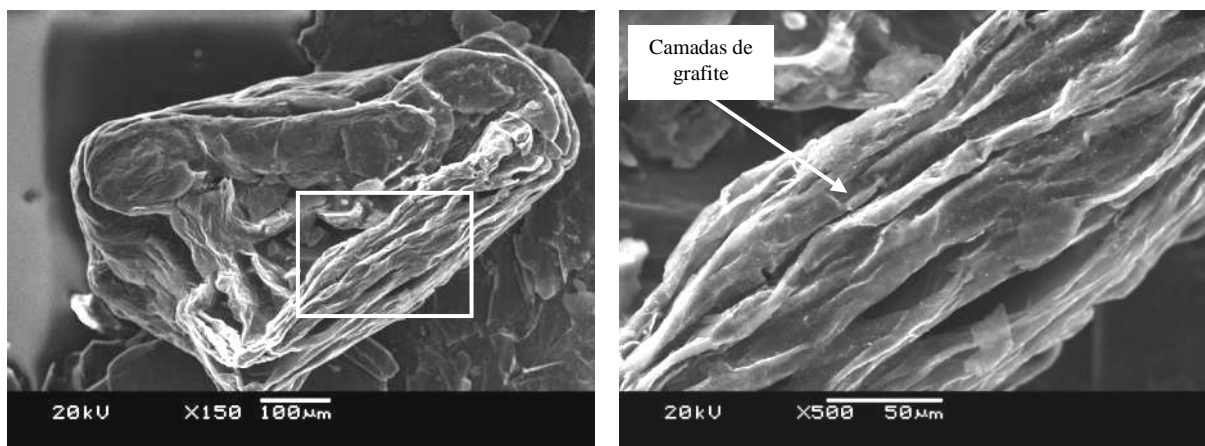


Figura 45. GIO500 com ampliação de 150 e 500X

Na Figura 46 observam-se os *flakes* de grafite GIOE30 e GIOE10 com uma morfologia bastante distinta do GIO500, sendo estes *flakes* constituídos de partículas menores, com o *flake* GIOE10 apresentando um menor tamanho de partícula. Também é possível visualizar que os *flakes* estão organizados em camadas sobrepostas que, ora estão mais condensadas e agregadas, ora mais separadas umas das outras.

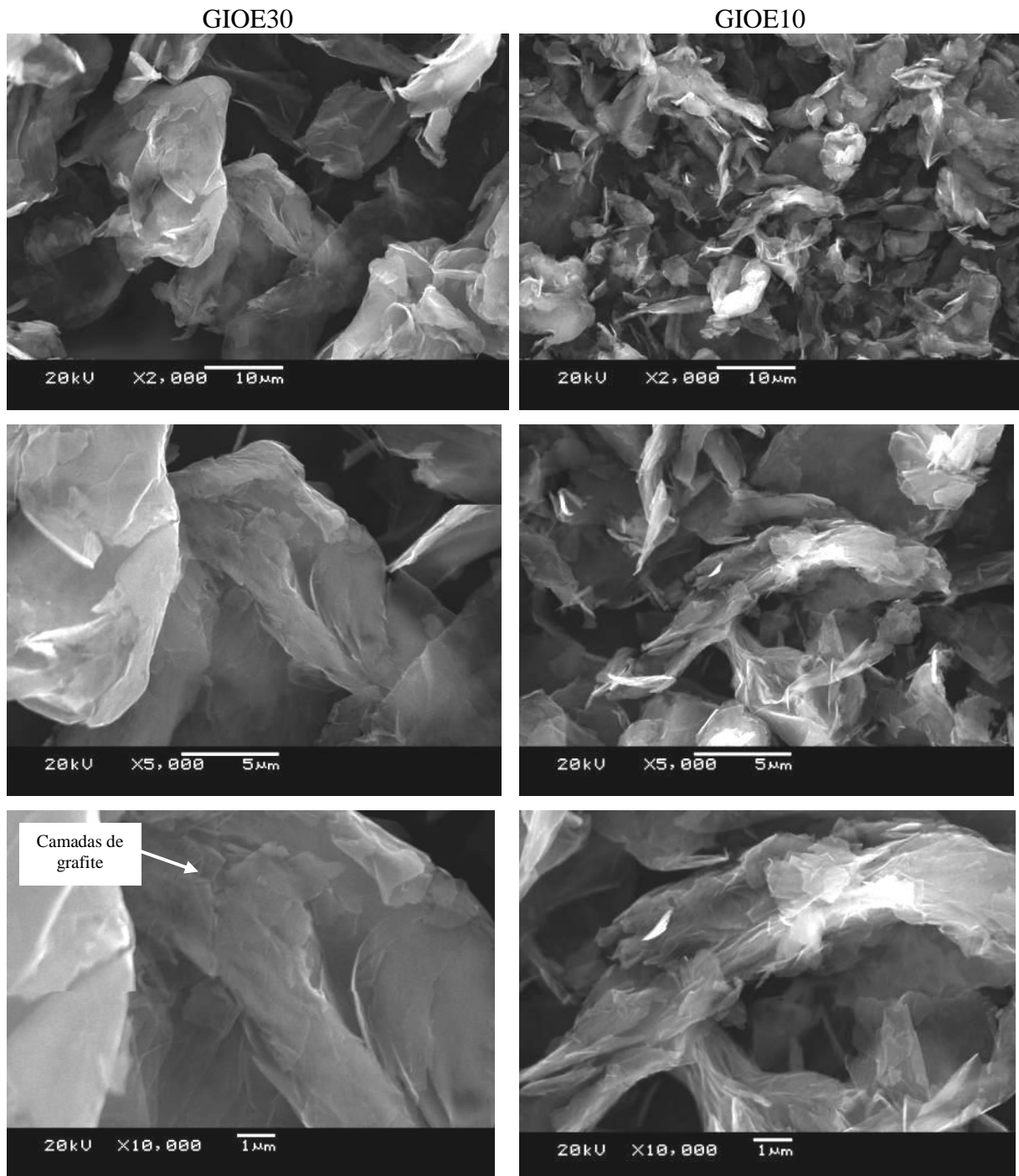


Figura 46. Micrografias do GIOE30 (coluna de esquerda) e GIOE10 (coluna da direita) com diferentes ampliações

Na Figura 47 observam-se *flakes* expandidos com diferentes camadas de grafite, as quais apresentam espessura na ordem de nanômetros.

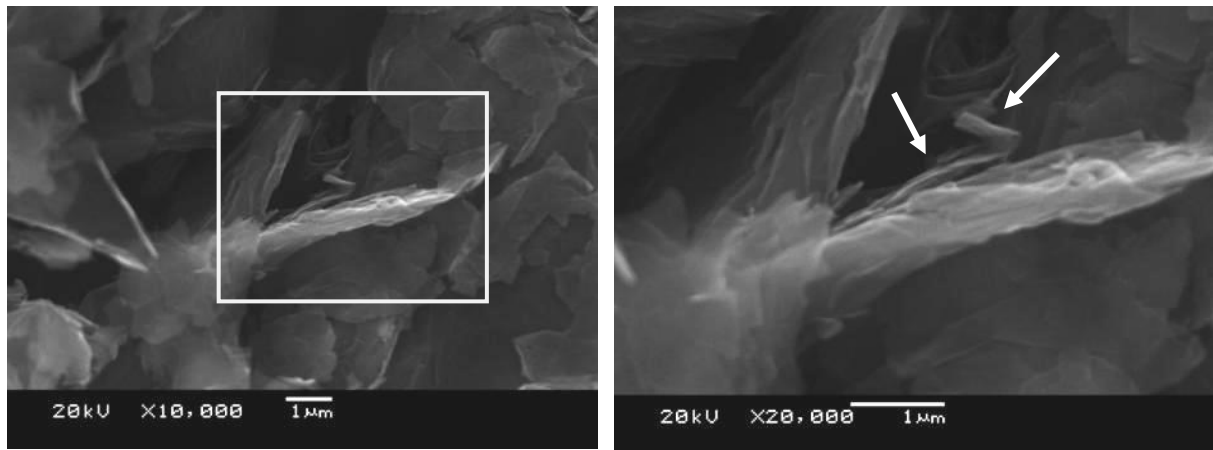


Figura 47. Micrografias obtidas em MEV do grafite G10E10 com diferentes ampliações

A Figura 48 apresenta as imagens dos NFGs, onde partículas de menor dimensão são observadas quando comparadas aos G10E30 e G10E10 nas mesmas ampliações, no entanto, com a mesma estrutura lamelar já observada.

As imagens obtidas por MEV confirmam as dimensões obtidas na determinação do tamanho médio e partícula dos *flakes* avaliados (NFG>G10E10>G10E30>G10E500).

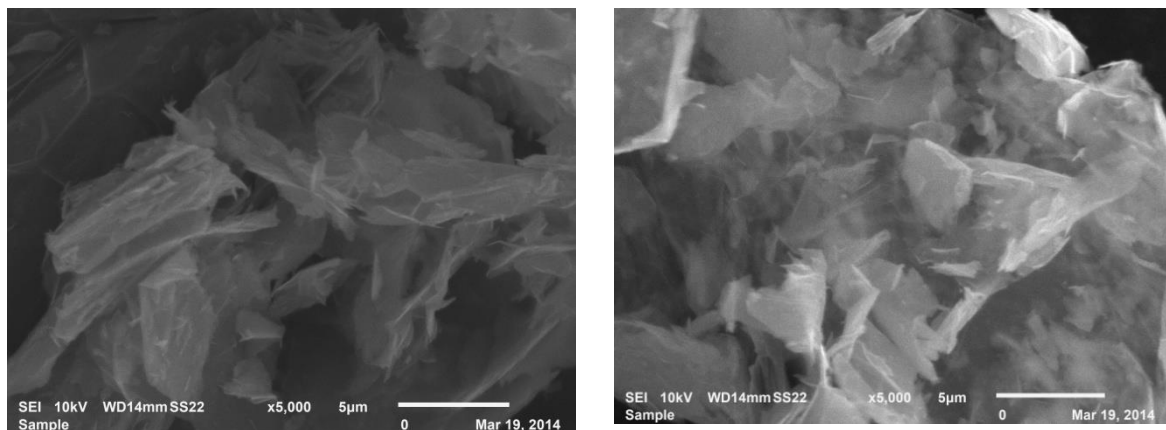


Figura 48. Micrografias obtidas em MEV do grafite NFG com ampliação de 5.000X

5.1.4 Microestrutura por Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X permitiu investigar a estrutura dos cristais de grafite formada pelas nanolâminas. A Figura 49 apresenta os difratogramas dos grafites avaliados onde se observa a presença de um único pico com intensidade elevada em 2θ de $\cong 26,6^\circ$ que, pela equação de Bragg, corresponde a um espaçamento basal de 0,34nm, característico do plano (002) do grafite na forma de nanolâminas¹³. Considerando-se que as medidas foram obtidas nas mesmas condições amostrais, o incremento da intensidade deste pico para o *flake* de grafite GIOE10 e NFG é um indicativo de uma maior frequência de nanolâminas por unidade de volume amostral.

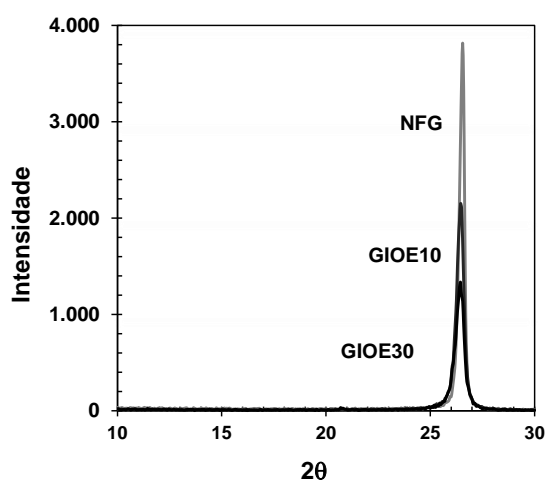


Figura 49. Difratogramas obtidos a partir dos *flakes* de grafites

5.1.5 Considerações Finais desta Etapa

Verificaram-se diferenças significativas na morfologia com o processo de expansão e moagem dos *flakes*, resultando em aumento da área superficial destes. Dentre as cargas avaliadas, conforme já esperado, os NFGs e MWCNTs foram as cargas que apresentaram os maiores valores de área superficial específica.

A presença de grupamentos oxigenados na superfície dos grafites evidenciou a oxidação parcial dos mesmos, a qual poderá ser importante para o estabelecimento de uma maior interação destes grupos com os grupamentos polares das unidades ACN, presentes na borracha de HNBR.

Nos espectros Raman foi possível identificar a estrutura típica de grafites lamelares, com incremento da banda D na medida em que o tamanho dos *flakes* ficou menor.

As micrografias evidenciaram a estrutura multilamelar de todos os *flakes* de grafite estudados.

5.2 ETAPA II – Avaliação do Processo de Incorporação dos *Flakes* na Matriz Polimérica

Com base nos resultados obtidos na caracterização dos *flakes* e de dados observados na literatura, diferentes formas de incorporação dos mesmos foram avaliadas com o objetivo de alcançar um alto grau de esfoliação destes na matriz polimérica e, conseqüentemente, uma maior interação com a matriz polimérica. Nesta etapa os *flakes* de grafites foram incorporados na matriz elastomérica de 04 diferentes processos:

- **Processo 1** - Adição dos *flakes* sem tratamento prévio, diretamente em câmara de mistura fechada;
- **Processo 2** - Adição dos *flakes* a partir de um masterbatch de HNBR preparado em câmara de mistura fechada, na proporção de borracha e *flake* de grafite de 2:1;
- **Processo 3** - Pré-dispersão dos *flakes* em óleo DOP obtida por sonda de ultrassom e posterior incorporação na HNBR;
- **Processo 4** - Pré-dispersão dos *flakes* em óleo DOP obtida a partir de um processo de alto cisalhamento em Ultra Turrax e posterior incorporação na HNBR.

A Figura 50 apresenta o plano de experimentos aplicado nesta etapa do trabalho.

As dispersões e os compostos foram submetidos a avaliações espectroscópicas de FTIR e Raman, além de medidas viscoelásticas.

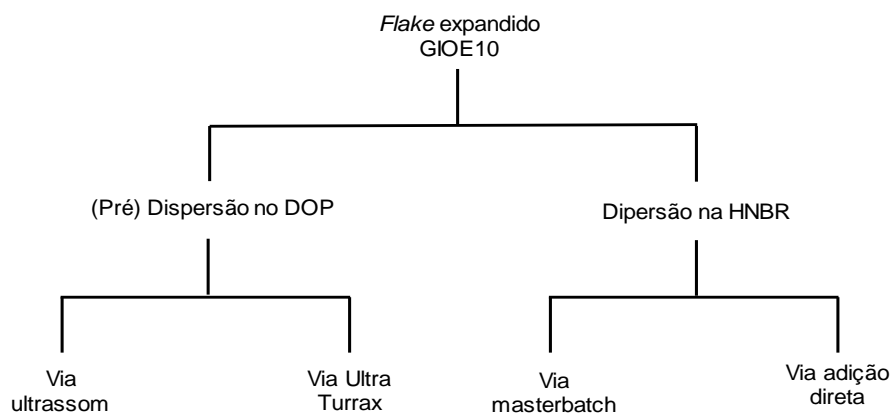


Figura 50. Plano dos experimentos utilizado na Etapa II

5.2.1 Processo 1 - Adição Direta em Câmara de Mistura Fechada

A Figura 51 apresenta o espectro Raman do *flake* GIOE10 e do composto obtido (HNBR_DOP_GIOE10) e a Tabela 15 apresenta as relações de intensidade dos picos I_D e I_G . Com base nos resultados dos espectros Raman, pode-se inferir que não houve incremento na desordem e no número de defeitos dos *flakes* de grafite, com consequente aumento da razão I_D/I_G (Tabela 15), evidenciando a pouca influência do cisalhamento em câmara de mistura fechada sobre a microestrutura desta amostra.

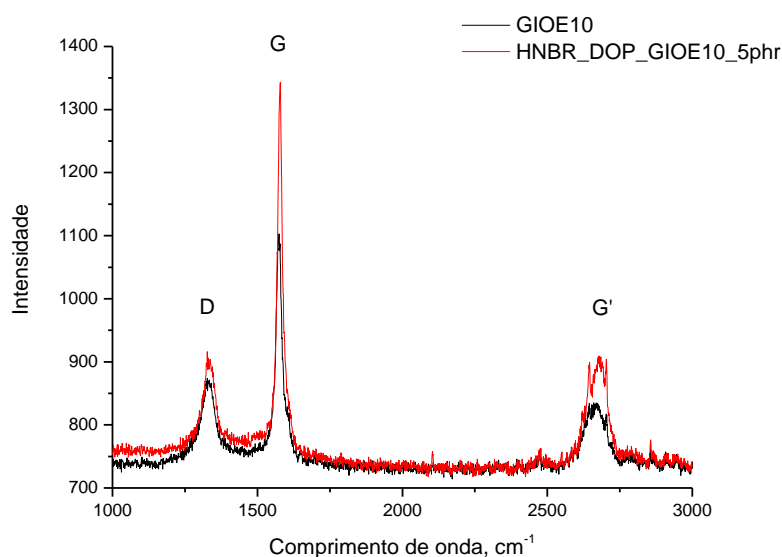


Figura 51. Espectro Raman do *flake* GIOE10 e do composto de HNBR com GIOE10 adicionado diretamente na câmara de mistura fechada

Tabela 15. Resultados das intensidades dos picos D e G obtidos por espectroscopia Raman do *flake* GIOE10 e da mistura de HNBR com GIOE10

Amostra	Intensidade do pico D	Intensidade do pico G	Razão I_D/I_G
GIOE10	871	1.103	0,8
HNBR_DOP_GIOE10_5phr	916	1.343	0,7

As demais propriedades dos compostos de HNBR+*flakes* de grafite obtidos via adição direta em câmara de mistura também foram avaliadas. Estas serão apresentadas e discutidas nas seções seguintes, de forma comparativa com os compostos obtidos pelos outros processos avaliados.

5.2.2 Processo 2 - Adição via Masterbatch

De forma a se avaliar a influência da adição dos *flakes* de grafite através do processo de masterbatch, nesta etapa a mistura foi elaborada em câmara de mistura fechada, utilizando uma alta rotação dos rolos de 120rpm, por um período de 15min. A cada intervalo de 5min uma alíquota de amostra de masterbatch foi retirada da câmara de mistura fechada para avaliação da evolução na morfologia dos *flakes* de grafite.

Os resultados obtidos no espectro Raman destas amostras são apresentados na Figura 52 e Tabela 16 onde, novamente, não se observam variações na desordem dos grafites com aumento da razão I_D/I_G , evidenciando a pouca influência do tempo de cisalhamento em câmara de mistura fechada do masterbatch sobre a estrutura dos *flakes* de grafite.

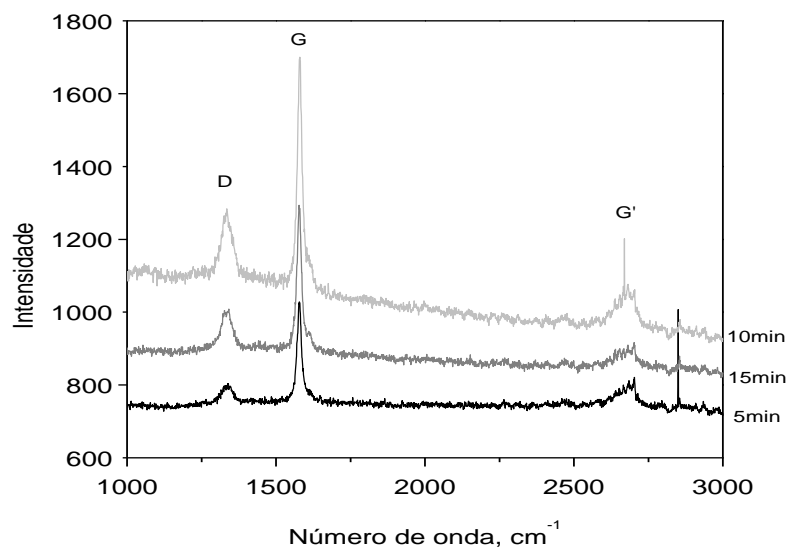


Figura 52. Espectro Raman das amostras de masterbatch submetidas a diferentes tempos de cisalhamento (5, 10 e 15min)

Tabela 16. Resultados das intensidades dos picos D e G obtidos por espectroscopia Raman das amostras de masterbatch submetidas a diferentes tempos de cisalhamento

Amostra	Intensidade do pico D	Intensidade do pico G	Razão I_D/I_G
5min de processamento	1.280	1.700	0,8
10min de processamento	950	1.230	0,8
15min de processamento	800	1.040	0,8

Paralelamente à avaliação por Raman, as amostras submetidas a diferentes tempos de processamento foram avaliadas por FTIR onde o surgimento de novas interações entre os aditivos e o polímero poderiam ser detectadas com o deslocamento de picos característicos, conforme apresentado por Bokobza¹⁴⁵. No espectro da Figura 53 observam-se os seguintes picos:

- 1.702cm^{-1} característicos das ligações C=O do *flake* de grafite (que evidenciam a oxidação superficial do grafite).
- 2.916cm^{-1} e 2.849cm^{-1} característicos das vibrações C-H assimétricas e simétricas, pico em 1.463cm^{-1} característico das vibrações CH_3 , e o pico em $\cong 2.235\text{cm}^{-1}$, característico da vibração N=C=O da acrilonitrila presente na HNBR;

Avaliando-se os três diferentes espectros, não foi possível evidenciar o aparecimento de novos ou o deslocamento de picos com o aumento no número de etapas do processamento, o que seria um indicativo de novas ou mais interações.

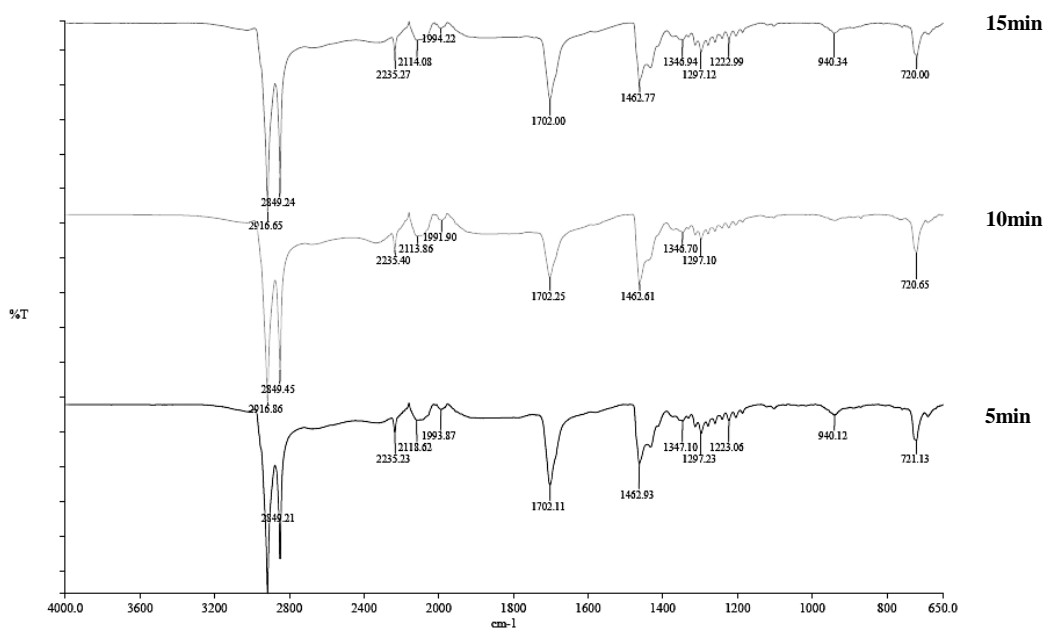


Figura 53. Espectro de FTIR do masterbatch de HNBR com GIOE10 submetido a diferentes tempos de cisalhamento em câmara de mistura fechada

Na análise do efeito de reforço sobre o módulo elástico de um composto, quanto maior o reforço conferido pela carga, maior será o módulo elástico dinâmico. A Figura 54 apresenta a o módulo elástico dinâmico em função da deformação do masterbatch de HNBR com 50phr

grafite GIOE10 (proporção em massa de 2:1) submetido a diferentes tempos de cisalhamento (5; 10 e 15min). Com os dados obtidos não se observaram variações significativas entre as amostras submetidas a diferentes tempos de cisalhamento.

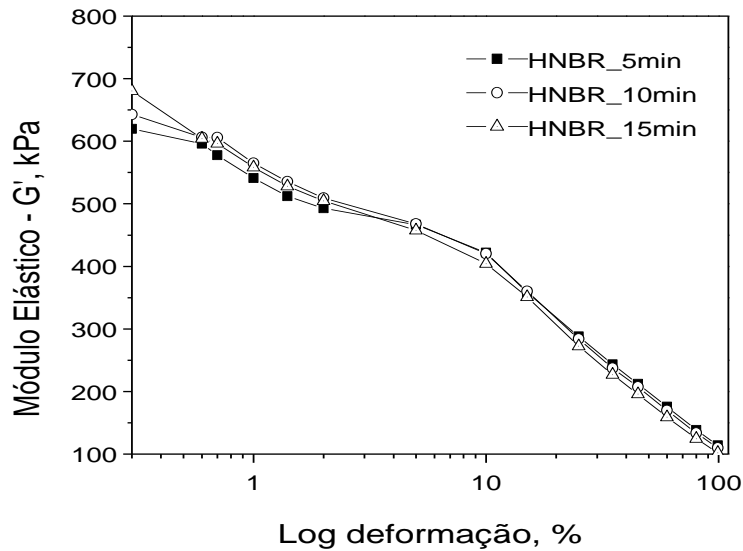


Figura 54. Módulo elástico dinâmico em função do % de deformação para o masterbatch de HNBR com GIOE10 submetido a diferentes tempos de cisalhamento em câmara de mistura fechada

5.2.3 Processo 3 - Adição via Pré-dispersão por Sonificação

Dispersão é a mistura de pelo menos duas substâncias que não se dissolvem entre si, dificilmente se dissolvem entre si ou não reagem quimicamente entre si¹⁴⁶. Durante um processo de dispersão, uma substância (fase dispersa) é distribuída homogeneamente na fase contínua¹⁴⁷. O objetivo da maioria dos processos de dispersão é a produção de uma emulsão ou suspensão. Ambas são misturas que utilizam uma fase contínua líquida. Durante a produção de uma suspensão, partículas sólidas são finamente distribuídas em um líquido. Dentro deste contexto, a produção de uma suspensão dos *flakes* de grafite em óleo DOP pode ser considerada como uma alternativa para a esfoliação destes *flakes*.

Neste estudo o ultrassom foi aplicado em partículas de *flakes* de grafite expandidos para a diminuição da sua granulometria devido ao fenômeno de cavitação, que poderia causar a

implosão de bolhas presentes no meio e, conseqüentemente, a separação das lamelas de grafite.

A intensidade e a duração do tratamento de ultrassom se relacionam com a desagregação das partículas, conforme evidenciado por Guittonneau *et al*¹⁴⁸ em dispersões aquosas de grafite. Conforme discutido anteriormente, uma diminuição no tamanho da partícula da carga deverá levar a uma maior superfície de contato polímero-carga, com conseqüente aumento no poder de reforço da carga.

Considerando este efeito e de forma a avaliar o efeito do ultrassom sobre os *flakes* de grafite, diferentes tempos de sonificação foram aplicados no *flake* de grafite GIOE10 com posterior avaliação por espectroscopia Raman.

A mistura DOP+*flake* de grafite submetida a ciclos de 2min de sonificação, com 30s de *pulse on* e 10s de *pulse off*, foram identificadas como:

- “DOP+GIOE10_4min_ultrassom”;
- “DOP+GIOE10_10min_ultrassom”.

A Figura 55 apresenta o espectro Raman das amostras, sendo uma do *flake* de grafite puro, outra da amostra de DOP+*flake* não submetida à sonificação (GIOE10+DOP_0min_Ultrassom) e outras duas de amostras submetidas a dois diferentes tempos de sonificação (4 e 10min).

Na avaliação da relação das bandas D e G (Tabela 17) novamente não se observa um aumento na relação das intensidades dos picos I_D/I_G entre as amostras submetidas e não submetidas a sonificação, demonstrando que este método não se mostrou eficiente no que se refere à diminuição no tamanho das partículas do grafite e aumento do número de defeitos (incremento na banda “D” em relação à banda “G”).

Tabela 17. Intensidades dos picos D e G na espectroscopia Raman em amostra do *flake* GIOE10 puro e nas suspensões com DOP para diferentes tempos de aplicação do ultrassom

Amostra	Intensidade do pico D	Intensidade do pico G	Razão I_D/I_G
GIOE10	874	1.098	0,8
GIOE10 + DOP_0min_Ultrassom	840	1.036	0,8
GIOE14 + DOP_4min_Ultrassom	840	1.036	0,8
GIOE10 + DOP_10min_Ultrassom	860	1.170	0,8

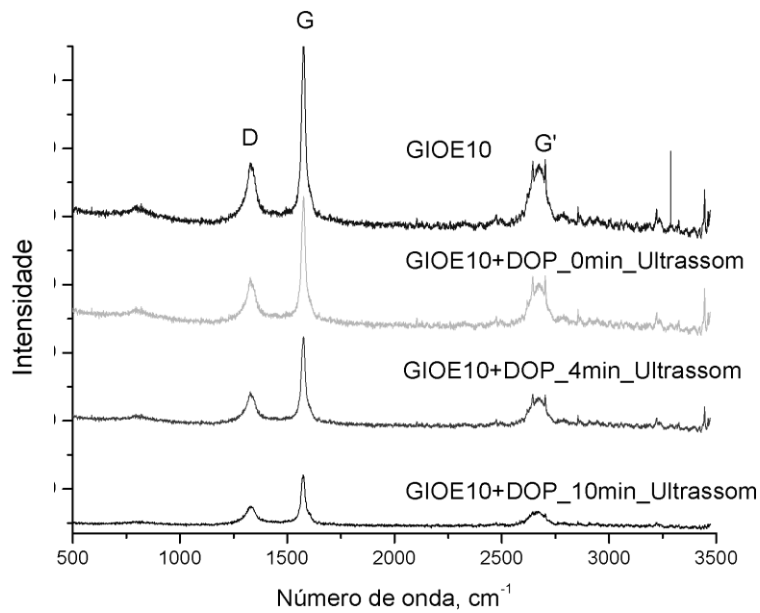


Figura 55. Espectro Raman das suspensões de GIOE10+DOP para diferentes tempos de aplicação do ultrassom (4 e 10min)

A partir das suspensões obtidas, foram elaborados 02 compostos com HNBR, sendo que em uma mistura utilizou-se o processo convencional de adição dos ingredientes da mistura e na outra se utilizou a suspensão DOP + Grafite submetida ao ultrassom por 10min. A formulação base utilizada é apresentada na Tabela 5.

Os compostos foram avaliados quanto à variação no módulo elástico dinâmico em diferentes deformações (Figura 56). Considerando o proposto por Payne³⁶ e apresentado no item 3.7 deste trabalho, um aumento na dispersão da carga resulta em um consequente aumento no módulo de rigidez dinâmico do composto obtido, quando submetido a diferentes deformações. No entanto, o efeito obtido com a pré-dispersão do *flake* em DOP por ultrassom foi oposto, ou seja, uma diminuição no módulo elástico dinâmico. Este efeito pode ser justificado em função de que a adição do *flake* pré-disperso em óleo DOP diminui a interação deste com o polímero, resultando em uma diminuição no módulo de rigidez dinâmico do composto obtido.

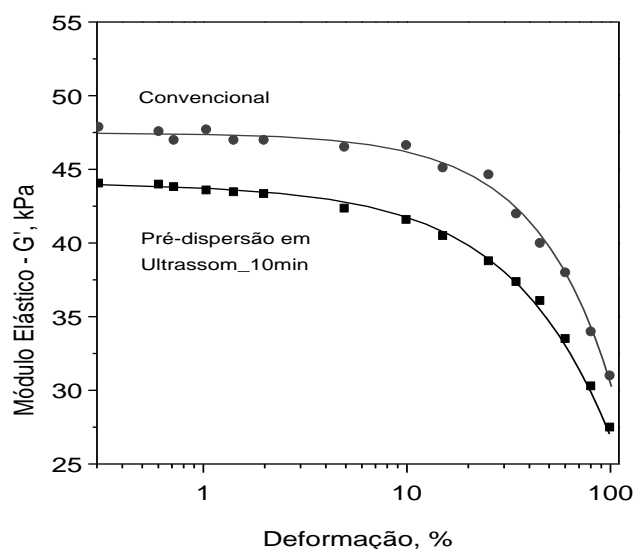


Figura 56. Módulo elástico dinâmico em função da deformação para compostos de HNBR com *flakes* adicionados pelo processo convencional e via pré-dispersão em DOP

Desta forma, com base nos resultados obtidos do módulo elástico, assim como da relação dos picos I_D/I_G observada nos espectros Raman, o processo via pré-dispersão dos *flakes* em DOP por sonificação não resultou em incremento nestas propriedades.

5.2.4 Processo 4 - Adição via Pré-dispersão em Alto Cisalhamento

Outra forma de se obter uma suspensão de materiais sólidos em um meio líquido é a utilização do dispersor de alto cisalhamento Ultra Turrax. A dispersão com um Ultra Turrax é baseada no princípio de rotor-estator onde o motor é movido com uma alta velocidade perimetral. A rotação produz uma sucção que succiona o meio para dentro do rotor e depois o empurra para fora com ajuda dos dentes do estator. Esse processo resulta na dispersão da amostra. A dispersão com um Ultra Turrax leva à pulverização intensiva de partículas sólidas, preferivelmente de tamanho pequeno¹⁴⁹.

Neste processo, a mistura DOP+*flake* de grafite foi submetida a diferentes ciclos de alto cisalhamento por um tempo total de 4min, conforme já descrito anteriormente neste trabalho. Os espectros Raman são apresentados na Figura 57 e Tabela 18 comparativamente aos *flakes* que foram somente misturados ao DOP (sem a ação de alto cisalhamento) e aos *flakes* puros.

A relação das intensidades dos picos I_D/I_G , novamente, não apresentou diferenças significativas, indicando que este processo apresenta pouca influência sobre a esfoliação dos *flakes*.

Observa-se um pico em ~ 1.450 para a amostra submetida à 4min em Ultraturrax, não sendo possível indicar à qual estrutura do grafite este pico está relacionado, ou, se este pico é resultante de alguma contaminação ou interferência no método de análise.

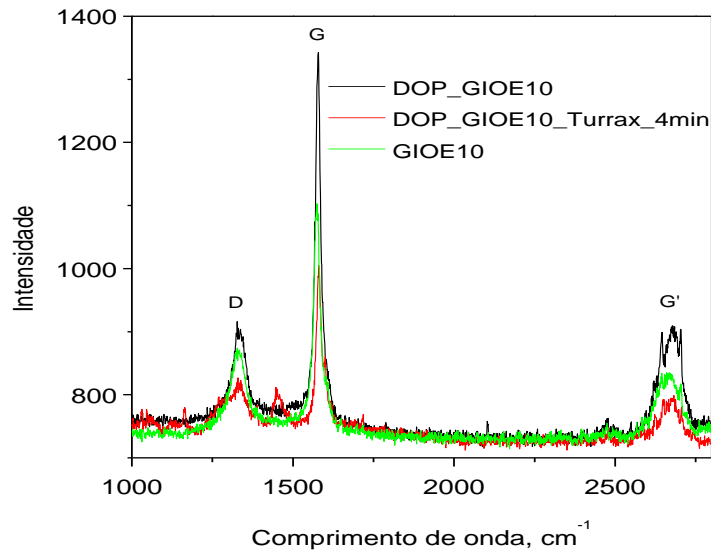


Figura 57. Espectro Raman das amostras de GIOE10 e DOP + GIOE10 com e sem exposição ao alto cisalhamento em Ultra Turrax

Tabela 18. Intensidades dos picos D e G determinados por espectroscopia Raman do GIOE10, da amostra de DOP+GIOE10 e DOP+GIOE10 submetida ao Ultra Turrax

Amostra	Intensidade do pico D	Intensidade do pico G	Razão I_D/I_G
GIOE10	874	1.098	0,8
DOP_GIOE10	904	1.193	0,8
DOP_GIOE10_Turrax_4min	744	1.005	0,7

Após a obtenção das dispersões, foram também elaborados compostos, sendo um utilizando o processo convencional de adição dos ingredientes e outro utilizando a dispersão DOP + Grafite tratada no Ultra Turrax. A formulação base é a mesma já apresentada na Tabela 5.

A variação no módulo elástico dinâmico em função da deformação foi avaliada em RPA (Figura 58), onde ocorreu um decaimento do módulo elástico dinâmico na mistura em que o *flake* foi pré-disperso em DOP em Ultra Turrax. Novamente, este efeito pode ser justificado em função de que a adição do *flake* pré-disperso em óleo DOP diminui a interação deste com o polímero, resultando em uma diminuição no módulo de rigidez dinâmico do composto.

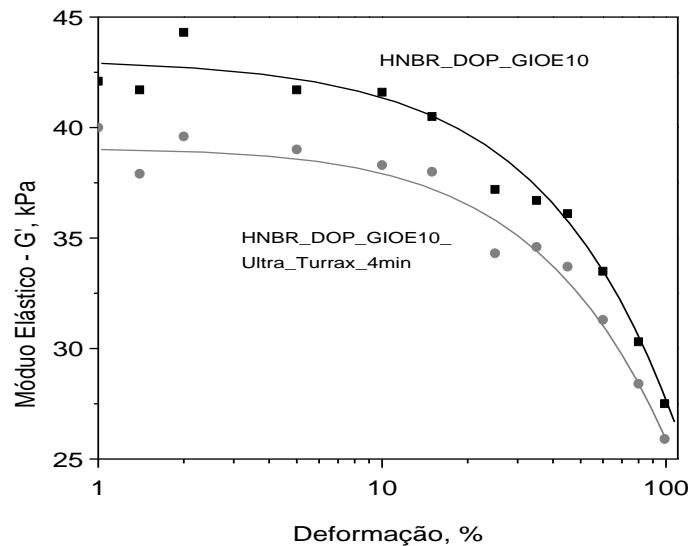


Figura 58. Módulo elástico dinâmico em função da deformação nos compostos de HNBR com *flakes* de grafite adicionados pelo processo convencional e via pré-dispersão em Ultra Turrax

5.2.5 Considerações Finais desta Etapa

Não se constatou incremento na relação I_D/I_G no espectro Raman com a pré-dispersão dos *flakes* de grafite em DOP ou masterbatch. Um aumento na intensidade do pico “D” corresponderia a um maior número de defeitos, e conseqüentemente, uma maior esfoliação. Da mesma forma, um aumento na esfoliação dos *flakes* levaria a uma maior interação destes com a matriz polimérica e, conseqüentemente, a um aumento no módulo elástico dinâmico, sendo que não foi possível de observar este incremento nos módulos elásticos obtidos, tanto em baixas como em altas deformações. De forma oposta, a pré-dispersão dos *flakes* em DOP levou a uma diminuição no módulo elástico dinâmico, levando a concluir que este processo resulta em uma diminuição na interação da carga com o polímero.

Por fim, com base nos resultados obtidos das 04 diferentes formas de adição dos *flakes* de grafite estudadas, pode-se considerar que o método convencional de mistura, que se aproxima do método de mistura utilizado industrialmente, pode ser utilizado para obtenção dos compostos, assim como, a morfologia dos *flakes* de grafite é difícil de ser alterada, com consequente incremento no reforço, mesmo quando diferentes forças e tipos de cisalhamento são utilizados. Este comportamento deve-se, possivelmente, à alta densidade de nanofolhas de grafite no *flake*, formando uma estrutura de múltiplas camadas sobrepostas de difícil penetração e esfoliação.

5.3 Processamento

Nesta seção são apresentados os resultados de processamento dos compostos de HNBR preparados nas etapas III a VI.

Considerando os resultados obtidos na etapa anterior, os *flakes* de grafite, assim como o NFG, MWCNT e NF, foram adicionados diretamente na câmara de mistura fechada, sem uma preparação ou pré-dispersão prévia dos mesmos, seguindo sempre a mesma sequência de adição dos ingredientes: polímero, carga e sistema de cura.

Durante o processamento dos compostos, o torque dos rotores em função do tempo foi registrado. Incrementos no torque são um indicativo de um aumento na viscosidade do composto.

A Figura 59 apresenta a evolução do torque em função do tempo durante o processamento dos compostos de HNBR sem a adição de *flake* e dos compostos de HNBR com diferentes teores de GIOE30 e GIOE10 (1,0; 2,5; 5,0; 10 e 15phr), com destaque para a região final da mistura, entre 3 e 7min. Um tempo maior de mistura foi necessário para os compostos com 10 e 15phr de *flakes*, em função da necessidade de incorporação de um volume maior de carga.

Com os resultados obtidos é possível observar um pequeno incremento no torque nos compostos com carga em relação ao composto HNBR_Ref, sem carga, sendo que os compostos com 5 e 15phr dos *flakes* foram os que apresentaram maior torque na região final da mistura.

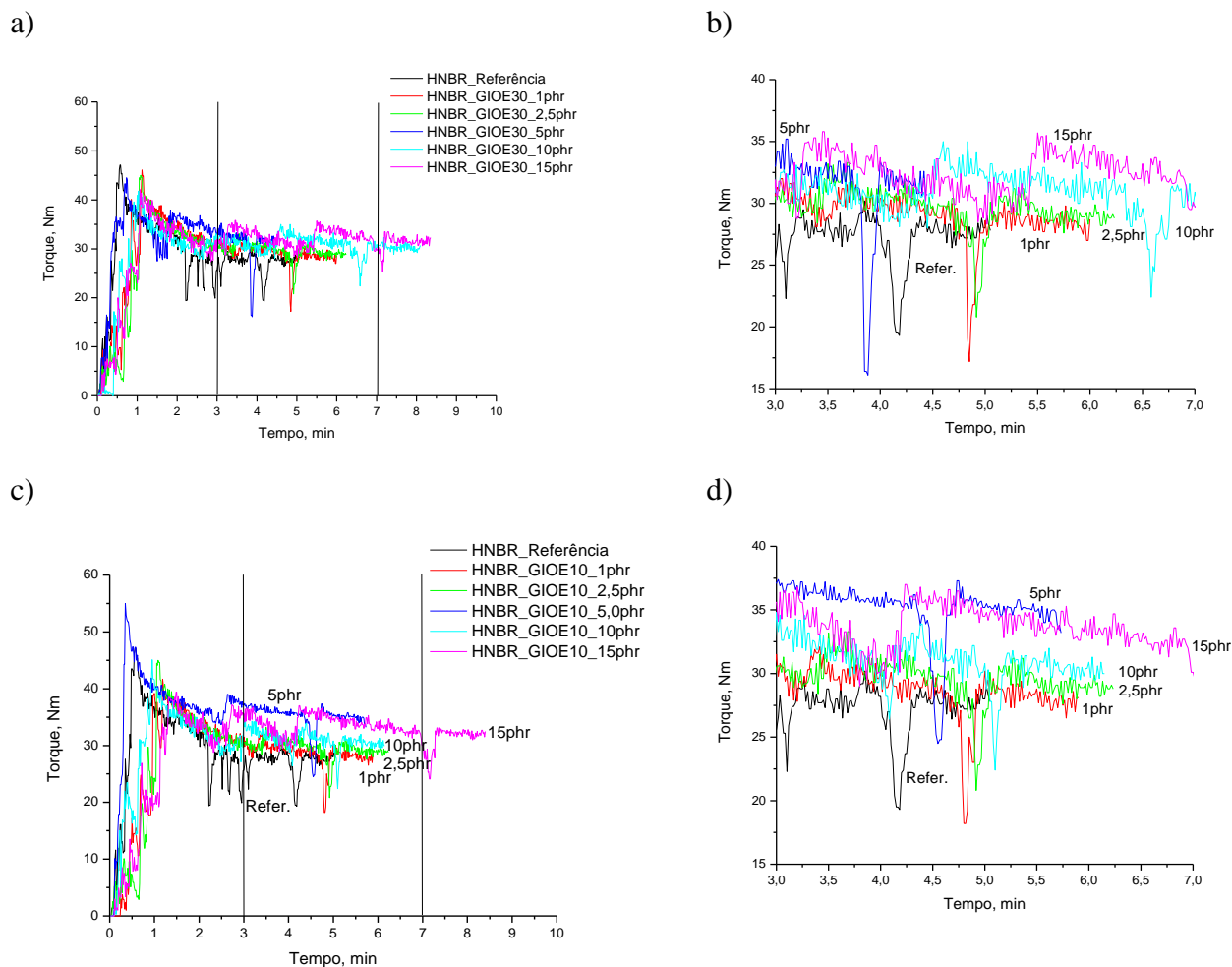
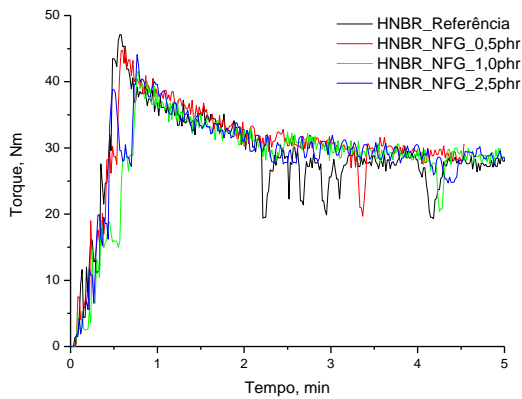


Figura 59. Evolução do torque em função do tempo para os compostos de HNBR sem carga e com diferentes teores de GIOE30 e GIOE10 (curva “a” e “c” apresentam toda evolução do torque, curvas “b” e “d” apresentam a evolução do torque nos tempos finais)

A Figura 60 apresenta a evolução do torque x tempo durante o processamento para os compostos a base de HNBR com diferentes teores de NFG e NF. Não se observou incremento no torque com a adição de diferentes teores de NFG, diferente do que foi observado com a adição do NF onde um incremento do torque pode ser observado com a adição de 15phr desta carga.

a)



b)

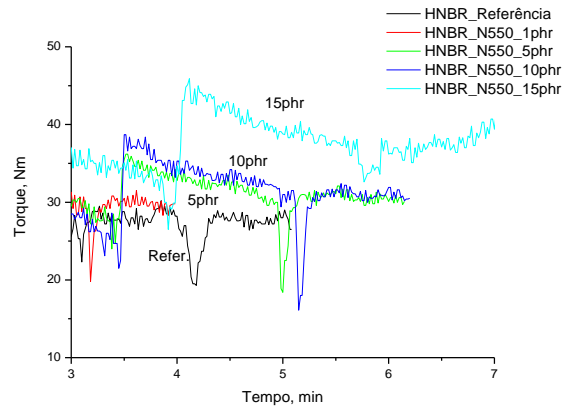
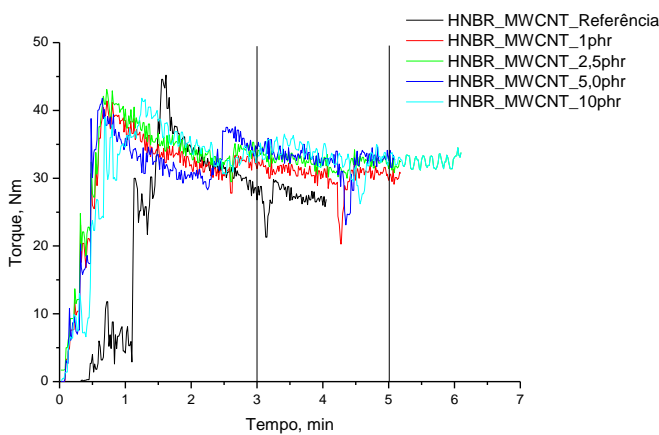


Figura 60. Evolução do torque em função do tempo durante a mistura para os compostos de HNBR sem carga e com diferentes teores de NFG (a) e NF (b)

A Figura 61 apresenta a evolução do torque x tempo durante o processamento para os compostos a base de HNBR com diferentes teores de MWCNT, com ênfase para a porção final da mistura, entre 3 e 5min. Observa-se um aumento do torque e, conseqüentemente, da viscosidade dos compostos, sendo este um indicativo de uma maior interação do elastômero com a carga resultando em um maior potencial de reforço deste material.

a)



b)

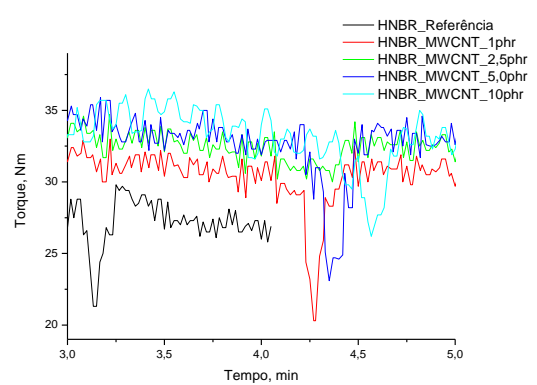


Figura 61. Evolução do torque em função do tempo durante a mistura para os compostos de HNBR com diferentes teores de MWCNT (curva “a” apresenta toda evolução do torque durante a mistura, curva “b” apresenta a evolução do torque na porção final da mistura)

5.4 Comportamento Frente à Cura

A Figura 62 e Tabela 19 apresentam as curvas reométricas e os parâmetros extraídos das mesmas dos compostos de HNBR elaborados com diferentes teores de carga.

Observa-se um aumento no torque máximo com a adição das cargas. O composto HNBR/GIOE10 no teor de 5phr (Figura 62b) foi o que apresentou valores mais elevados de Δ torque durante a cura dentre os grafites avaliados, mesmo comportamento já observado nas curvas de torque x tempo obtidas durante o processamento deste composto. Nos compostos com GIOE30 (Figura 62a) observa-se um incremento no torque, porém sem diferenças significativas entre os diferentes teores dos *flakes*.

Um pequeno incremento no torque foi observado com a adição das NFGs (Figura 62c), porém sem variações entre os diferentes teores de NFG.

Nos compostos HNBR/MWCNT (Figura 62d) é possível observar um efetivo significativo de incremento do torque máximo e no Δ Torque com a adição de teores crescentes de MWCNT, indicando uma boa dispersão e capacidade de interação polímero-carga, com consequente incremento no reforço do composto resultante¹⁵¹⁻¹⁵⁵. Os compostos HNBR/NF (Figura 62e) apresentaram uma evolução do torque em função do tempo similares aos compostos com os *flakes* de grafite GIOE10 (Figura 62b).

A adição das cargas a base de carbono, principalmente os MWCNTs, resultou em uma diminuição no tempo de início da cura (t_{s1}) e incremento na cinética da cura (velocidade de cura) em relação ao composto de referência (Figura 63). Este efeito deve-se, possivelmente, ao incremento da condutividade térmica dos compostos pela presença dos MWCNTs, conforme já reportado por Bokobza et al¹³⁹.

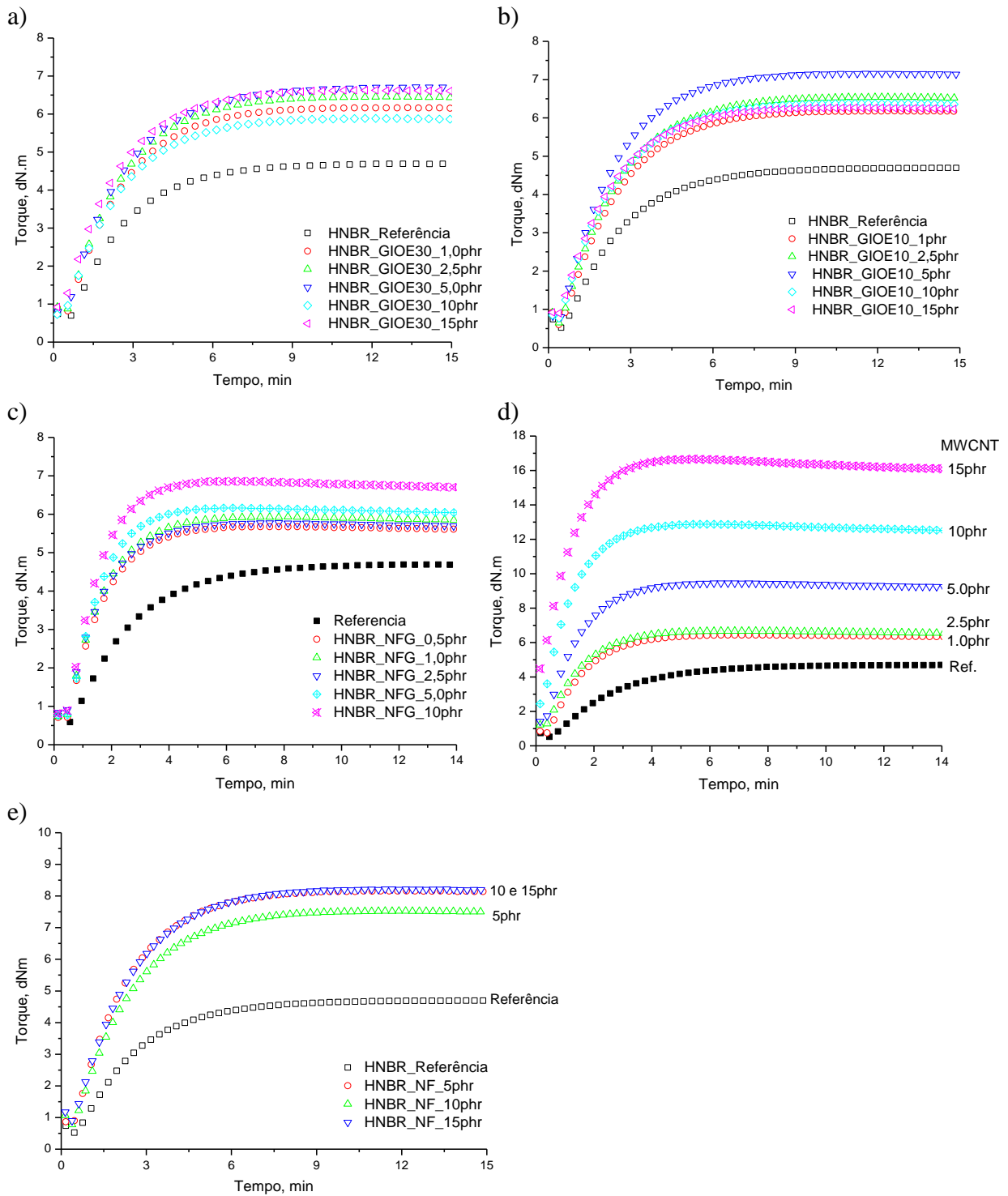


Figura 62. Curvas reométricas dos compostos de HNBR sem carga e com diferentes teores de cargas a base de carbono

Tabela 19. Propriedades de cura dos compostos de HNBR com diferentes teores (e frações de volume) de cargas a base de carbono

Amostra	% vol. carga	Torque mínimo – ML, dN.m	Torque máximo - MH, dN.m	Δ Torque ($M_H - M_L$)	ts1, min	t90, min
HNBR_ref	-	0,5	4,7	4,2	1,2	5,4
HNBR_GIOE30_1,0phr	0,4	0,6	6,3	5,7	0,8	5,0
HNBR_GIOE30_2,5phr	1,1	0,6	6,5	5,9	0,9	5,1
HNBR_GIOE30_5phr	2,1	0,6	6,7	6,1	0,8	5,4
HNBR_GIOE30_10phr	4,1	0,6	5,9	5,3	0,8	5,0
HNBR_GIOE30_15phr	6,0	0,8	6,6	5,8	0,7	5,0
HNBR_GIOE10_1,0phr	0,4	0,6	6,2	5,6	0,9	5,0
HNBR_GIOE10_2,5phr	1,1	0,6	6,2	5,6	0,9	5,1
HNBR_GIOE10_5phr	2,1	0,7	7,2	6,5	0,8	4,8
HNBR_GIOE10_10phr	4,1	0,7	6,4	5,7	0,8	4,9
HNBR_GIOE10_15phr	6,0	0,8	6,3	5,5	0,8	4,7
HNBR_NFG_0,5phr	0,2	0,5	5,7	5,2	0,7	3,3
HNBR_NFG_1,0phr	0,4	0,5	5,9	5,4	0,7	3,2
HNBR_NFG_2,5phr	1,0	0,6	5,8	5,2	0,7	3,2
HNBR_NFG_5,0phr	2,1	0,6	6,2	5,6	0,7	2,9
HNBR_NFG_10phr	5,9	0,6	6,9	6,3	0,7	2,8
HNBR_MWCNT_1,0phr	0,5	0,6	6,5	5,9	0,6	3,2
HNBR_MWCNT_2,5phr	1,3	1,0	6,7	5,7	0,6	3,1
HNBR_MWCNT_5,0phr	2,5	1,3	9,5	8,2	0,5	3,0
HNBR_MWCNT_10phr	4,9	2,4	12,9	10,5	0,4	2,6
HNBR_MWCNT_15phr	7,1	4,3	16,7	12,4	0,3	2,5
HNBR_N550_5phr	2,5	0,7	8,2	7,5	0,7	4,5
HNBR_N550_10phr	4,7	0,7	7,5	6,8	0,8	5,0
HNBR_N550_15phr	6,9	0,8	8,3	7,5	0,8	4,9

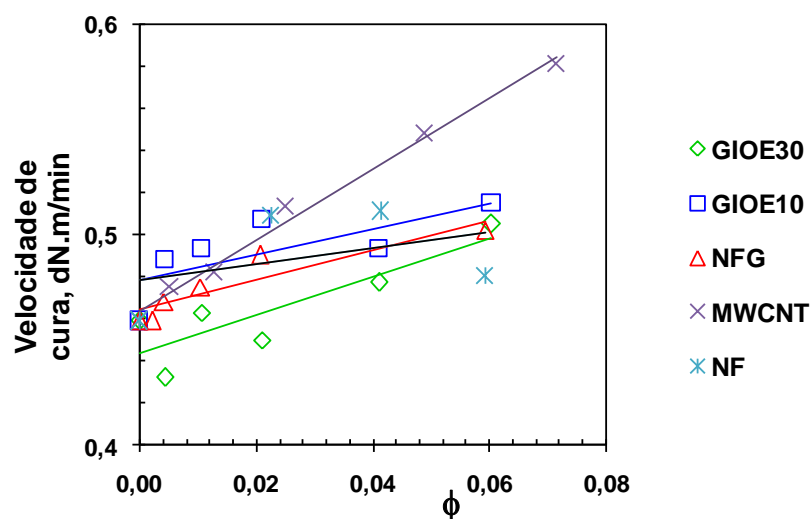


Figura 63. Variação das velocidades de cura dos diferentes compostos de HNBR avaliados

A Figura 64 apresenta a variação do Δ Torque em função da fração de volume de cada uma das cargas avaliadas onde se constata que, já em frações de volume $>0,10$, o MWCNT apresenta um significativo incremento no Δ Torque, destacando-se das demais composições,

seguido, em menor intensidade, pelo composto de HNBR com NF, GIOE10, GIOE30 e NFG. Este comportamento pode ser justificado pela alta razão de aspecto do MWCNT, que possibilita interações mais efetivas e frequentes entre a matriz polimérica e as próprias partículas de carga, resultando em um maior grau de reforço do elastômero. Os compostos de HNBR com os *flakes* GIOE30 e GIOE10 apresentaram um valor máximo de Δ Torque na fração de volume de $\sim 0,07$ (ou 5phr de carga), porém abaixo dos compostos com NF. Novamente, a morfologia pode justificar este comportamento, considerando que os *flakes* apresentam estrutura planar, que dificulta interações mais fortes com o polímero e as partículas de carga.

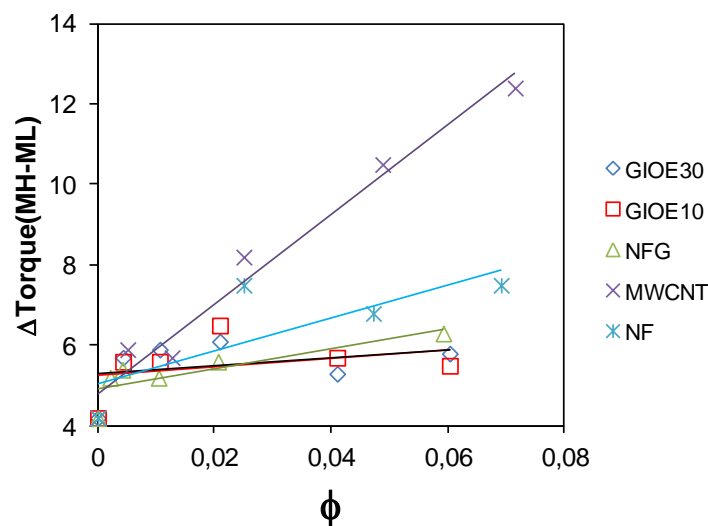


Figura 64. Δ Torque em função da fração de volume de cada uma das cargas avaliadas

5.5 Propriedades Viscoelásticas

As mudanças nas propriedades físicas dos polímeros, devido ao reforço, também se refletem em variações consideráveis no comportamento viscoelástico das mesmas. Conforme discutido na literatura, agregados de carga em uma matriz polimérica tendem a associar-se em aglomerados e, a partir de certo teor de carga, chamado ponto de percolação, são capazes de constituir uma rede de carga, a qual é responsável pelo típico comportamento viscoelástico não-linear das borrachas carregadas^{36, 37}.

Dentro deste contexto, na análise do efeito da adição das diferentes cargas avaliadas no composto não vulcanizado sobre o módulo elástico (G') em deformações de até 100%, na

temperatura de 100°C e frequência de 0,52Hz (Figura 65), pode-se observar um aumento no G' dos compostos com a adição das cargas.

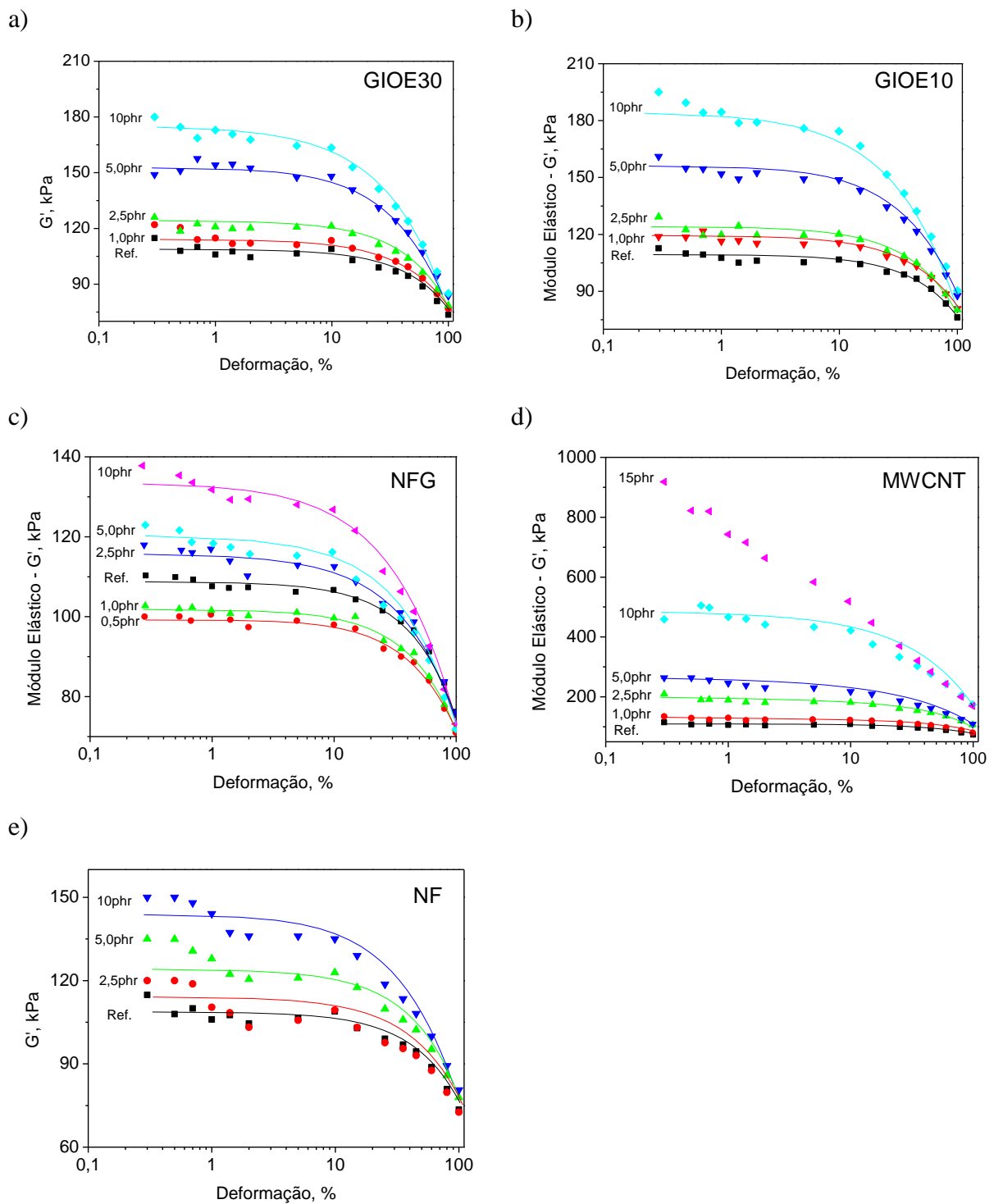


Figura 65. Módulo Elástico em função da deformação para os compostos de HNBR com GIOE30 (a), GIOE10 (b), NFG (c), MWCNT (d) e NF (e)

Os *flakes* resultaram em um incremento na ordem de 180kPa (Figura 65a e Figura 65b) para os teores avaliados, os *nanoflakes* e NF na ordem de 145kPa e os MWCNTs significativamente superiores, na ordem de 1.000kPa (Figura 65d), indicando a formação de uma rede de carga efetiva (limite de percolação)³⁷ para o composto com MWCNT. Teores de 2,5phr MWCNT foram suficientes para a obtenção de módulos G' similares aos teores mais elevados dos *flakes* e NF.

É possível identificar uma variação ou instabilidade no módulo G' a baixas deformações, nos compostos com e sem a adição de carga. Este comportamento pode ser justificado por uma possível instabilidade inicial na resposta do polímero, ou do próprio equipamento, durante a aquisição dos dados em deformações muito baixas.

Nota-se para o composto HNBR/MWCNT, a uma pequena amplitude de deformação, a contribuição elástica da rede de carga rígida é dominante, ao passo que em grandes deformações a carga apresenta um efeito remanescente, definido como efeito (1) hidrodinâmico e (2) pela interação polímero-carga³⁷. Conforme descrito na literatura, a quantidade de borracha imobilizada aumenta com o teor o potencial de reforço da carga, resultando em um incremento no módulo elástico G' ³⁷.

As Figuras 66a e 66b apresentam o logaritmo do módulo elástico G' reduzido em função da fração em volume de cada carga. As análises foram realizadas nos compostos curados e na deformação de 7%. São identificadas regiões com comportamento linear, mas com diferentes inclinações. Observa-se que para frações de volume de $\sim 0,02$ ocorre uma mudança na inclinação das retas para a maioria dos compostos, sendo um indicativo do ponto de percolação, ou seja, a partir desta fração volumétrica de carga forma-se uma rede de carga e um alto incremento no módulo é observado, superior ao previsto pelo modelo de reforço hidrodinâmico. As frações de volume de NF utilizadas não foram suficientes para se atingir o limite de percolação. A literatura indica que teores de 35% de NF N550 foram adequados para se atingir o limite de percolação¹². Neste estudo, o % máximo de NF utilizado foi de 13%.

Os valores mais elevados de G'/G'_0 para os compostos com MWCNTs (Figura 66b) devem-se, possivelmente, à morfologia desta carga, que apresenta uma maior área superficial e alta razão de aspecto quando comparada às demais, assim como, do grau de dispersão.

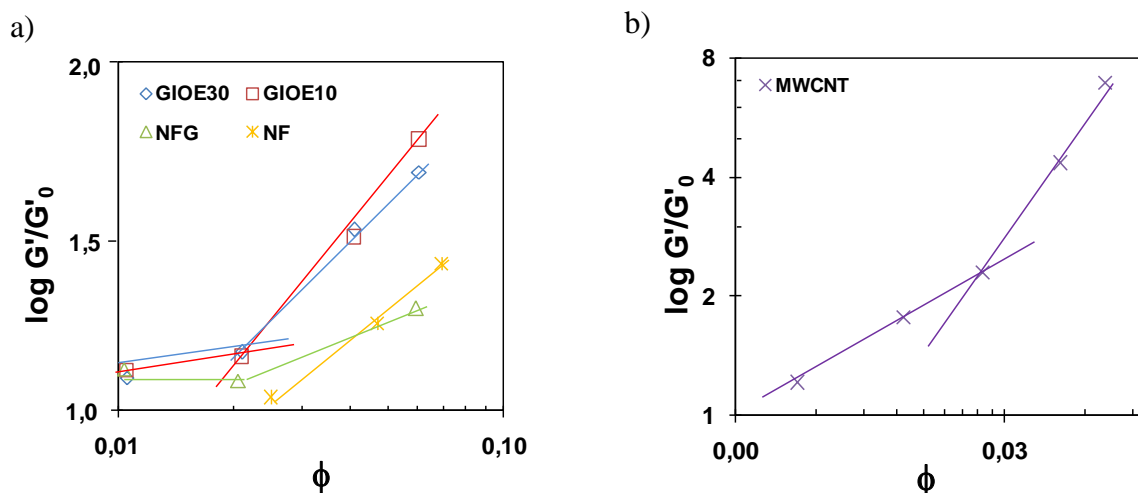


Figura 66. Módulo G' relativo em função da fração volumétrica das cargas avaliadas para os compostos curados

5.6 Propriedades Físico Mecânicas

No estudo do reforço para compostos de borracha a avaliação das propriedades físico-mecânicas como resistência à tração, módulo de tensão e dureza são de grande relevância. A Figura 67 apresenta a evolução da tensão em função da deformação para as amostras de HNBR com GIOE30, GIOE10 e NFG em diferentes teores, com destaque para a porção inicial da curva (deformação de até 300%), considerando que esta é a faixa de trabalho de deformação da maioria das peças de borracha utilizadas em sistemas de vedação^{7,120}. Da mesma forma, a

Tabela 20 apresenta os valores do módulo a 100% e 300% de deformação, da tensão e alongamento na ruptura determinados.

Na medida em que teores crescentes de grafite foram adicionados os compostos resultantes apresentaram também incremento na rigidez e tensão na ruptura em relação à amostra sem carga (Referência), indicando o potencial reforçante destas cargas.

Os NFGs apresentam uma estrutura lamelar e alta área superficial que somadas às características químicas, deveriam apresentar uma boa compatibilidade com os polímeros de HNBR. Na evolução da curva tensão x deformação nos compostos de HNBR/NFG em relação ao composto sem carga (Figura 67c) observa-se um incremento crescente na rigidez para teores de NFG acima de 2,5phr. Pouca influência deste nanoaditivo foi observada em baixos teores, como 0,5 e 1,0phr.

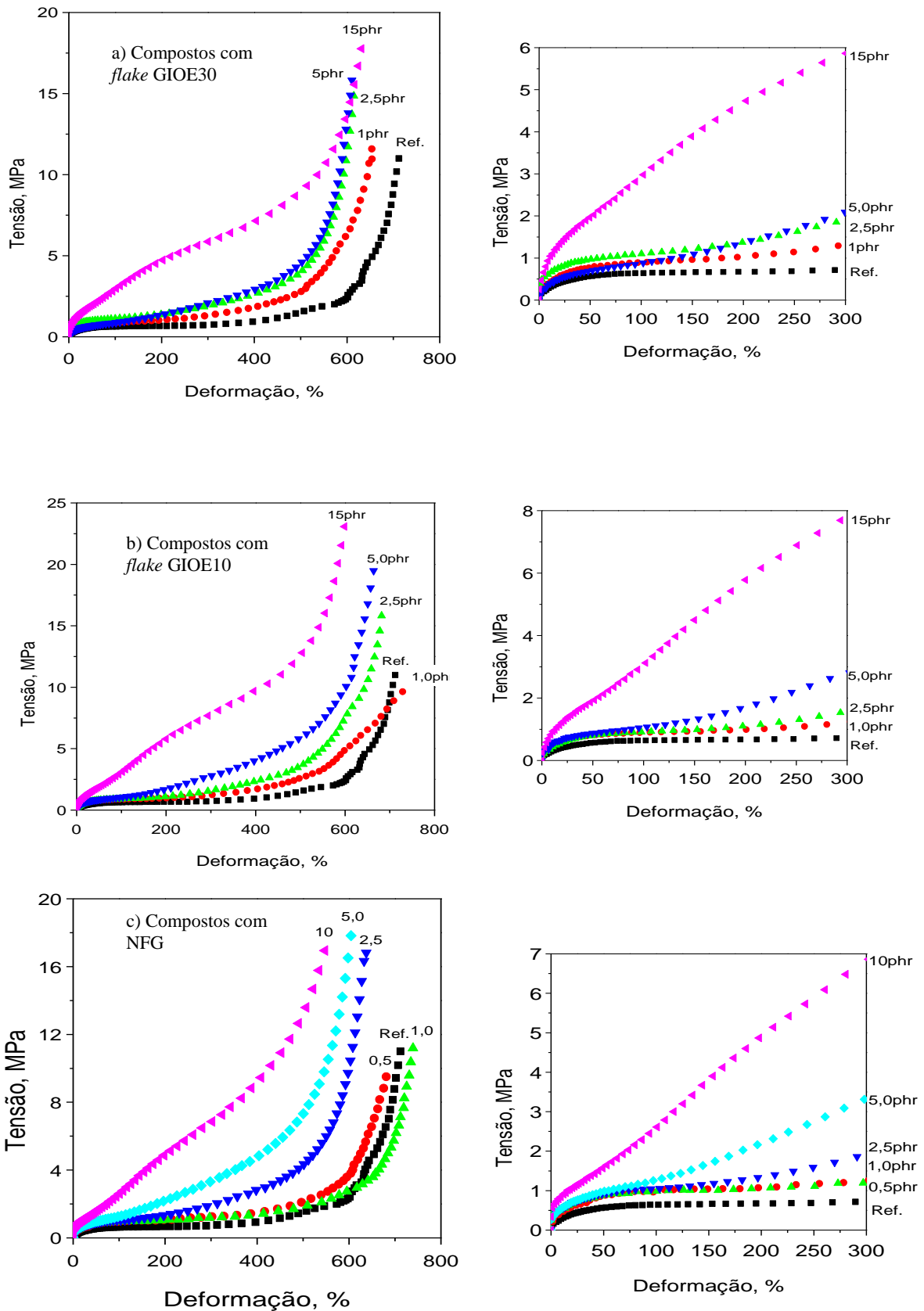


Figura 67. Curvas tensão x deformação para as amostras de HNBR sem e com diferentes teores de *flake* de grafite. Curvas da coluna da esquerda apresentando toda a amplitude de deformação, curvas da coluna da direita apresentando a tensão na deformação de até 300%

Tabela 20. Resultados obtidos da curva tensão x deformação para as amostras de HNBR pura e com diferentes tipos e teores de carga a base de carbono

Amostra	% vol. carga	Dureza Shore A	Módulo a 100%, MPa	Módulo a 300%, MPa	Tensão na Ruptura, MPa	Alongamento na ruptura, %
HNBR_Ref	-	46	0,6	0,7	11,6	633
HNBR_GIOE30_1,0phr	0,4	49	0,8	1,3	12,3	660
HNBR_GIOE30_2,5phr	1,1	49	1,1	1,8	14,9	637
HNBR_GIOE30_5phr	2,1	53	1,0	2,2	16,0	614
HNBR_GIOE30_10phr	4,1	58	1,3	2,5	15,9	600
HNBR_GIOE30_15phr	6,0	62	2,9	5,9	15,8	590
HNBR_GIOE10_1,0phr	0,4	49	0,9	1,2	13,2	736
HNBR_GIOE10_2,5phr	1,1	49	0,8	1,2	16,2	650
HNBR_GIOE10_5phr	2,1	51	1,0	2,3	20,0	656
HNBR_GIOE10_10phr	4,1	57	1,4	3,2	20,2	610
HNBR_GIOE10_15phr	6,0	62	3,0	7,8	21,1	552
HNBR_NFG_0,5phr	0,2	47	1,0	1,2	9,9	673
HNBR_NFG_1,0phr	0,4	48	0,9	1,1	11,4	727
HNBR_NFG_2,5phr	1,0	45	1,1	2,3	17,2	637
HNBR_NFG_5phr	2,1	51	1,3	3,3	18,9	610
HNBR_NFG_10phr	5,9	55	2,6	6,9	17,8	546
HNBR_MWCNT_1,0phr	0,5	51	1,2	2,2	14,8	717
HNBR_MWCNT_2,5phr	1,3	52	2,2	4,6	16,8	790
HNBR_MWCNT_5,0phr	2,5	64	3,6	7,3	15,4	640
HNBR_MWCNT_10phr	4,9	68	7,3	17,0	19,6	381
HNBR_MWCNT_15phr	7,1	75	13,3	18,1	21,9	640
HNBR_NF_5phr	2,5	49	0,9	1,5	9,8	620
HNBR_NF_10phr	4,7	52	1,0	2,5	18,5	789
HNBR_NF_15phr	6,9	56	1,1	3,8	24,9	708

A literatura relata que MWCNTs são nanocargas que resultam em reforço de materiais poliméricos, em função de sua alta razão de aspecto¹⁵⁰, excelentes propriedades mecânicas¹⁵⁰ e da compatibilidade com a matriz polimérica¹⁵⁰. A Figura 68 apresenta a evolução da tensão em função da deformação para compostos de HNBR sem carga e para os teores de 2,5; 5,0 e 10phr de MWCNT. Mesmo em baixos teores, observa-se um significativo incremento na rigidez e na resistência mecânica dos compostos com a adição de MWCNT, indicando a efetiva formação de uma rede de carga e de uma boa interação desta rede com a matriz polimérica.

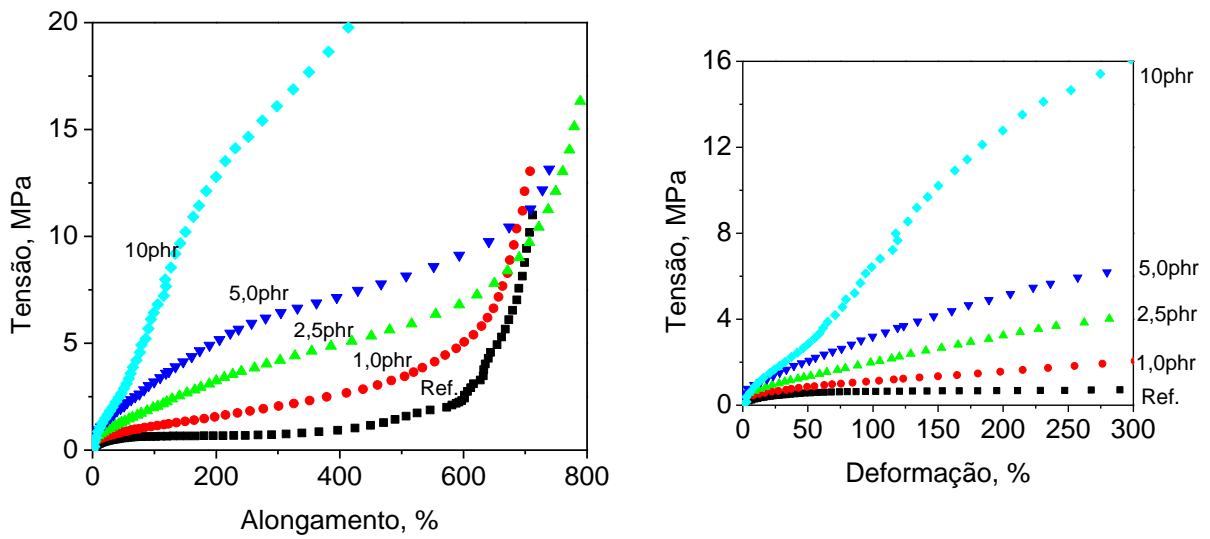


Figura 68. Curvas tensão x deformação dos compostos de HNBR sem e com a adição de diferentes teores de MWCNT. Imagem da esquerda apresentando toda a amplitude de deformação, imagem da direita apresentando a tensão na deformação de até 300%

Por fim, a Figura 69 apresenta as curvas de tensão x deformação para as amostras de HNBR/NF onde teores acima de 5phr de NF resultaram em propriedades de resistência significativamente superiores aos compostos com *flakes* de grafite.

A dureza pode ser utilizada como um método prático e econômico de se prever incrementos no módulo de rigidez em compostos de borracha, e conseqüentemente, do potencial de reforço desta carga¹²⁰.

Considerando que o *flake* é um material mais rígido que a matriz polimérica, com estrutura planar em escala micrométrica, um aumento no teor deste *flake*, conseqüentemente, resultará em um incremento na dureza do material resultante. Na avaliação da dureza Shore A dos compostos com grafite (Figura 70) foi possível observar um pequeno aumento nesta propriedade com a adição de diferentes teores dos *flakes*.

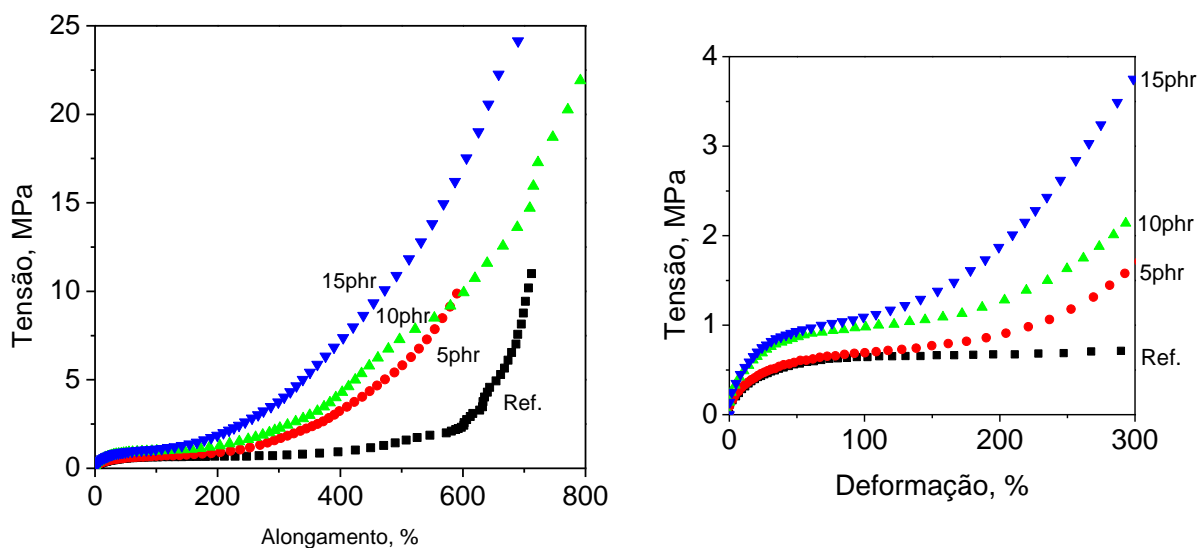


Figura 69. Curvas Tensão x Deformação para as amostras de HNBR sem e com diferentes teores NF. Imagem da esquerda apresentando toda a amplitude de deformação, imagem da direita apresentando a tensão na deformação de até 300%

Proporcionalmente ao incremento dos módulos de rigidez, a dureza dos compostos também aumenta com a adição de diferentes teores de carga (Figura 70 e Tabela 20).

Os compostos de HNBR/MWCNT foram os que apresentaram o maior incremento na dureza nas frações de volume avaliadas, indicando um maior potencial de reforço para esta carga quando comparada às demais avaliadas.

Quando sistemas de vedação elastoméricos são submetidos a diferentes pressões de trabalho, estes tendem a se deformar para aliviar a tensão aplicada. Esta deformação é conhecida como “extrusão”, que reduz a eficiência da vedação³¹. Neste sentido, incrementos de módulo para composições focadas nesta aplicação é uma forma eficaz de reduzir este tipo de falha³¹.

Quando os resultados de módulo a 100% e 300% de deformação dos compostos de HNBR com NFG são comparados com os compostos de HNBR/GIOE10 os resultados se mostram semelhantes nesta propriedade (

Tabela 20 e Figura 71). Porém, conforme discutido anteriormente, o composto de HNBR/NFG apresentou um bom desempenho um pouco melhor em altas deformações.

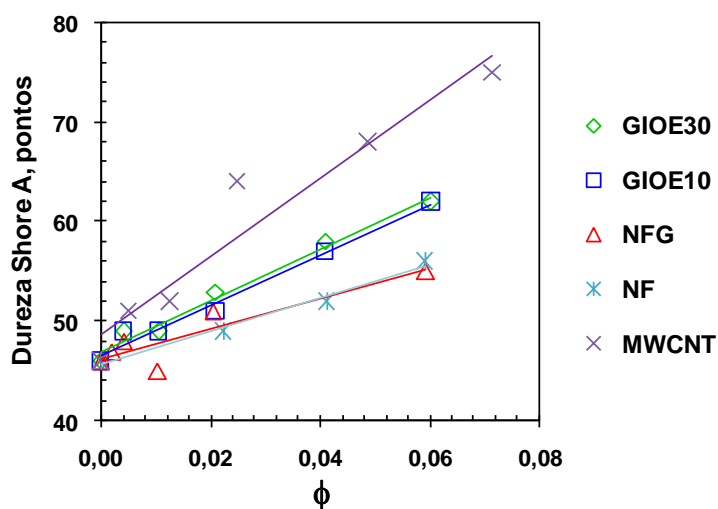


Figura 70. Dureza Shore A dos compostos de HNBR em função das diferentes frações de volume de cada carga

A Figura 71 apresenta uma análise comparativa dos valores de módulo a 300% reduzidos em função da fração de volume de cada carga (ϕ). Mesmo em baixos teores, o MWCNT resultou em um significativo incremento do módulo a 300%, indicando uma boa interação com a matriz polimérica e consequente redução na mobilidade do polímero¹⁵⁶. A fração de volume de MWCNT necessária para se atingir valores similares de módulo em relação ao composto com NF é ~5X vezes inferior.

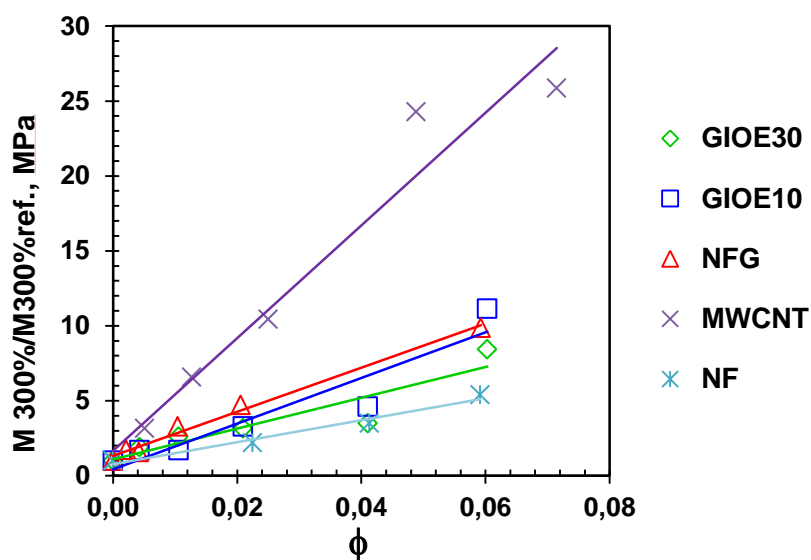


Figura 71. Módulo a 300% reduzido em função da fração de volume de diferentes cargas nos compostos de HNBR

Em frações de volume $\sim 0,06$ observa-se um de incremento no módulo a 300% em relação à amostra sem carga de $\sim 2.500\%$ para o composto com MWCNT, contra um incremento de 440% para o NF. Desta forma, um reforço efetivo pode ser atingido com teores em massa baixos desta carga.

Este processo de reforço e incremento na tensão pode ocorrer através de ligações físicas ou químicas (adição de agentes de acoplamento). Ambos os mecanismos permitem a formação de compostos com módulos altos, um indicador de uma boa interação polímero-carga¹⁵⁷. No caso das cargas avaliadas, considerando que nenhum agente de acoplamento foi adicionado à mistura, a interação entre polímero e a carga foi somente através de interações químicas secundárias.

As demais cargas apresentaram pouca variação, nos teores avaliados, do módulo de tensão a 300%.

Por fim, quando comparadas as tensões na ruptura dos compostos, os valores ficam significativamente superiores para as amostras de HNBR com as diferentes cargas, podendo-se considerar que o limite de percolação das cargas avaliadas ficou em frações de volume entre 0,01 e 0,02, uma vez que foram nestes teores que um incremento mais significativo nas propriedades foi observado.

5.6.1 Modelagem Micromecânica do Módulo de Deformação (Módulo de Young)

Alguns modelos teóricos têm sido desenvolvidos para prever as propriedades de tensão x deformação de compósitos. Estes modelos assumem que os componentes atuam de forma independente, sendo o resultado a soma individual da contribuição da matriz polimérica e das cargas¹⁵⁸.

O modelo de Halpin e Tsai^{158,159} é bastante conhecido e utilizado para a previsão da rigidez, ou do módulo de Young, de compósitos poliméricos. Esta teoria foi baseada nos estudos de micromecânica de Hermans e Hill¹⁶⁰, em que Halpin e Tsai reduziram os resultados para uma forma analítica simplificada e adaptável às cargas de reforço com diferentes geometrias (Equação 9).

$$E_c = E_m \left[\frac{1 + \eta_L \xi V_c}{1 - \eta_L V_c} \right] \quad \text{Equação 9}$$

Com E_c e E_m sendo o módulo de Young do compósito e do polímero puro, sem carga, V_c a fração de volume das cargas e o parâmetro η_L definido na Equação 10.

$$\eta = \frac{\frac{E_g}{E_m} - 1}{\frac{E_g}{E_m} + \xi} \quad \text{Equação 10}$$

Sendo E_g o módulo de Young da carga e ξ o parâmetro de forma, calculado através da Equação 11

$$\xi = \frac{2}{3} f \quad \text{Equação 11}$$

Aqui f é o fator de forma, calculado para cada composição, utilizando-se a equação de Guth e Gold, discutida na seção 4.3.5.

Considerando-se então os módulos de Young das cargas GIOE30, GIOE10, NFG e MWCNT de $\sim 10^6 \text{MPa}^{19,13}$, do NF de $\sim 10^4 \text{MPa}^{161}$ e do polímero puro de $1,74 \text{MPa}$ (determinado experimentalmente neste trabalho), os módulos de Young para os compósitos sob análise foram calculados (Figura 72) e avaliados comparativamente com os resultados dos módulos de Young obtidos experimentalmente, a partir das curvas tensão x deformação em pequenas deformações. A metodologia para o cálculo é mais bem detalhada no Anexo I.

Observa-se uma boa correlação entre os resultados numéricos e os experimentais para os compostos com NF, *flake* GIOE30 e *nanoflakes* de grafite, apesar da necessidade em ter-se que assumir que o fator de forma f , calculado a partir da equação Guth e Gold para cargas anisotrópicas (Equação 6) não é constante e varia para cada teor carga, fato este que pode ser atribuído às diferenças na qualidade da dispersão obtida.

No entanto, os módulos de Young dos compostos de HNBR com MWCNT obtidos numericamente apresentaram uma baixa correlação com os resultados experimentais, principalmente em teores mais elevados de MWCNTs. Analisando-se as equações utilizadas, este efeito deveu-se, possivelmente, em função de os compostos com MWCNTs apresentarem um módulo de Young, em pequenas deformações, próximo aos compostos com *flakes*, *nanoflakes* e NF, ficando $\sim 100\%$ maior que estes, somente diferenciando-se em deformações maiores ($\sim 100\%$), quando chega a ser $\sim 500\%$ maior que os compostos com *flakes* e *nanoflakes* de grafite.

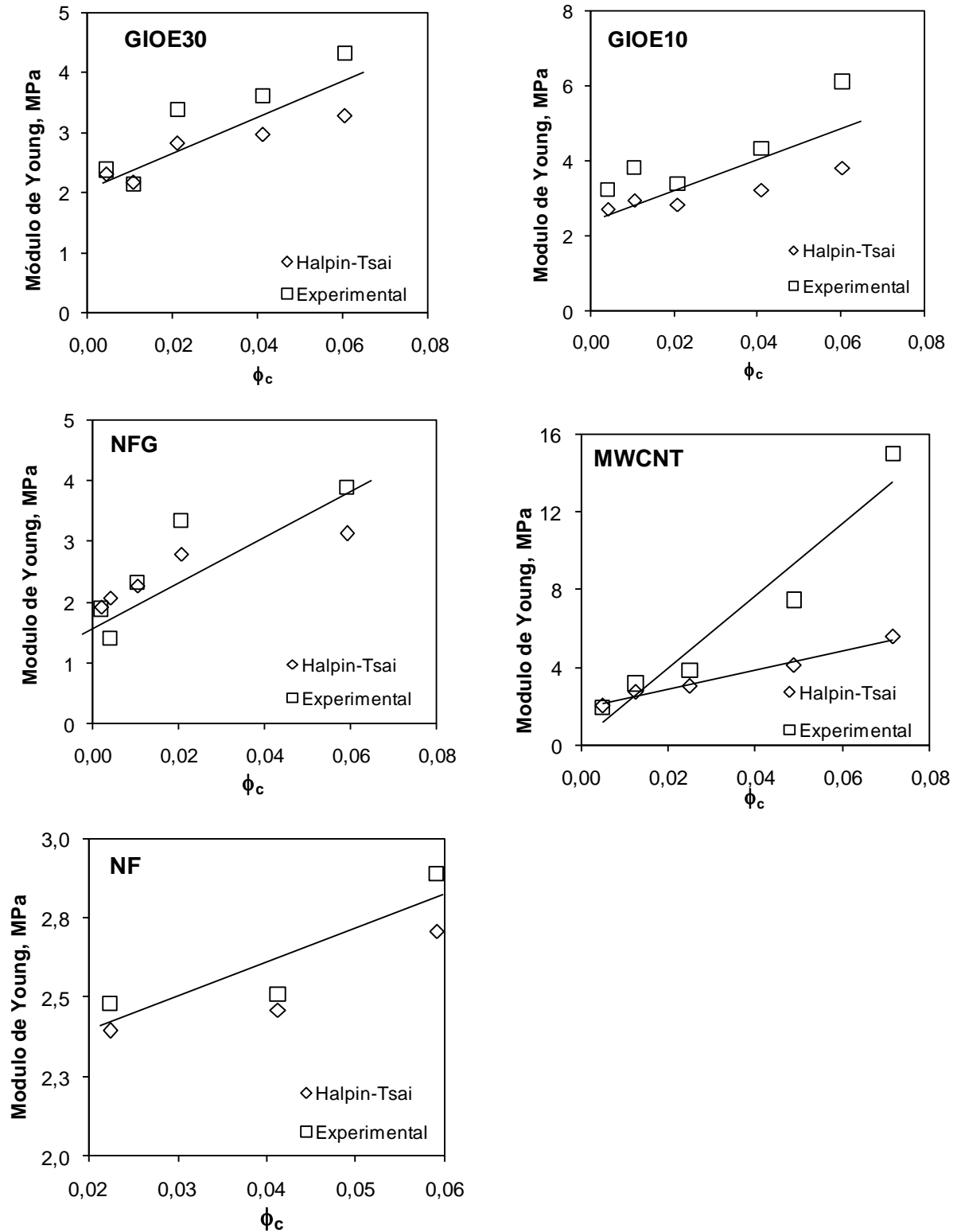


Figura 72. Módulo de Young dos compostos obtidos experimentalmente e através do modelo de Halpin-Tsai

Desta forma, caso seja considerado o módulo a 100% para o cálculo do fator de forma f (utilizado como variável na equação de Halpin e Tsai) na equação de Guth e Gold (Equação 6) e não o módulo de Young, os fatores de forma médio dos nanotubos apresentarão valores superiores (Figura 73) e uma melhor correlação poderá ser obtida entre os dados numéricos e experimentais para o cálculo do módulo de Young pela equação de Halpin e Tsai para o composto de HNBR com MWCNT, e em menor grau para o NFG e GIOE10.

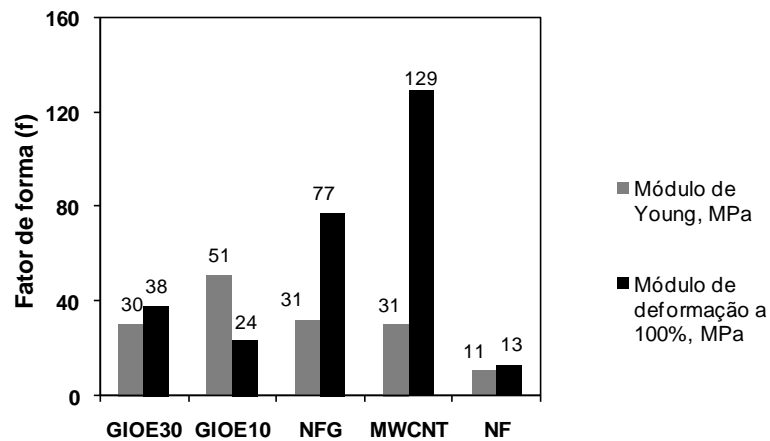


Figura 73. Fator de forma médio das diferentes cargas calculados com o modelo de Guth e Gold considerando o módulo de Young e módulo de tensão na deformação de 100%

A Figura 74 apresenta a correlação entre os dados numéricos (corrigidos) e experimentais do composto de HNBR+MWCNT, onde é possível de se observar uma melhor sobreposição entre os dados numéricos e experimentais para estas composições que os valores apresentados na Figura 72.

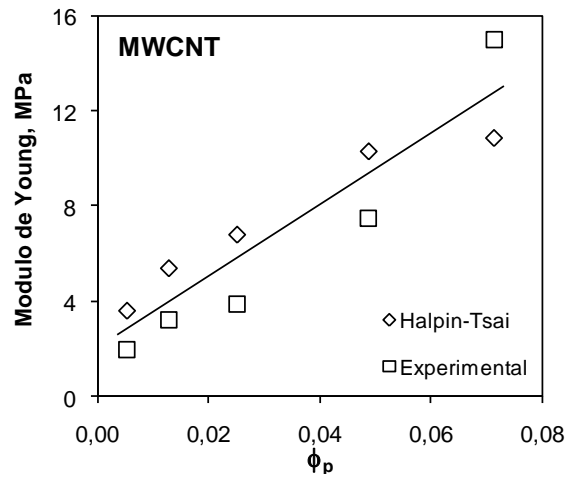


Figura 74. Módulo de Young do composto de HNBR+MWCNT obtido experimentalmente e através do modelo de Halpin-Tsai corrigido

Através deste estudo foi possível identificar que o uso do módulo de Young para o cálculo do fator de forma f no estudo da micromecânica de elastômeros reforçados com cargas altamente reforçantes, como os nanotubos, pode não ser adequado, levando a valores de f muito abaixo do efetivo. Desta forma, o módulo de tensão na deformação de 100% vem a ser uma alternativa mais realista na previsão dos valores de f .

5.7 Comportamento Frente ao Solvente

A densidade de ligações cruzadas em elastômeros vulcanizados pode ser estimada mediante a aplicação da teoria de rede de Flory-Rehner¹⁶². No entanto, sua extrapolação para compostos reforçados apresenta certas complicações teóricas e práticas, como a restrição à deformação resultante de inclusões de partículas rígidas no matriz do elastômero e os parâmetros de Huggins, obtidos sempre para composições puras¹⁶³.

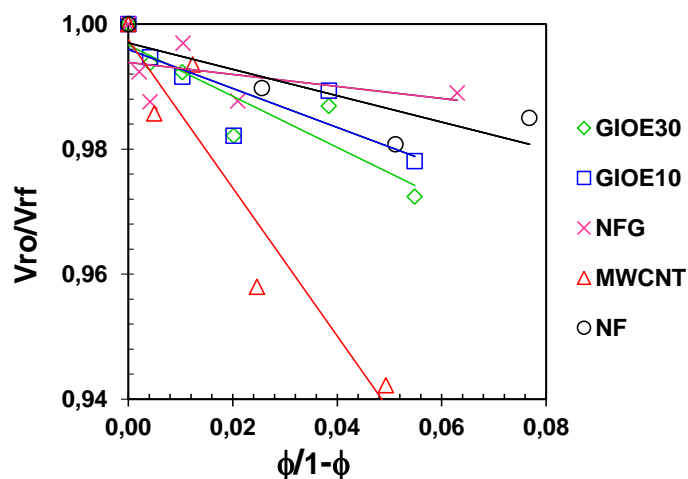
Bueche¹⁶⁴ e Kraus¹¹⁵ apresentaram estudos separadamente, onde concluíram que a densidade de reticulação “aparente” de polímeros reforçados é influenciada pelas interações polímero-carga. Sendo então estabelecido que o inchamento destes compostos em solvente indica também a “reticulação física” existente.

Da mesma forma, as observações de Lorenz e Parks¹⁶⁵ levaram à conclusão de que o inchamento de borracha é essencialmente o mesmo em compostos reforçados e não reforçados, porém, nos compostos reforçados, soma-se o efeito da inclusão de uma região

interfacial entre o polímero e a carga que apresentará um inchamento diferenciado do restante do polímero. Nesta região, o polímero sofre uma restrição máxima para o inchamento devido à aderência da borracha à carga por meio de um processo de adsorção (borracha oclusa).

Estudos de inchamentos em polímero reforçados foram eficientemente apresentados por Kraus^{34,115} para quantificar o efeito sobre o inchamento exercido por partículas esféricas em matrizes de borracha, conforme já discutido em 4.3.3.

Neste trabalho buscou-se avaliar o inchamento de elastômeros reforçados com cargas esféricas (negros de fumo) comparativamente a compostos reforçados com cargas lamelares (grafites) e tubulares (nanotubos). A Figura 75 apresenta a fração volumétrica relativa do polímero no gel para os compostos com *flakes* de grafite GIOE30 e GIOE10, NFG, MWCNT e NF, em função da expressão $\phi/(1-\phi)$, conforme Equação 3 proposta por Kraus e discutida na seção 4.3.3. Segundo a teoria proposta, quanto menor o percentual de inchamento do polímero, maior será a interação polímero-carga na composição^{34,117} e maior será a inclinação da reta resultante.



Carga	Coefficiente de Inclinação da reta (m)
GIOE30	0,4
GIOE10	0,3
NFG	0,1
MWCNT	1,1
NF	0,2

Figura 75. Aplicação da relação de Kraus³⁴ a partir do inchamento em tolueno (72h a $23 \pm 2^\circ\text{C}$) das composições de HNBR

É possível observar que, das cargas avaliadas, a adição de MWCNTs resultou em maiores restrições ao inchamento do polímero (maior inclinação da reta, Figura 75). As demais

composições apresentam um inchamento do polímero no gel um pouco menor que ao composto sem carga, sendo também um indicativo de um menor grau de mobilidade para estas composições.

5.8 Propriedades Elétricas

Sistemas de vedação elastoméricos, quando utilizados em bombas ou motores, podem resultar na geração de eletricidade estática advinda do movimento e atrito entre as partes metálicas¹⁶⁶. Neste sentido, obter compostos de borracha utilizados nestas vedações com baixa resistividade elétrica, pode ser útil na redução desta eletricidade gerada.

Diferentes fatores influenciam na condutividade alcançada em polímeros isolantes pelo uso do grafite e nanotubos, tais como: dispersão, teor, compatibilidade e modificação superficial das cargas, dentre outras variáveis. Neste trabalho foi abordada a concentração de diferentes cargas a base de carbono com o principal fator para diminuição da resistividade elétrica.

A Figura 76 apresenta os valores de resistividade volumétrica em função das frações de volume das cargas a base de carbono. Não se observam variações nesta propriedade com a adição dos *flakes* GIOE30, GIOE10, NFG e do NF, levando-se a concluir que o limite de percolação destas cargas não foi atingido em frações de volume (ϕ) $\leq 0,07$.

Valores de $\phi \sim 0,05-0,07$ foram já reportados na literatura como suficientes para se atingir o limite de percolação com *flakes* de grafite em matrizes termoplásticas^{105,167} e elastoméricas¹⁶⁸, pela dispersão das cargas no polímero em solução^{105,167} ou via polímero fundido^{105,168}.

Um dos maiores atributos dos MWCNT é o incremento das propriedades elétricas nos materiais poliméricos em baixos teores deste aditivo¹⁵⁵. Este comportamento é atribuído a sua condutividade elétrica intrínseca¹³ associada à alta razão de aspecto¹⁵⁰. Observa-se que das diferentes cargas avaliadas em frações de volume (ϕ) $< 0,07$ somente o composto com MWCNT apresentou um rápido decaimento na resistividade a partir de $\phi \geq 0,01$ ($\sim 2,5$ phr). Nos demais sistemas observados, apesar da boa interação polímero-carga para alguns destes sistemas, pode-se considerar que não se atingiu o limite de percolação da carga, o que se deve, possivelmente, a menor razão de aspecto dos *flakes* quando comparados aos MWCNTs, associados a uma menor dispersão da carga, conforme será evidenciado posteriormente pelas micrografias de MET.

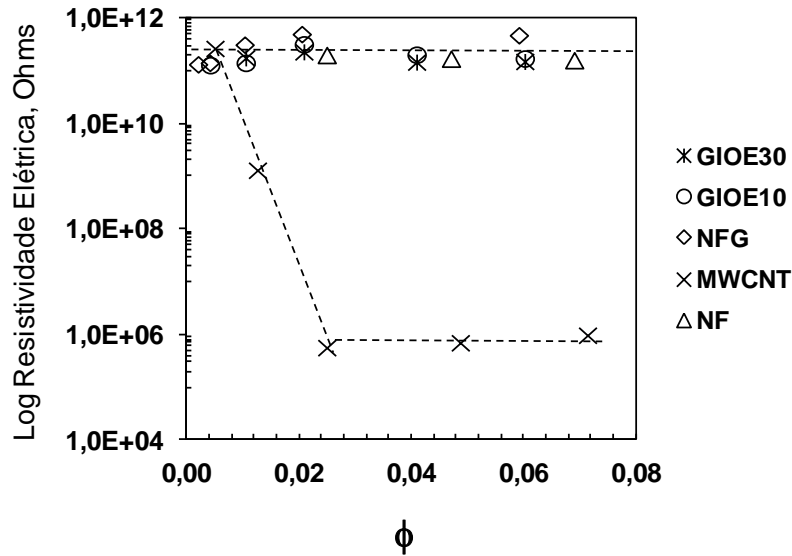


Figura 76. Resistividade elétrica de amostras de HNBR em escala logarítmica em função da fração de volume das diferentes cargas

Cabe ressaltar que em função de o limite de medição do equipamento utilizado estar muito próximo dos valores encontrados, a condutividade elétrica das amostras avaliadas pode estar ainda apresentando valores mais baixos dos apresentados na Figura 76.

5.9 Fractografia e Morfologia das Dispersões

A análise das superfícies de falhas das amostras de HNBR reforçadas permite compreender os mecanismos e regiões de falha mais comuns nos sistemas avaliados. Da mesma forma, a análise da microestrutura das amostras por MET permite avaliar a formação ou não de um sistema homogêneo polímero-carga e em como estas cargas estão organizadas na matriz polimérica. Os resultados obtidos podem ser úteis na compreensão e discussão de resultados e propriedades obtidos através de outras técnicas analíticas.

As superfícies das fraturas das amostras obtidas no ensaio de tração do HNBR sem a adição de *flakes* e com a adição dos *flakes* GIOE30 e GIOE10 foram avaliadas por MEV. Os resultados são apresentados a seguir. Na Figura 77 observa-se a amostra de referência (sem carga) com fraturas frágeis, típicas da ruptura do elastômero não reforçado¹²⁰.

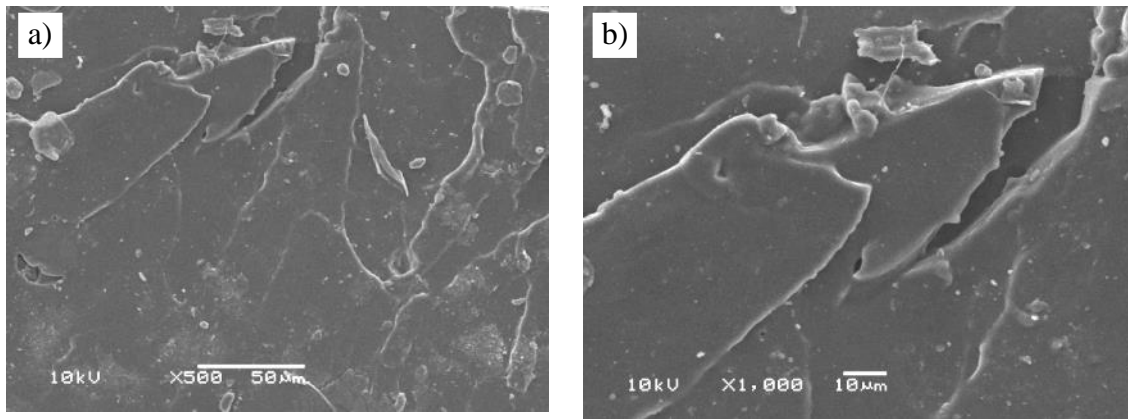


Figura 77. Micrografia da amostra de HNBR_Referência em diferentes ampliações

Na avaliação da superfície da falha das amostras reforçadas com os *flakes* de grafite GOIE30 e GOIE10 (Figuras 78 a 82) observam-se regiões com uma boa interação polímero-carga, porém, algumas regiões se apresentam com sulcos ou zonas de arrancamento dos *flakes*, indicando uma interação polímero-carga mais fraca. Na Figura 82, onde as amostras de HNBR com maior teor de *flake* são avaliadas, é possível observar a orientação dos *flakes* definida durante o processamento dos compostos.

A qualidade da dispersão é avaliada com as micrografias, onde se visualizam partículas de *flake* com dimensões micrométricas distribuídas de forma homogênea e parcialmente orientadas na matriz elastomérica.

Quando as dimensões dos *flakes* são avaliadas de forma comparativa, entre os valores obtidos através das micrografias de MEV e os encontrados na Difração a Laser (seção 5.1.1), valores similares, na ordem de 30 e 10 μ m, são obtidos. Esta similaridade entre as dimensões dos *flakes* antes e após o processamento indica que o processamento não resultou em uma quebra dos *flakes* utilizados.

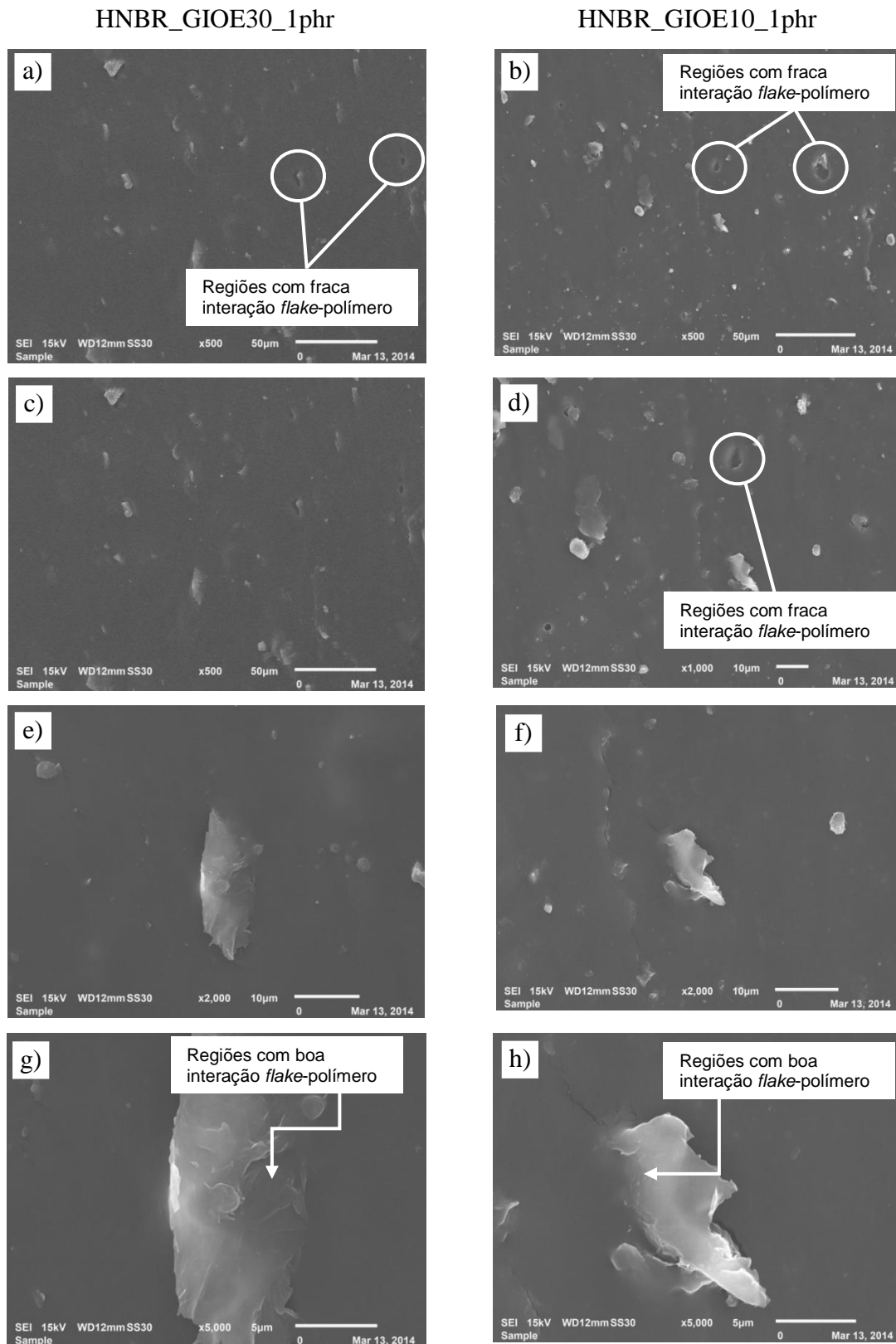
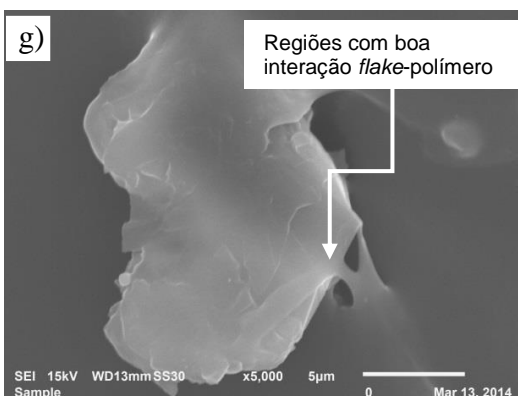
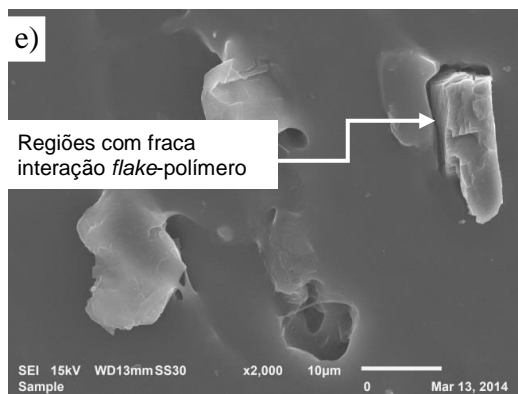
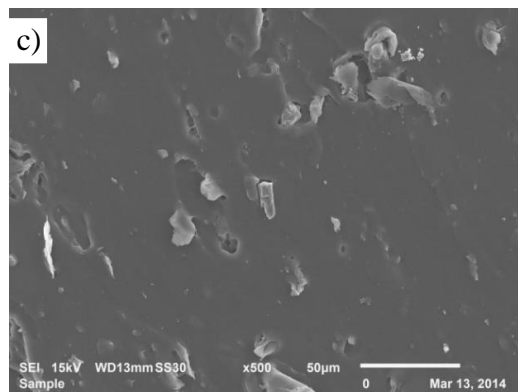
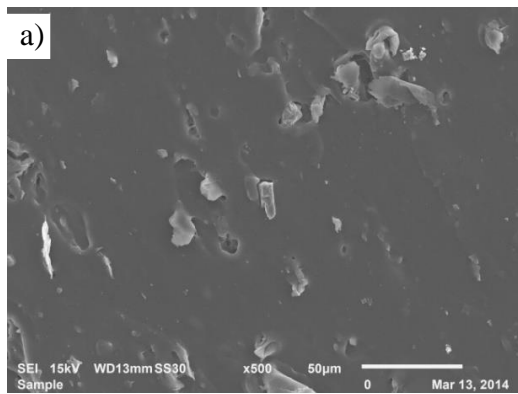


Figura 78. Micrografia das amostras de HNBR com 1phr GIOE30 (a, c, e, g) e 1phr GIOE10 (b, d, f, h) em diferentes ampliações

HNBR_GIOE30_2,5phr



HNBR_GIOE10_2,5phr

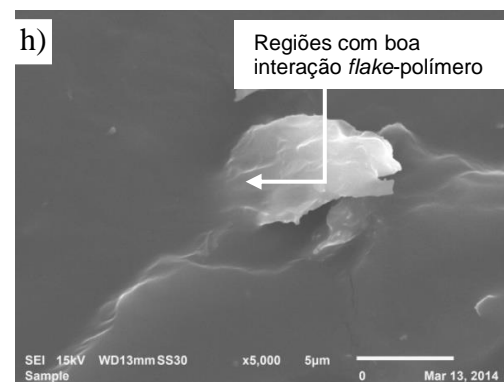
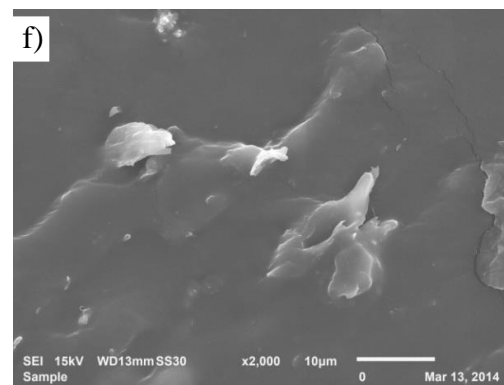
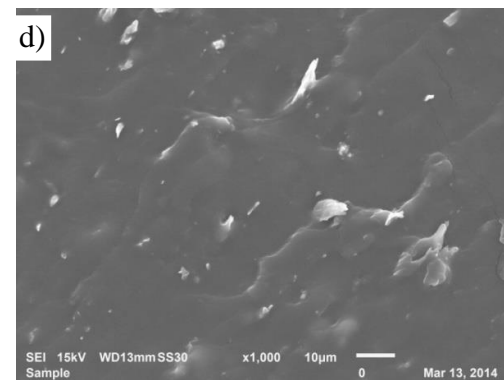
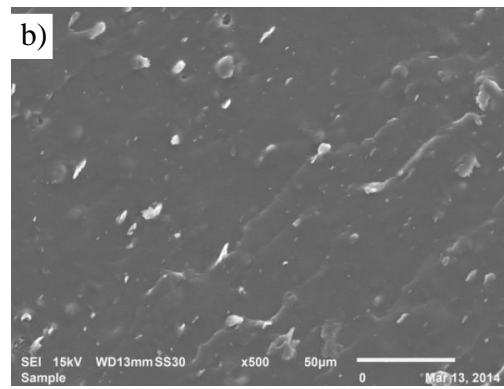
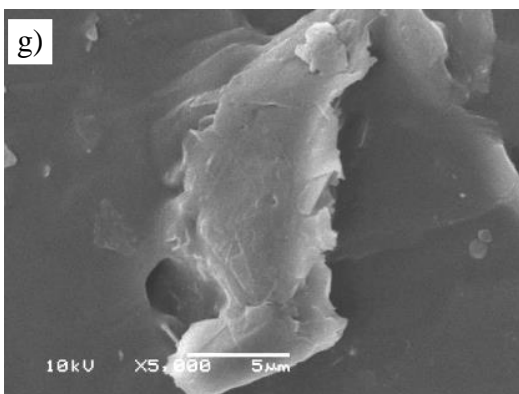
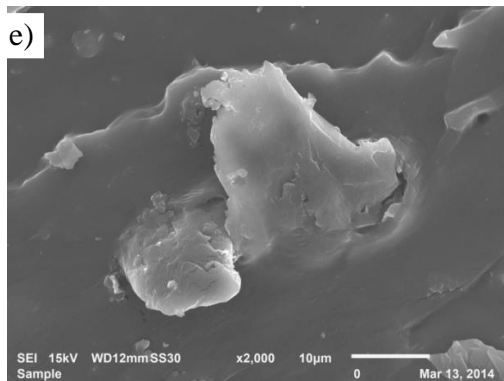
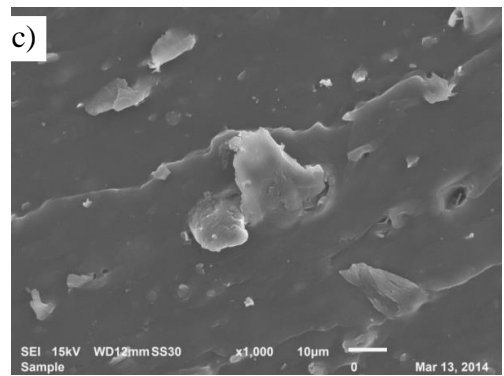
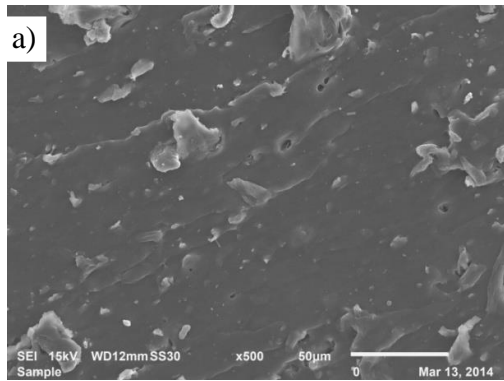


Figura 79. Micrografia das amostras de HNBR com 2,5phr GIOE30 (a, c, e, g) e 2,5phr GIOE10 (b, d, f, h) em diferentes ampliações

NBR_GIOE30_5phr



HNBR_GIOE10_5phr

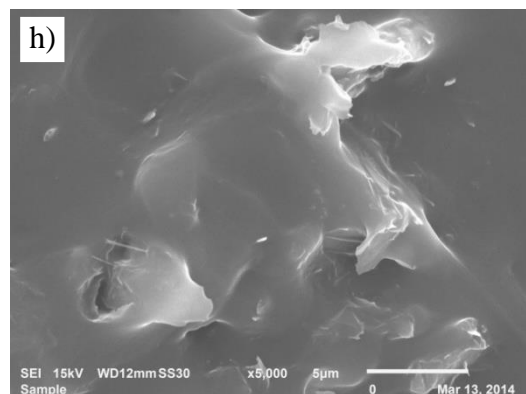
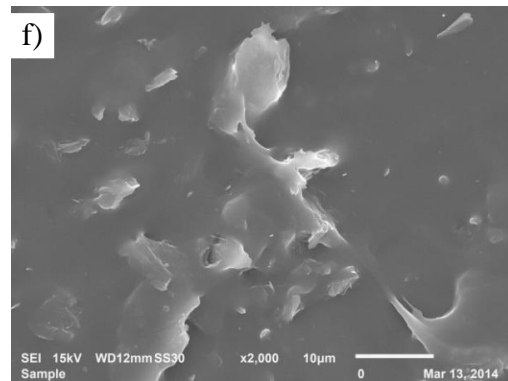
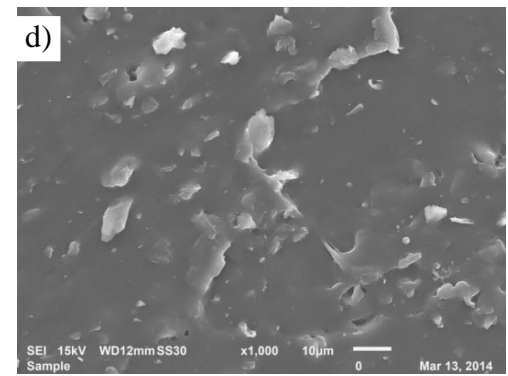
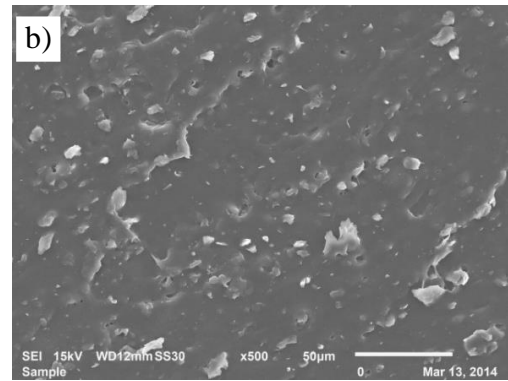


Figura 80. Micrografia das amostras de HNBR com 5,0phr GIOE30 (a, c, e, g) e 5,0phr GIOE10 (b, d, f, h) em diferentes

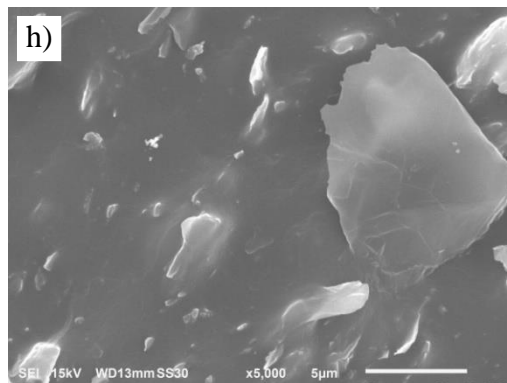
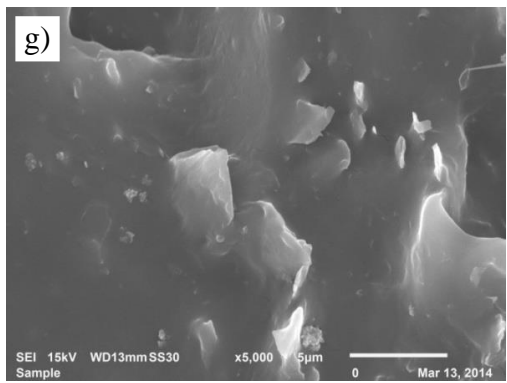
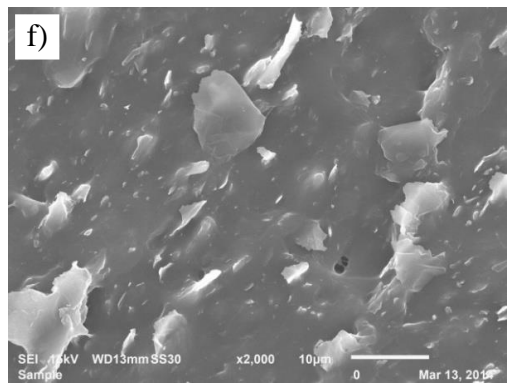
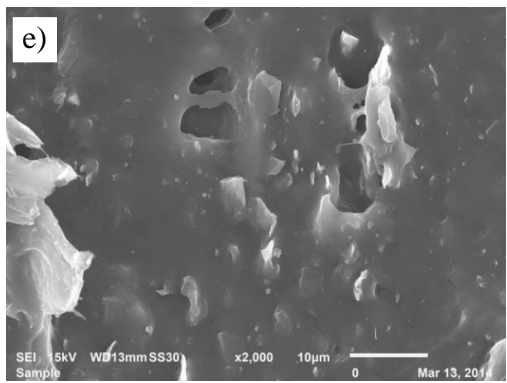
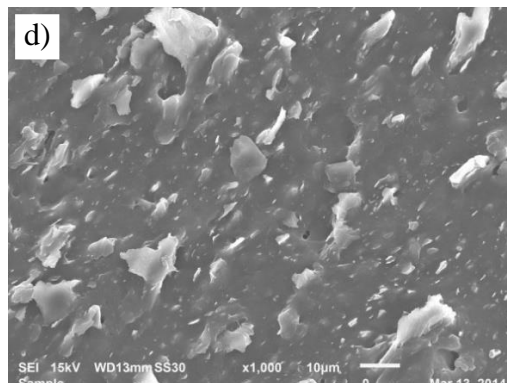
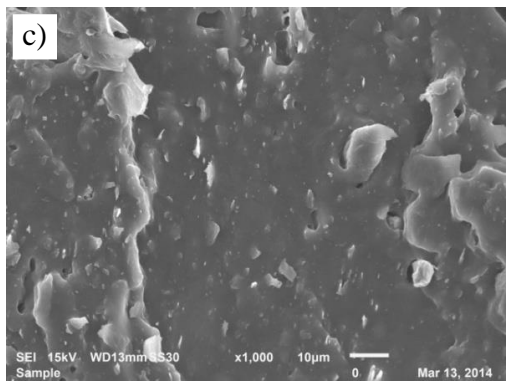
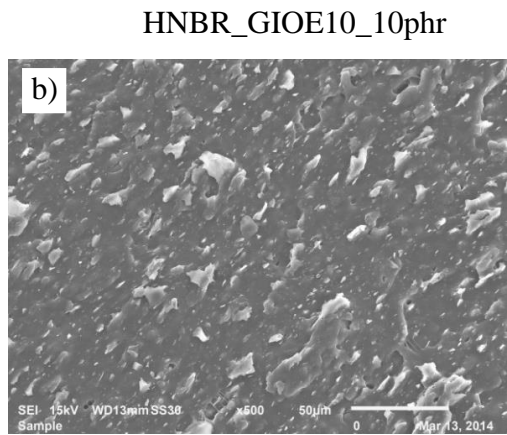
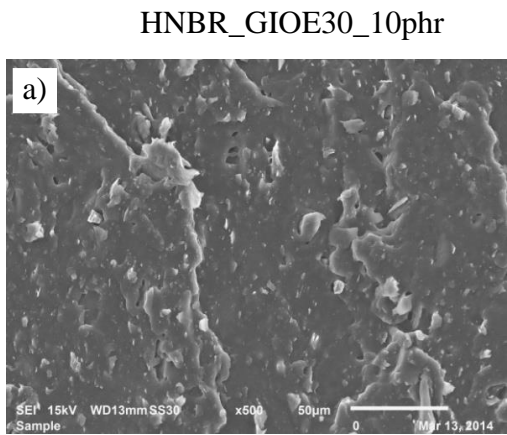
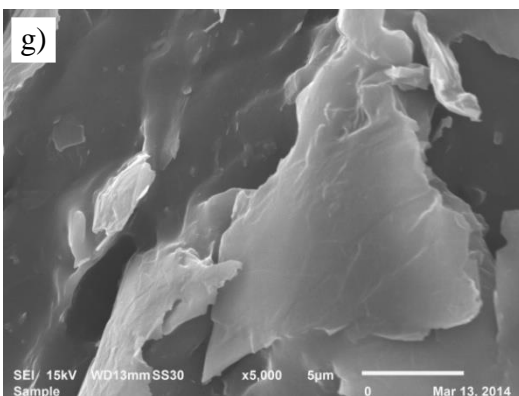
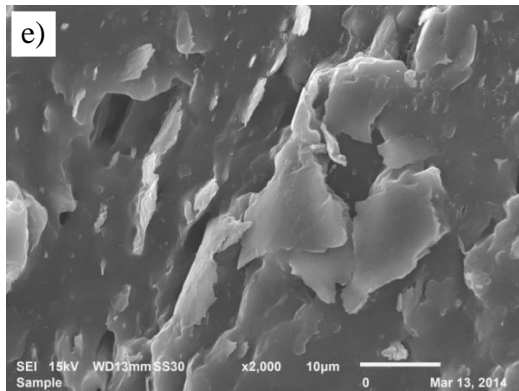
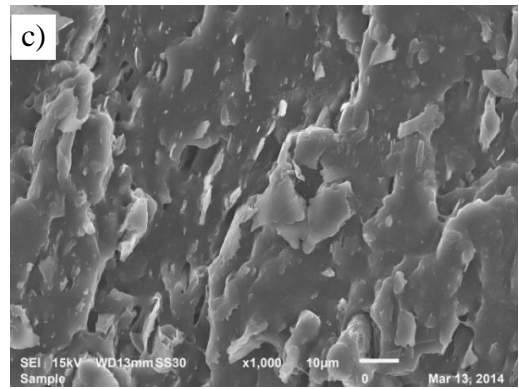
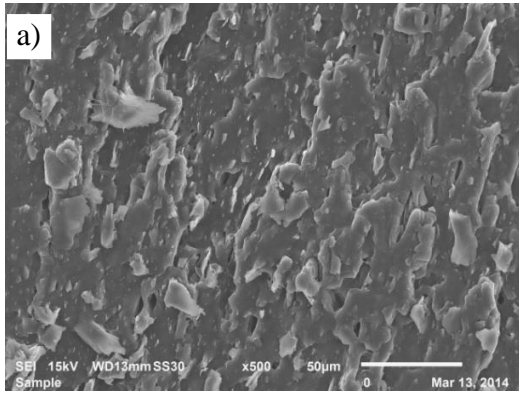


Figura 81. Micrografia das amostras de HNBR com 10phr GIOE30 (a, c, e, g) e 10phr GIOE10 (b, d, f, h) em diferentes ampliações

HNBR_GIOE30_15phr



HNBR_GIOE10_15phr

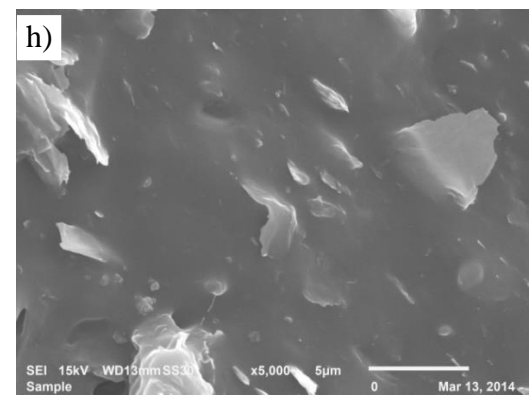
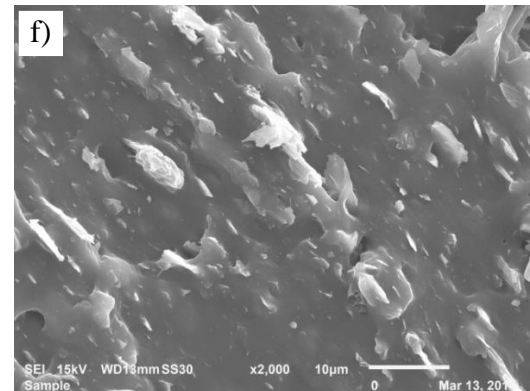
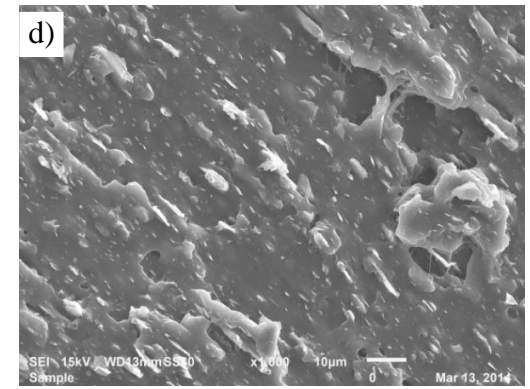


Figura 82. Micrografia das amostras de HNBR com 15phr GIOE30 (a, c, e, g) e 15phr GIOE10 (b, d, f, h) em diferentes ampliações

Na análise das micrografias obtidas por MET das amostras de HNBR com 5phr dos *flakes* de grafite GIOE30 e GIOE10 (Figura 83 e Figura 84) as quais apresentaram bons resultados nas propriedades físico-mecânicas avaliadas. Observam-se *nanoflakes* de grafite enrolados, dobrados (Figura 84c e Figura 84e), parcialmente esfoliados (Figura 83c, Figura 83d) e intercalados (Figura 83a, Figura 83b, Figura 84e Figura 84d e Figura 84f).

Na amostra de HNBR com o GIOE10 é possível observar a orientação dos *flakes* obtidas na etapa do processamento do elastômero (Figura 84b).

Encontrar folhas de grafeno é muito difícil uma vez que o grafeno, nas ampliações utilizadas, não é possível de ser identificado.

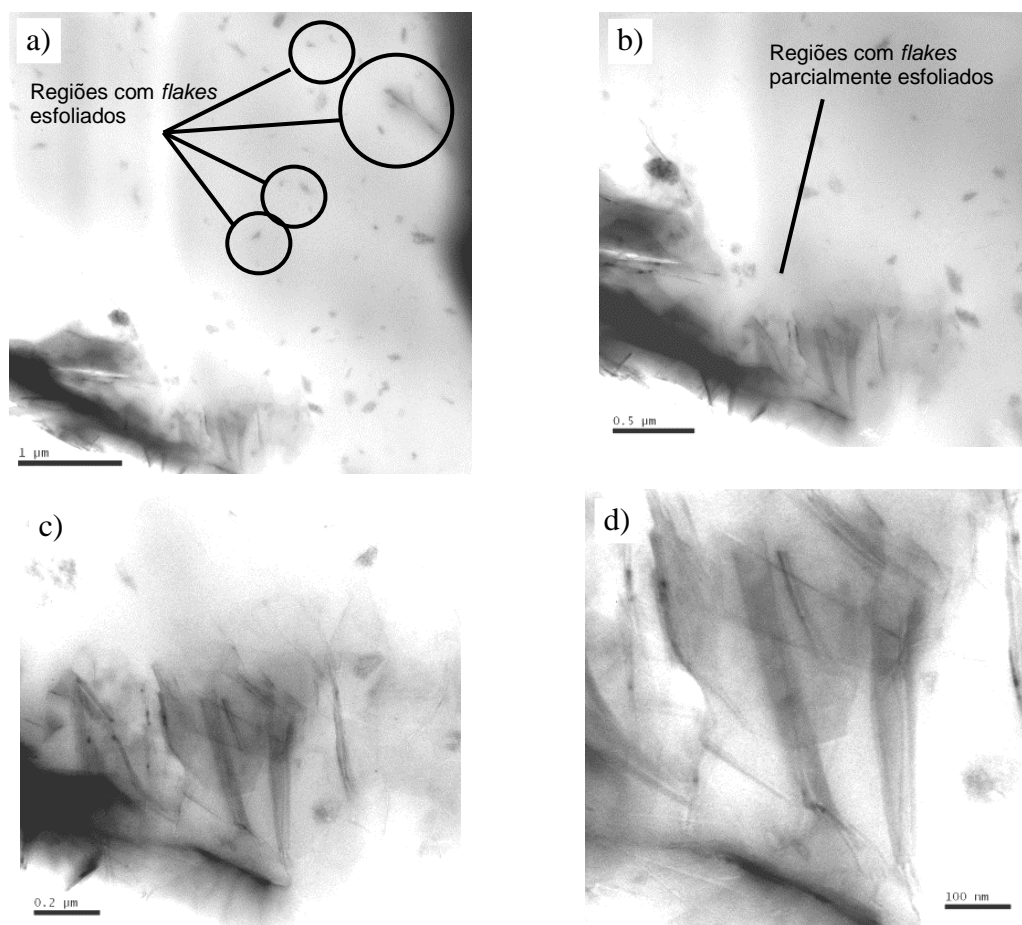


Figura 83. Micrografias obtidas por MET da amostra de HNBR com o grafite GIOE30 em diferentes ampliações

Nos compostos de HNBR/GIOE10 visualizam-se regiões onde os *flakes* estão intercalados com o polímero (Figura 84d e Figura 84f), sendo um indicativo do potencial que este material oferece na medida em que uma maior intercalação for alcançada através de outros métodos de processamento.

Não é possível se identificar a formação de uma rede de carga nas amostras avaliadas, indicando que os *flakes*, nos teores avaliados, não atingiram o limite de percolação, ratificando os resultados obtidos nas propriedades elétricas em que estes compostos não apresentaram redução na resistividade elétrica.

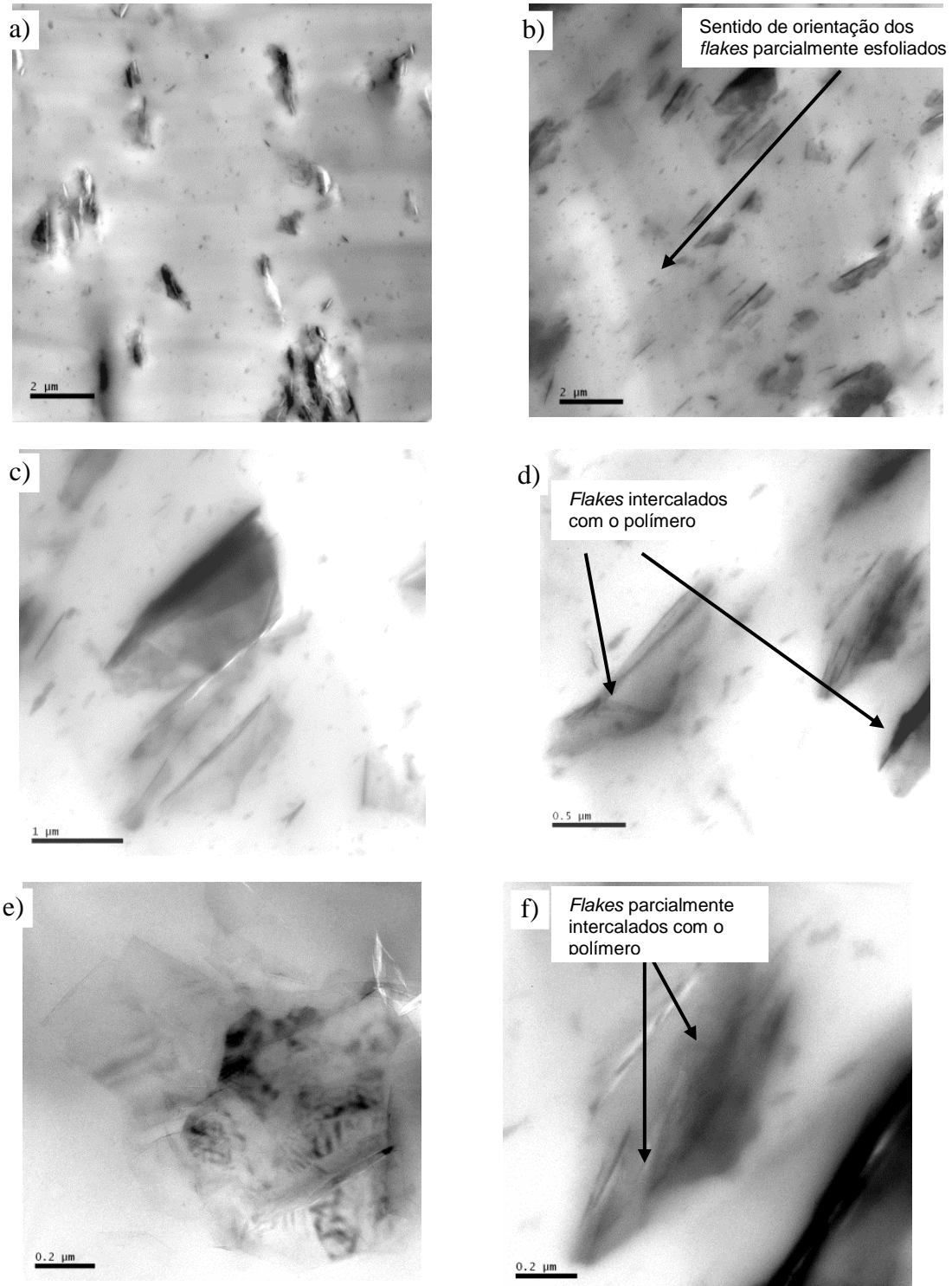


Figura 84. Micrografias obtidas por MET da amostra de HNBR com 5phr de grafite GEIO10 em diferentes ampliações

As micrografias das Figuras 85 a 87 dos compostos de HNBR/NFGs em diferentes teores apresentam os *nanoflakes* com uma boa interação com a matriz polimérica, porém, com uma qualidade na dispersão irregular, com regiões com agregados de maior tamanho e regiões com agregados bem dispersos. São possíveis observar nas micrografias as nanolâminas dos *flakes* sobrepostas (85e, Figura 86d).

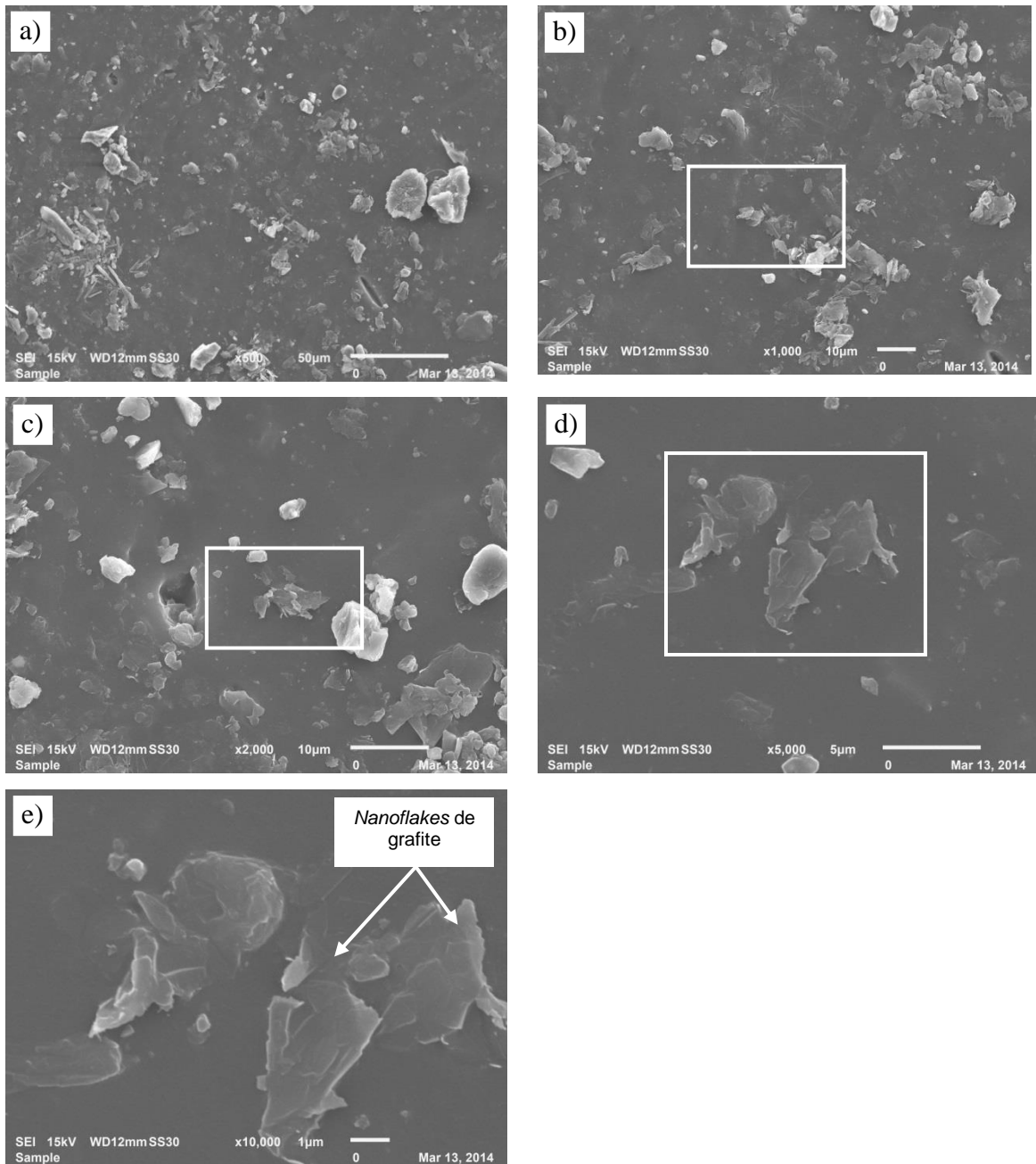


Figura 85. Micrografias obtidas em MEV da amostra de HNBR_NFG_0,5phr com diferentes ampliações

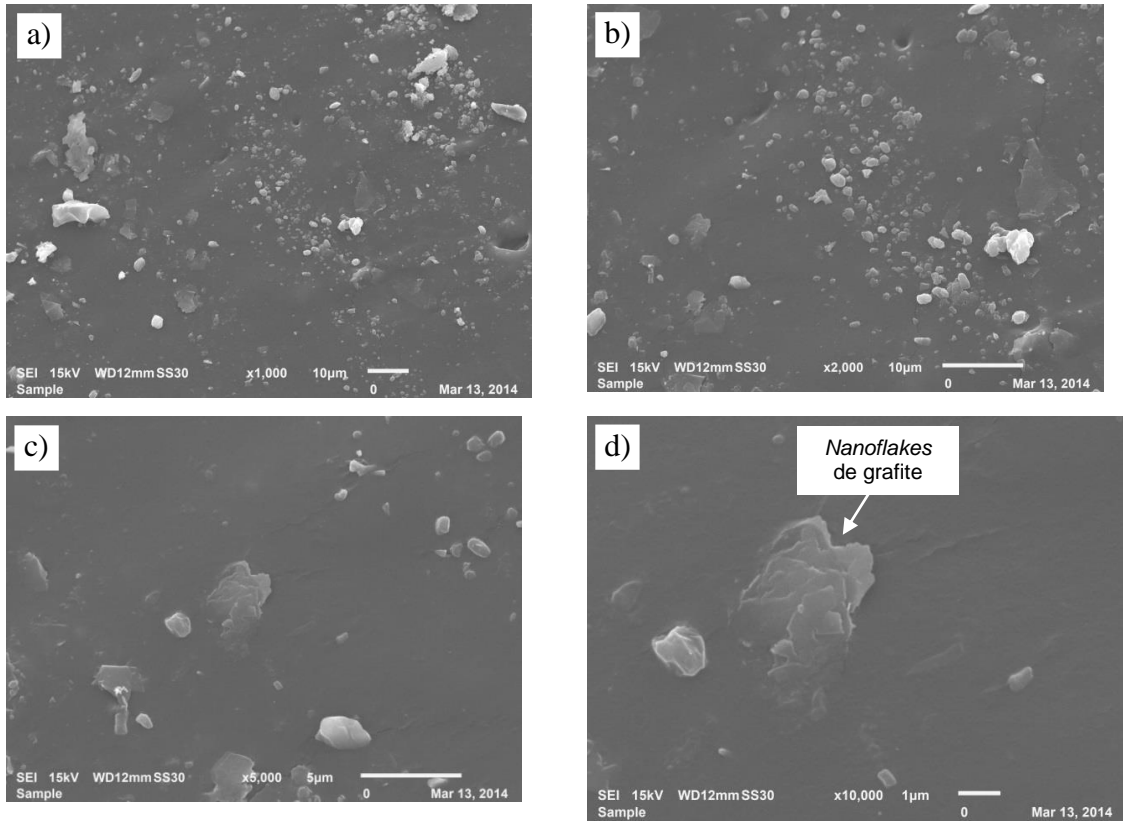


Figura 86. Micrografias obtidas em MEV da amostra de HNBR_NFG_1,0phr com diferentes ampliações

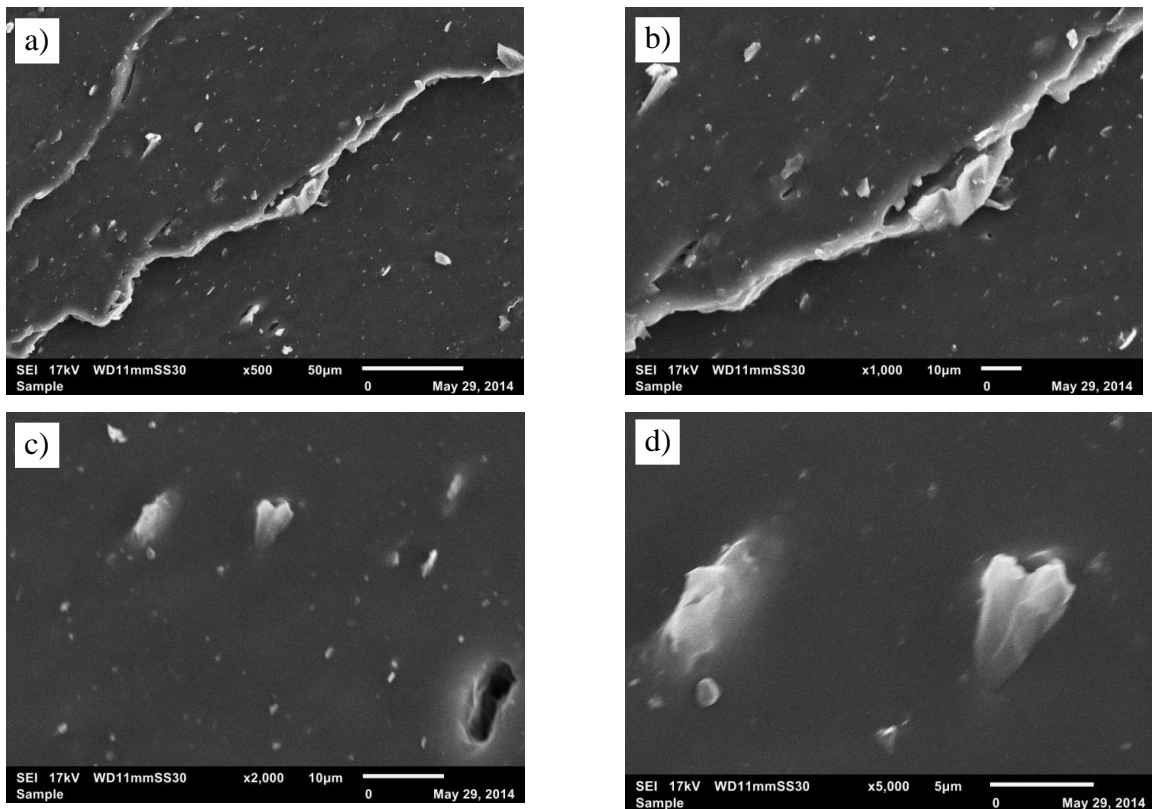


Figura 87. Micrografias obtidas em MEV da amostra de HNBR_NFG_2,5phr com diferentes ampliações

Nas imagens obtidas por MET da amostra de HNBR com 1phr de NFG (Figura 88) observam-se as nanolâminas distribuídas na matriz polimérica, podendo ser vistos com seus planos orientados perpendicularmente ou paralelamente à superfície da imagem (Figura 88c e Figura 88d). Cabe salientar que as nanolâminas de grafenos não são possíveis de observar, podendo as mesmas também estarem dispersas na matriz polimérica.

Não é possível de se identificar a formação de uma rede de carga na matriz polimérica para esta carga, o que justifica os baixos valores nas propriedades mecânicas obtidos para este *flake*.

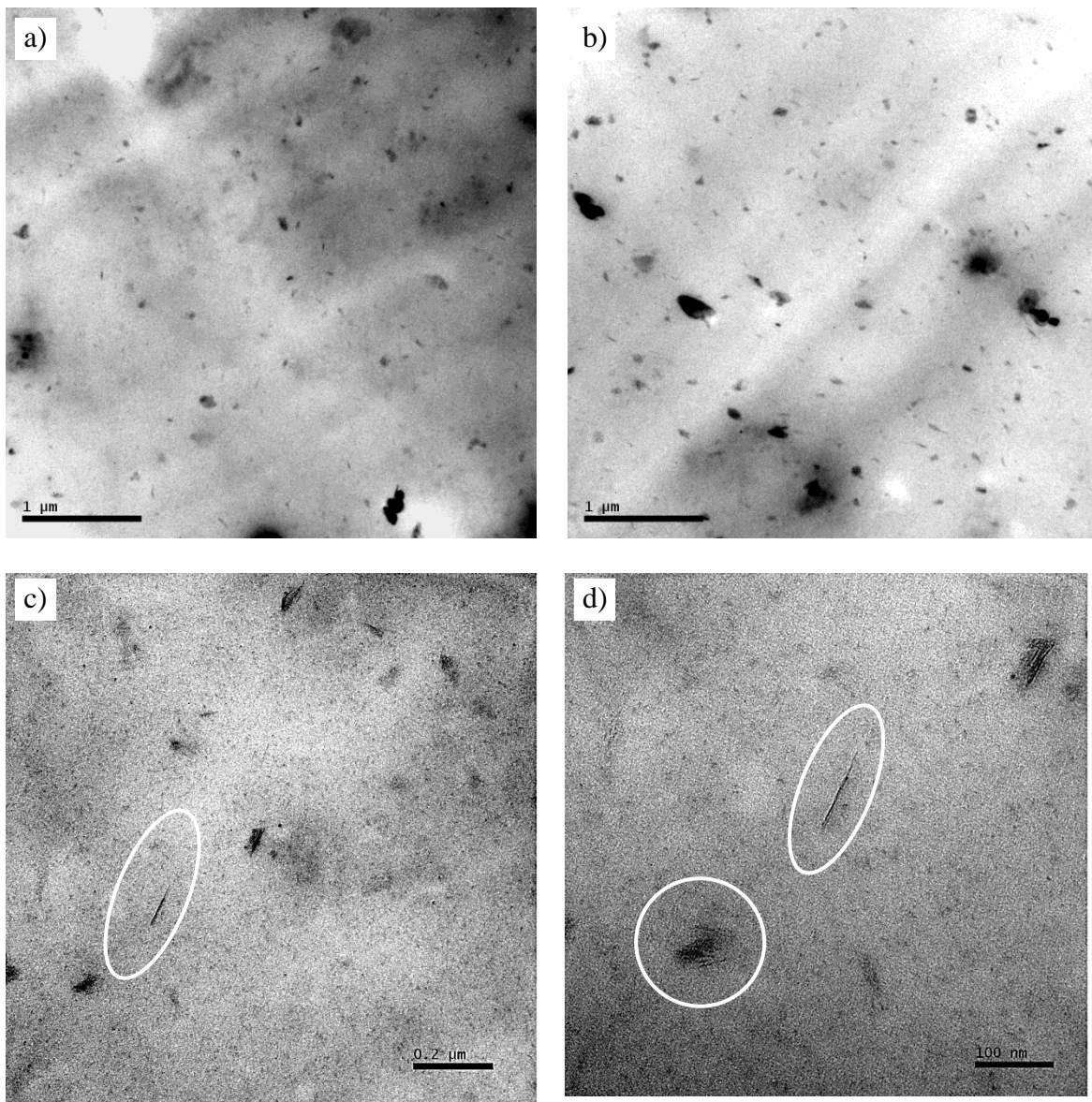


Figura 88. Imagens obtidas por MET da amostra de HNBR_NFG_1phr em diferentes ampliações

Na análise das micrografias obtidas por MET do composto de HNBR com 5phr de MWCNT (Figura 89) observa-se que MWCNTs foram apenas parcialmente dispersos, apresentando ainda regiões com aglomerados de carga. É reconhecida que a metodologia de mistura utilizada não é a mais indicada para se atingir o ótimo na dispersão destas cargas e um incremento nas propriedades mecânicas pode ser atingido com uma melhor dispersão. No entanto, o método de mistura utilizado é o que mais se aproxima do utilizado industrialmente e com potencial de aplicação.

É possível de se identificar a formação de uma rede de carga, consolidando o incremento nas propriedades mecânicas e mecânico-dinâmicas para os compostos reforçados com esta carga, assim como o aumento na condutividade elétrica.

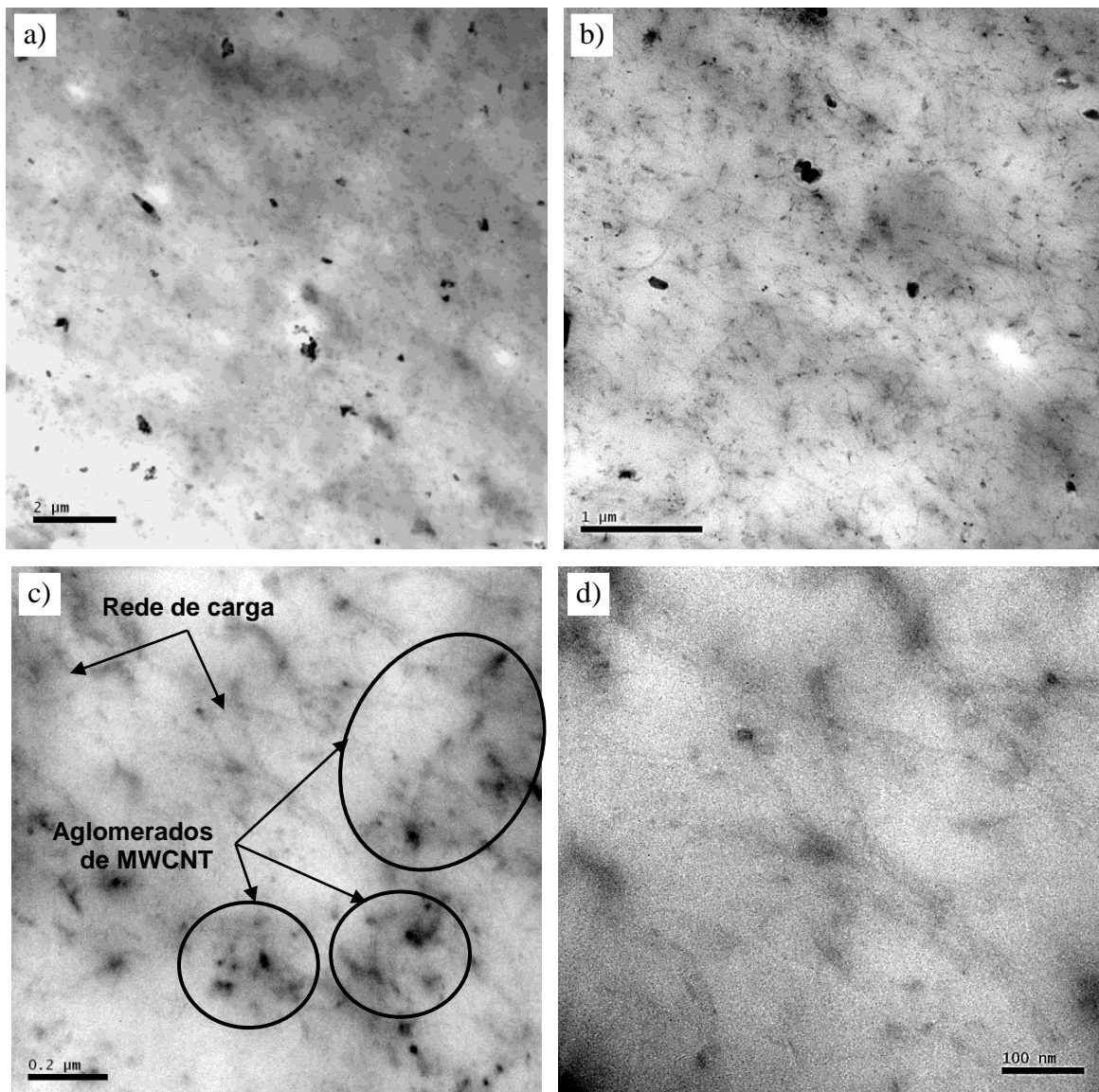


Figura 89. Micrografias obtidas em MET das amostras de HNBR com 5phr de MWCNT em diferentes ampliações

5.10 Sistemas Híbridos Negro de Fumo, Grafites e Nanotubos

De forma a se compreender o comportamento dos *flakes* e nanotubos quando adicionados juntos com NF, foram elaborados sistemas de reforço híbridos a base de NF (40phr), conforme formulações apresentadas na Tabela 11, seção 4.6. Com este estudo, apresentado entre as seções 5.10.1 e 5.10.8, buscou-se identificar a existência (ou não) de um efeito sinérgico entre as propriedades de uma carga com propriedades bastante conhecidas (NF), com os *flakes* de grafite e nanotubos.

Como as cargas utilizadas apresentam diferentes densidades, foram utilizadas as mesmas frações de volume (~1,7%) dos *flakes* e nanotubos, o que resultou em valores em phr diferentes conforme apresentado na Tabela 11, seção 4.6.

Adicionalmente e, considerando-se os bons resultados obtidos, o composto de HNBR com reforço híbrido de NF+MWCNT foi avaliado de forma mais detalhada, onde novos compostos foram produzidos, variando-se os teores de NF (40 e 60phr) e MWCNT (2,5; 5,0 e 10phr). Os resultados obtidos são apresentados na seção 5.10.9.

5.10.1 Propriedades de Cura e Interação Polímero Carga

Na avaliação dos valores de torque obtidos na cura e apresentadas na Figura 90 e Tabela 21, observam-se poucas diferenças entre o sistema HNBR + NF e os sistemas HNBR + NF + 1,7%v/v dos *flakes*. Somente o composto híbrido de NF + MWCNT apresentou maiores taxa de incremento e torque máximo de cura, que podem ser justificadas pela maior condutividade térmica e reforço para estes compostos com a adição dos nanotubos, conforme já discutido anteriormente.

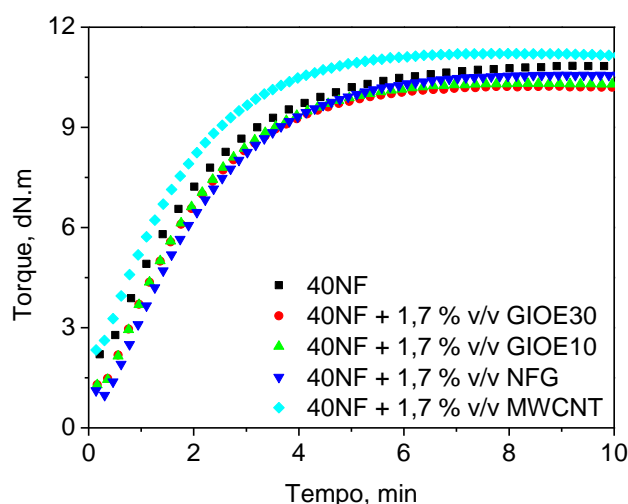


Figura 90. Evolução do torque em função do tempo na cura para os compostos de HNBR com reforço híbrido na temperatura de 180⁰C

Tabela 21. Propriedades de cura para os compostos de HNBR com reforço híbrido

Amostra	Torque mínimo, dN.m	Torque máximo, dN.m	Δ Torque, dN.m	ts1, min	t90, min	Velocidade de cura (dNm.m/min)
40NF	1,3	9,3	8,0	0,7	4,3	0,560
40NF_1,7%v/v_GIOE30	1,2	10,2	9,0	0,6	4,0	0,677
40NF_1,7%v/v_GIOE10	1,5	8,3	7,8	0,7	4,1	0,688
40NF_1,7%v/v_NFG	0,9	10,6	9,7	0,6	4,4	0,613
40NF_1,7%v/v_MWCNT	2,3	11,2	9,1	0,5	3,8	0,739

5.10.2 Propriedades Viscoelásticas

Na análise das propriedades viscoelásticas dos compostos não curados (Figura 91) identifica-se um significativo incremento no módulo elástico (G') no composto híbrido NF + MWCNT em relação aos demais compostos. Considerando-se a alta razão de aspecto dos nanotubos em relação às demais cargas, este incremento no G' é um indicativo da formação de uma rede de carga efetiva para este composto.

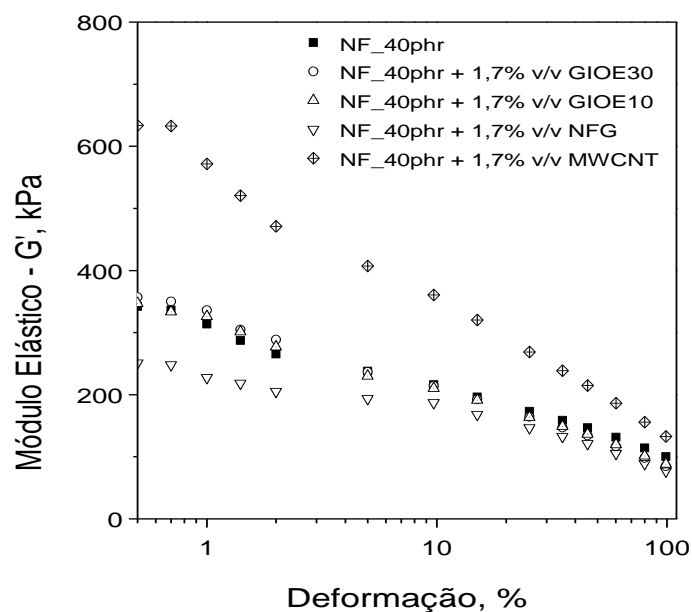


Figura 91. Módulo elástico dinâmico em função da deformação para os compostos de HNBR com reforço híbrido avaliados (frequência de 0,52Hz, temperatura de 100°C)

5.10.3 Propriedades Físico-Mecânicas

A Figura 92 apresenta as curvas de tensão x deformação para as amostras de HNBR/NF onde 1,7% em volume dos *flakes* de grafite GIOE30, GIOE10 e NFG, assim como de MWCNT foram adicionados. É possível de se observar um incremento mais significativo na rigidez (módulo a 100% e 300% de deformação) dos compostos com GIOE10 e MWCNT, cargas estas que também apresentaram reforço quando adicionadas sem o NF. É interessante observar que o sistema de reforço híbrido com o *flake* GIOE10 apresentou propriedades similares e, em alguns casos, superiores ao reforço híbrido com MWCNT.

Diferentemente do que se observou no estudo individual das cargas, nos compostos híbridos não se observou ganhos significativos com a adição do *flake* GIOE30.

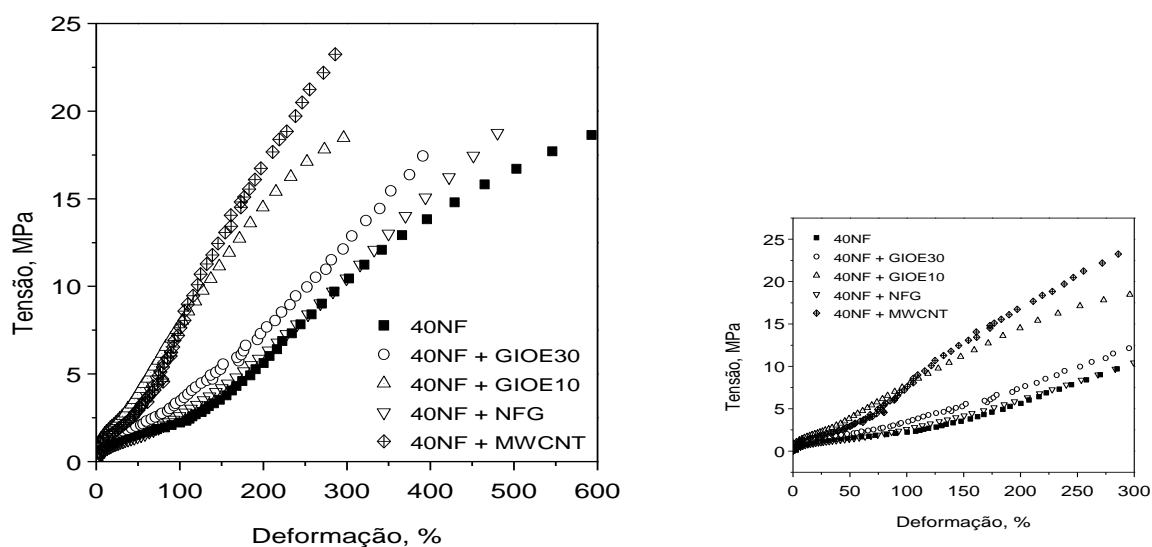


Figura 92. Curvas Tensão x Deformação para as amostras de HNBR com reforço híbrido avaliados

Tabela 22. Propriedades físico-mecânicas dos compostos de HNBR com reforço híbrido

Propriedade	40NF	40NF_1,7%v/v_GIOE30	40NF_1,7%v/v_GIOE10	40NF_1,7%v/v_NFG	40NF_1,7%v/v_MWCNT
Dureza Shore A, pontos	65	69	70	51	75
Módulo a 100%, MPa	2,4	3,7	7,7	2,5	6,7
Módulo a 300%, MPa	11,3	8,5	18,3	11,4	16,5
Tensão na Ruptura, MPa	19,0	18,7	18,6	19,7	23,4
Alongamento na ruptura, %	580	425	316	480	292

5.10.4 Propriedades Elétricas

Conforme esperado, os compostos com reforço híbridos em que 4phr de MWCNTs foram adicionados apresentaram os menores valores de resistividade elétrica, na ordem de 10^{+6} Ohms (Figura 93), valores similares aos obtidos nos compostos de HNBR/MWCNT (seção 5.8).

A adição dos *flakes* e *nanoflakes* de grafite não resultou em nenhum incremento na propriedade de condutividade elétrica.

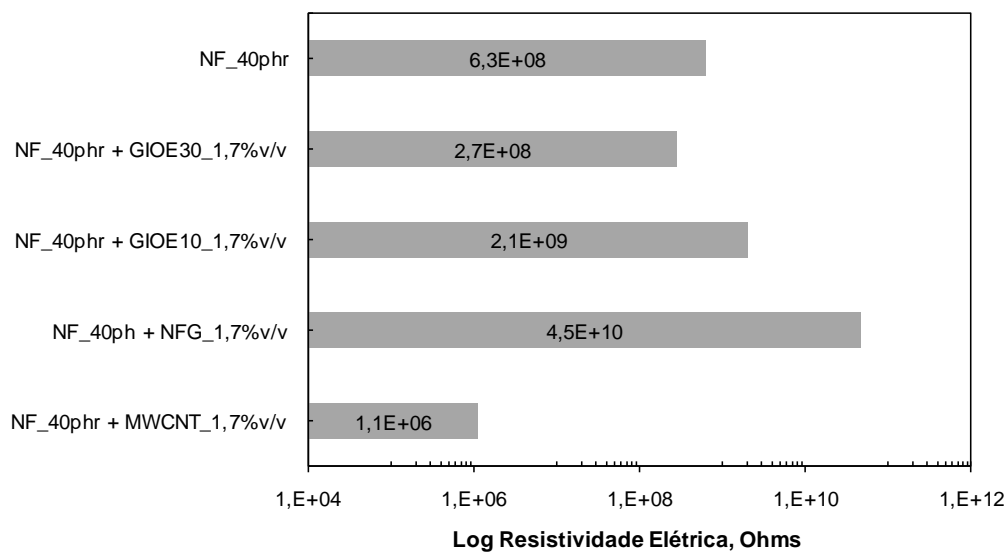
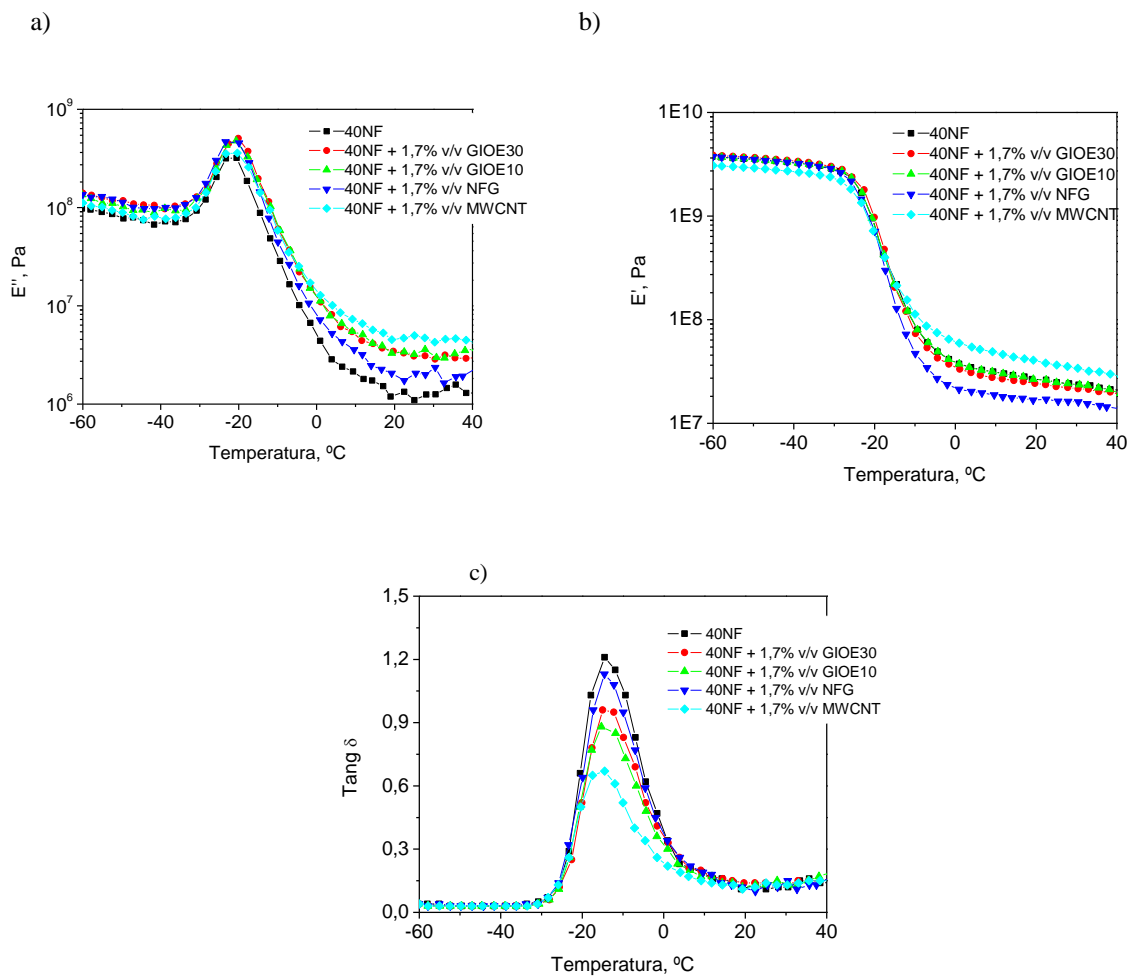


Figura 93. Logaritmo da resistividade elétrica para as amostras de HNBR com reforço híbrido avaliadas

5.10.5 Propriedades mecânico-dinâmicas

Na análise da variação do módulo elástico de armazenamento E' , módulo de perda E'' e da δ dos compostos híbridos curados em função da temperatura (Figura 94), observa-se que a adição de *flakes* não alterou o módulo de armazenamento em relação ao composto HNBR+NF. Já, a adição de MWCNT teve um efeito de incremento do E' no platô “elástico” e diminuição do E' no platô “vítreo”. Este efeito já foi observado por outros autores em outros compostos reforçados com nanoargilas, sílicas e NF^{62,169,170} sendo justificado pelo aumento do efeito hidrodinâmico da carga reforçante, resultado da boa interação entre o polímero e a nanocarga dispersa²⁸, diminuindo a mobilidade das cadeias poliméricas nesta região de interface⁵⁹. Da mesma forma, como os nanotubos apresentam uma área superficial maior e uma boa interação com o polímero, resultam em um efeito sobre o módulo E' mais acentuado. Observa-se uma diminuição dos valores de tangente δ com a adição de 1,7% em volume de diferentes cargas, principalmente em regiões próximas à temperatura de transição vítrea (T_g). Este comportamento já foi reportado por alguns autores⁶² e justificado o aumento mais acentuado do módulo elástico E' que o de perda E'' em função da adição de uma porção adicional de carga, com redução da mobilidade das cadeias poliméricas e aumento das interações carga-carga⁶².

Observa-se também um pequeno deslocamento da temperatura de Tg para valores mais baixos, com a adição dos *flakes* e nanotubos. Este efeito menos pronunciado na temperatura de Tg não necessariamente significa uma ausência de interação entre o polímero e as diferentes cargas avaliadas, conforme já foi reportado por diferentes autores na avaliação da influência de teores elevados de nanotubos e NF reforçantes em compostos de borracha¹⁵⁵. A alteração no formato da curva de tangente δ entre -10°C e 0°C para os compostos híbridos, com uma inclinação menos acentuada nesta região, sugere algum tipo de interação diferente da observada para os compostos reforçados com NFs.



Amostra	Tg, °C
40NF	-13,4
40NF_1,7%v/v_GIOE30	-14,3
40NF_1,7%v/v_GIOE10	-15,1
40NF_1,7%v/v_NFG	-13,8
40NF_1,7%v/v_MWCNT	-16,0

Figura 94. Influência da temperatura sobre o módulo de perda E'' (a), módulo elástico E' (b) e tangente delta (c) para os compostos de HNBR com reforço híbrido avaliados

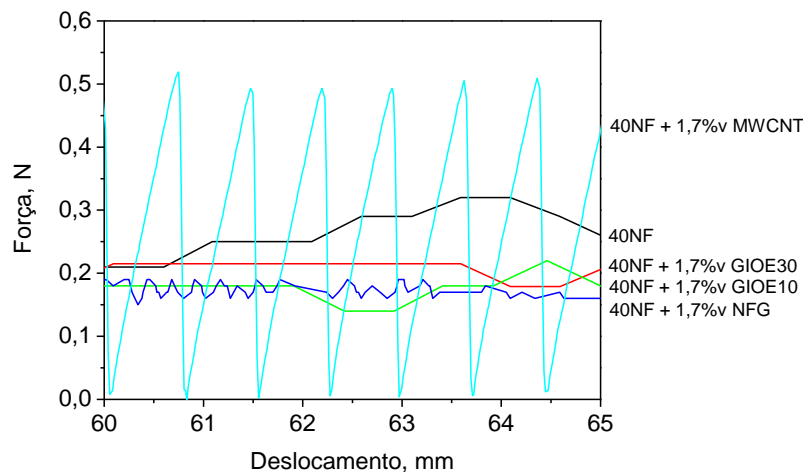
5.10.6 Coeficiente de Atrito

Sistemas elastoméricos utilizados como vedações serão exigidos quanto as suas propriedades de fricção. Por serem aplicações que unem dois materiais mais rígidos, como metais ou plásticos de engenharia, obter composições elastoméricas com diferentes coeficientes de atrito poderão suprir demandas por materiais com coeficientes mais elevados ou menores, dependendo da aplicação final a que este material será destinado.

A Figura 95 apresenta os valores força em função do deslocamento sobre uma superfície metálica dos compostos com reforço híbrido avaliados, assim como, os valores do coeficiente de fricção dinâmico (μ_k) obtidos. A adição dos *flakes* de grafite teve ação lubrificante na superfície do material, diminuindo o coeficiente de fricção.

É conhecida a ação lubrificante dos grafites¹⁹⁻²⁰ e este efeito também foi observado nas composições de HNBR avaliadas. O fácil deslocamento de finas lâminas no plano basal dos grafites¹³ resulta na formação de uma lâmina de *nanoflakes* de grafite na interface borracha-metal resultando na diminuição do μ_k

De forma oposta e conforme já reportado por Xu *et al*¹⁷¹, a adição dos MWCNTs resultou em um incremento no μ_k e em um comportamento da curva de força x descolamento diferenciado, onde a amostra “quicou” sobre a superfície metálica, conforme se observa pelos picos de força no composto de HNBR com NF+MWCNT apresentado na Figura 95. ,



Amostra	COF dinâmico, μ_c
40NF	0,11
40NF_1,7%vol_GIOE30	0,06
40NF_1,7%vol_GIOE10	0,06
40NF_1,7%vol_NFG	0,08
40NF_1,7%vol_MWCNT	0,15

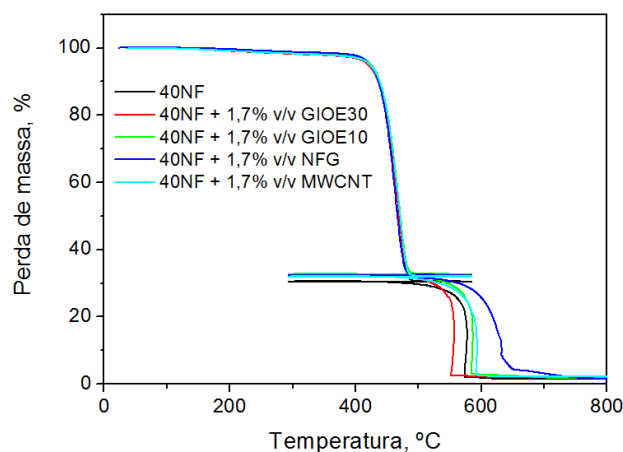
Figura 95. Coeficiente de atrito dos compostos híbridos determinados sobre uma superfície metálica

A microestrutura do MWCNT, onde o deslocamento das nanoestruturas é dificultado pela alta razão de aspecto do nanotubo, assim como, o incremento no módulo de rigidez do composto de HNBR+NF em baixas deformações (~260%) com a adição do nanotubo, podem justificar este comportamento diferenciado.

5.10.7 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica dos compostos foi determinada por análise termogravimétrica. A adição de cargas com maior resistência térmica que a matriz polimérica podem alterar o perfil de degradação do composto obtido.

As curvas de TGA da HNBR+NF e dos compostos com reforço híbrido são mostradas na Figura 96. A temperatura inicial de degradação térmica foi determinada a partir da interseção de duas tangentes. Os valores obtidos indicam que a estabilidade térmica dos compostos não foi influenciada com a adição dos *flakes* e MWCNTs, ficando em valores próximos a 437°C, comportamento este já reportado na literatura¹⁷². Observa-se que tanto a HNBR+NF e a HNBR+NF+diferentes cargas apresentam uma degradação térmica a temperaturas muito próximas, assim como, perdas de peso similares. A natureza similar das diferentes cargas avaliadas pode justificar este comportamento.



Amostra	Perda de massa, %				Temperatura do início da degradação, °C
	Até 400°C	300°C até 550°C	550° até 790°C	Resíduos	
HNBR_NF	2,9	66,6	28,9	1,6	438
HNBR_NF_GIOE30	3,1	64,2	30,8	1,9	438
HNBR_NF_GIOE10	2,7	64,6	31,0	1,7	437
HNBR_NF_NFG	2,4	65,3	30,7	1,6	438
HNBR_NF_MWCNT	2,9	65,1	29,9	2,2	437

Figura 96. Perda de massa em função da temperatura para os compostos de HNBR com reforço híbrido

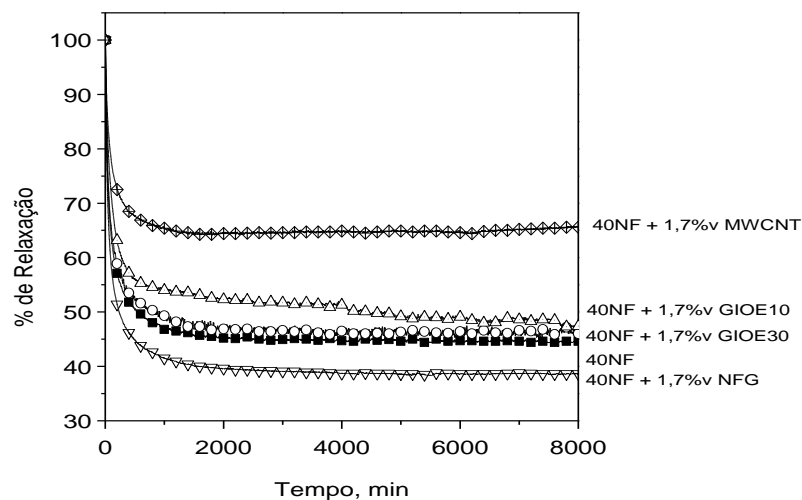
5.10.8 Relaxação sob Tensão

Relaxação sob tensão de peças de borracha ocorre quando a vedação estiver sob constante deformação, por um período prolongado, e uma deformação permanente poderá então ser observada⁸. Vedações consideradas de bom desempenho, apresentam uma menor perda de força de vedação (ou % de relaxação) em função do tempo quando submetidas a uma deformação por compressão por longos períodos de tempo.

A

Figura 97 apresenta os resultados da avaliação da relaxação dos compostos híbridos quando submetidos a 25% de deformação no modo compressão, em uma temperatura de 120°C por um período de ~130h (8.000 min.).

O composto híbrido NF + MWCNT apresentou os melhores resultados nesta propriedade. Possivelmente este resultado deve-se a sua maior área superficial e razão de aspecto⁶², permitindo uma maior interação com o polímero e formação de uma rede de carga, onde o polímero precisa de uma energia maior para relaxar^{133,135}.



Amostra	Relaxação após 8.000 min R _t , %
40NF	55,6
40NF_1,7%vol_GIOE30	53,9
40NF_1,7%vol_GIOE10	53,9
40NF_1,7%vol_NFG	61,4
40NF_1,7%vol_MWCNT	34,2

Figura 97. Percentual de relaxação sob tensão dos compostos híbridos avaliados em função do tempo (temperatura de 120°C a 25% de deformação)

5.10.9 Compostos com Reforço de NF e MWCNT

Considerando os bons resultados obtidos com os compostos de NF+MWCNT, composições com teores de NF de 40 e 60phr e MWCNT nos teores de 2,5; 5,0 e 10phr foram também avaliadas. Os resultados obtidos das propriedades viscoelásticas dos compostos não curados são apresentadas na Figura 98, onde é possível de se observar que para ambos compostos, a adição de teores crescentes de MWCNT resulta em um aumento no módulo elástico.

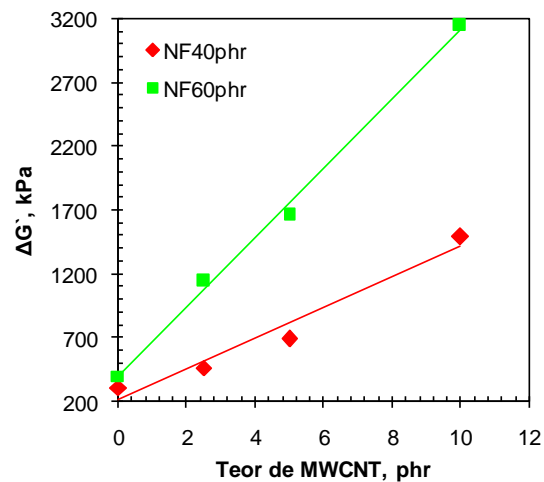
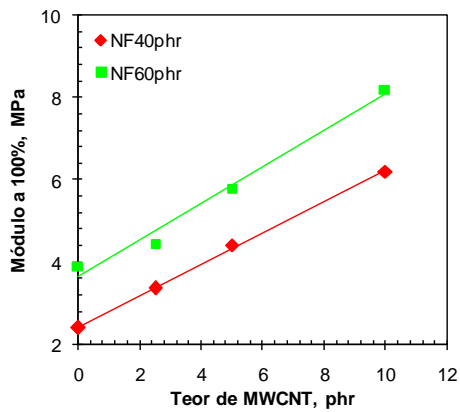


Figura 98. Variação do módulo elástico dinâmico ($G'_{máx} - G'_{mín}$) em função da deformação para os compostos de HNBR com reforço híbrido MWCNT e NF (frequência de 0,52Hz, temperatura de 100°C)

As propriedades mecânicas de dureza e resistência à tensão são apresentadas nas Figuras 99 e 100, onde é possível de se observar que ambos compostos apresentaram incremento no módulo elástico na medida em que teores crescentes de MWCNTs são adicionados (Figura 99a), sendo que, conforme esperado, os compostos com 60phr de NF+MWCNT apresentaram valores mais elevados que as amostras com 40phr de NF+MWCNT. Da mesma forma, observa-se um incremento na tensão de ruptura e diminuição no alongamento na ruptura para os compostos com maiores teores de NF e MWCNT (Figura 100).

Na avaliação dos resultados de dureza (Figura 99b), o composto com 40phr de NF + 10phr de MWCNT apresentou valores próximos ao composto com 60phr de NF + 10 phr de MWCNT, indicando que mesmo com teores mais baixos de carga valores elevados de dureza podem ser atingidos.

a)



b)

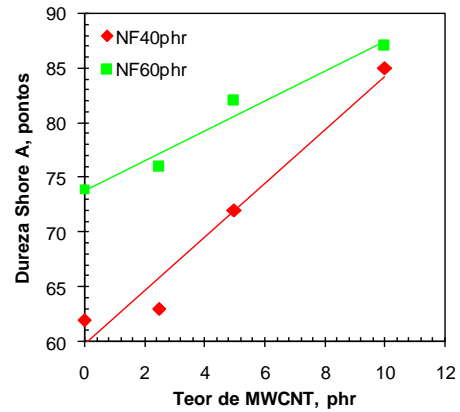
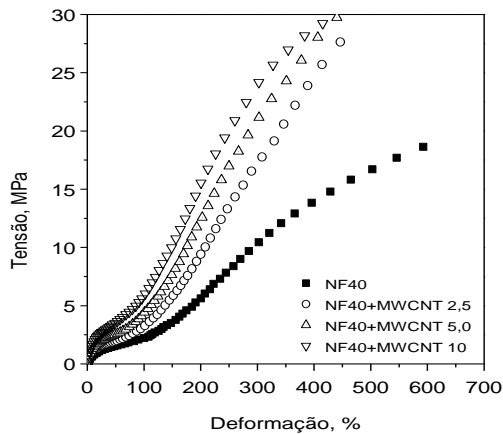


Figura 99. Variação do Módulo a 100% de deformação (a) e dureza Shore A (b) para os compostos de HNBR com reforço híbrido de NF e MWCNT em diferentes teores

a)



b)

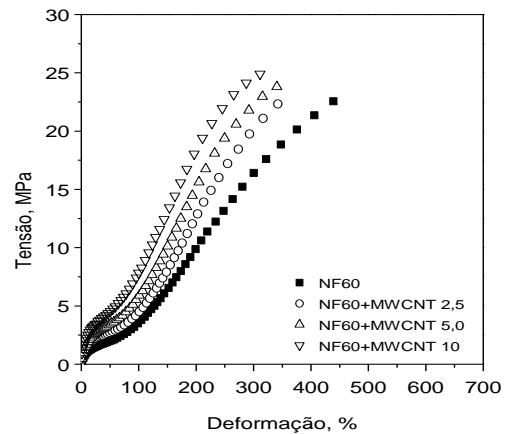


Figura 100. Curvas Tensão x Deformação para os compostos de HNBR com reforço híbrido de NF (a) e MWCNT (b) em diferentes teores

Os resultados indicam que a adição de teores superiores de MWCNT (mantendo-se os valores de NF em 40phr) resulta em compostos com menor interação carga-carga (menor variação do G' - Figura 98) e propriedades mecânicas similares aos compostos com teores superiores de NF (60phr para este estudo). Este comportamento é bastante positivo quando se buscam materiais que trabalhem em condições dinâmicas em que interações carga-carga prejudicam o desempenho da peça de borracha, com perda de energia e sobreaquecimento do material¹²⁵.

No entanto, a adição de MWCNTs restringe a deformação máxima do composto obtido, diminuindo o alongamento na ruptura.

Por fim, a Tabela 23 apresenta os valores de resistividade elétrica que indicam uma diminuição da resistividade elétrica com a adição de diferentes teores de MWCNT. Para os compostos com 60phr de NF os valores de resistividade elétrica ultrapassam o limite de detecção do equipamento, indicando uma resistividade elétrica ainda menor. Pode-se concluir que a adição de MWCNT resulta em uma propriedade adicional em um composto reforçado com NF.

Tabela 23. Resistividade elétrica dos compostos de HNBR com reforço híbrido de NF e MWCNT avaliados

Teor de negro de fumo	Teor de MWCNT	Resistividade Elétrica, Ohms
40	-	$3,6 \times 10^8$
40	2,5	$5,3 \times 10^7$
40	5,0	$1,9 \times 10^6$
40	10	$1,1 \times 10^6$
60	-	$5,91 \times 10^7$
60	2,5	$< 1,0 \times 10^6$
60	5,0	$< 1,0 \times 10^6$
60	10	$< 1,0 \times 10^6$

5.10.10 Considerações Finais desta Etapa

A cura de compostos de HNBR com reforço híbrido resultou em pouca alteração nos parâmetros de cura, com exceção para o sistema NF+MWCNT, que apresentou maior velocidade de cura, que pode ser justificada pela maior condutividade térmica deste composto.

Na avaliação das propriedades viscoelásticas dos compostos não curados, a adição de pequenos teores de MWCNT no composto de HNBR+NF resultou em um incremento significativo no módulo elástico. Este efeito foi menos pronunciado nos demais compostos com reforço híbrido, levando-se a concluir que além do efeito hidrodinâmico da adição das cargas, o incremento no módulo elástico do composto de HNBR+NF+MWCNT foi mais pronunciado em função de interações polímero-carga e carga-carga mais efetivas, assim como, de uma melhor dispersão. Estas interações também resultaram em propriedades físico mecânicas e de resistência à relaxação sob tensão superiores para estes composto.

Na relaxação sob tensão, os compostos com NF+MWCNTs apresentaram um melhor desempenho, mostrando-se mais eficientes para utilização em sistemas que demandem por resistência à deformação constante, como anéis de vedação elastoméricos.

No que se referem às propriedades elétricas, os grafites, nas frações de volume avaliadas, não resultaram em um aumento da condutividade elétrica (ou diminuição da resistividade elétrica). Já o sistema de reforço NF+MWCNT, em função da maior razão de aspecto do nanotubo, resultou em decaimento na resistividade elétrica, mesmo em baixas frações de volume de nanotubos (1,7% v/v).

Na análise mecânico-dinâmica dos compostos de HNBR com reforço híbrido curado, pode-se observar que quanto maior o reforço das cargas, menores valores de tangente delta foram obtidos. Este comportamento pode ser justificado por uma menor perda ou dissipação de energia no sistema polímero-carga para estes casos, resultando em um maior módulo de armazenamento em relação ao módulo de perda e, conseqüentemente, em um menor tangente δ .

Os perfis de degradação, obtidos nas curvas de TGA, não indicam influência da adição dos *flakes* e nanotubos na temperatura de degradação dos compostos de HNBR com reforço híbrido.

O coeficiente de atrito é alterado com a adição de *flakes* e nanotubo de forma distinta, os *flakes* diminuem esta propriedade, enquanto que os nanotubos resultaram em um incremento no coeficiente de atrito.

Por fim, os compostos com reforço híbrido de NF+MWCNT avaliados, indicam que a substituição parcial do NF por MWCNT pode ser um caminho bastante interessante para a obtenção de elastômeros de alto desempenho.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados alcançados pode-se concluir que é possível obter compostos elastoméricos de alto desempenho partindo-se da matriz de HNBR e cargas a base de carbono de diferentes morfologias. A natureza e a morfologia da carga têm grande influência sobre a dispersão da carga na matriz necessitando-se metodologias específicas para cada carga.

Na avaliação da influência do processo de incorporação dos flakes de grafite na matriz elastomérica, não se constatou incremento na relação ID/IG no espectro Raman com a pré-dispersão dos flakes de grafite em DOP ou em masterbatch. Um aumento na esfoliação dos flakes levaria a uma maior dispersão e interação destes com a matriz polimérica e, conseqüentemente, a um aumento no módulo elástico dinâmico. No entanto, não foi possível se observar este incremento nos módulos elásticos, tanto em baixas como em altas deformações. A morfologia das partículas dos flakes de grafite é difícil de ser alterada, mesmo quando diferentes forças e tipos de cisalhamento são aplicados. A pré-dispersão dos flakes em DOP levou a uma diminuição no módulo elástico dinâmico, o que pode ser um indicativo de que o processo resultou em uma diminuição na interação da carga com o polímero. Após diferentes testes, conclui-se que o método convencional de mistura, em massa, foi o mais adequado sendo também o mais próximo para uma aplicação industrial na obtenção dos compostos.

Do ponto de vista das propriedades físico-mecânicas, dentre os grafites avaliados, e para determinados teores de carga, o flake GIOE10, seguido do NFG, resultaram em compostos com maior resistência à ruptura e, maior resistência mecânica em baixas deformações (menores que 300%). Na avaliação da dureza Shore A, observou-se um proporcional incremento da dureza com o aumento no teor dos flakes.

Quanto aos compostos de HNBR/MWCNT foi possível observar que teores relativamente baixos desta carga conferiram um significativo incremento nas propriedades físico-mecânicas e elétricas, justificada por um limite de percolação atingido em uma fração volumétrica de ~2%. Comparando-se as cargas NF e MWCNT, para uma fração volumétrica de ~2%, constata-se que o módulo a 300% do composto de HNBR/NF aumentou em 120% enquanto para o composto HNBR/MWCNT aumentou de 940%. Nesta mesma composição nos compostos com flakes, este incremento atingiu valores ~220%, sempre em relação ao composto sem carga.

Na avaliação comparativa dos MWCNT com os flakes, os MWCNT apresentaram um desempenho muito superior em todas as propriedades avaliadas, não sendo possível afirmar que existem similaridades no desempenho destas cargas em borracha de HNBR.

A resistividade elétrica dos compostos de HNBR não foi alterada pela adição de flakes de grafite, NFGs e NF, nos teores aplicados neste trabalho, o que pode ser consequência de um baixo grau de dispersão das cargas na matriz e baixo teor de carga. Já, a resistividade elétrica dos compostos de HNBR/MWCNT apresentou um rápido decaimento para frações de volume de MWCNT maiores que 2,5%.

Nas análises de MET da amostra de HNBR com 5phr de MWNCT, foi possível identificar a formação de uma rede de carga de MWCNT, mesmo com uma dispersão parcial, ainda. Esta parcial dispersão, também pode ser observada nos compostos com grafite, porém não se observando a formação de uma rede de carga.

Nos compostos de HNBR com reforço híbrido (NF e nanotubo), novamente a adição de MWCNTs resultou em propriedades diferenciadas: melhores propriedades físico-mecânicas e de relaxação sob tensão, menor resistividade elétrica e propriedades mecânico-dinâmicas superiores, assim como, um comportamento diferenciado na determinação do coeficiente de atrito.

Neste estudo não foi possível, pelas metodologias aplicadas alcançar-se uma esfoliação e dispersão adequada dos flakes de grafite a um nível de imprimir um grau de reforço satisfatório à matriz de HNBR.

De forma oposta, foi possível, a partir de uma um processamento convencional incorporar os nanotubos e alcançar-se um grau de dispersão que aliado a sua grande razão de aspecto conferiu excelentes propriedades físico-mecânicas e de condutividade aos compostos. Fica evidente, a potencialidade destas cargas especiais na indústria da borracha, onde diferentes setores poderão se beneficiar com a introdução de novos aditivos, e com eles, obterem-se novas propriedades no produto final. No entanto, para explorar de forma ampla estas novas propriedades faz-se necessária uma exploração das diferentes possibilidades de esfoliação e dispersão destas novas cargas em matrizes poliméricas, assim como a definição dos teores e composições mais adequadas para se atingir um ótimo nas propriedades.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nanocomposites - A Global Strategic Business Report, Global Industry Analysts, Inc., São José, Estados Unidos, **2011**
2. Galimberti, M.; Cipolletti, V.; Nystim S.; Cioppa, S.; Peli, G.; Mauro, M.; Gaetano, G.; Agnelli, S.; Theonis, R.; Kumar, V. Recent Advances in Rubber Nanocomposites. *Rubber Chemistry and Technology*. **2014**, 87, 417-442
3. Biron, M. Most Innovative Additives: Plasticizers and Nanofillers Reach the Highest Ranks. *SpecialChem*, agosto/**2013**
4. Morgan, G. Challenges of Temperature Extremes for Elastomer Materials. *Conference for High Performance Polymer for Oil & Gas*, Edinburg, Scotland, **2014**
5. Ghassemieh, E. Enhancement of the Properties of EPDM/NBR Elastomers Using Nanoclay for Seal Application. *Polymer Composites*. **2009**, 10.1002, 1657
6. High Performance Elastomers & Polymers for Oil & Gas Applications, Conference Proceedings, Smithers RAPRA, Aberdeen, Reino Unido. **2012**
7. Mody, R.; Gerrard, D.; Goodson, J. Elastomers in the Oil Field. *Rubber Chemistry and Technology*. **2013**, 86, 449-469
8. Chandsekaran, C. *Rubber Seals for Fluid and Hydraulic Systems*. Elsevier: Burlington: Massachusetts. **2010**, 14
9. Warren, P. A Study of the Factors that Affect Extrusion Resistance of Elastomers. *Sealing Technology*. **2012**, 7-11
10. Slay, B.; Streich, S.; Webber, W. Extreme Oil Field Seal Applications. *HPE & Polymers for Oil & Gas Applications*, Aberdeen, Reino Unido, **2012**
11. Thomas, S.; Stephen, R. *Rubber Nanocomposites – Preparation, Properties and Applications*, Ed. John Wiley & Sons, **2010**
12. Donnet, J.-B. *Carbon Black*. Marcel Dekker: Nova Iorque, **1993**
13. Pierson, H. O. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. Properties, processing and applications*, Ed. Noyes, Estados Unidos, **1993**
14. Hu, H., Onyebueke, L. and Abatan, A. Characterizing and modeling mechanical properties of nanocomposites- review and evaluation. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. **2010**, 9(4): 275-319
15. Kumar, A. P.; Depan, D.; Tomer, N. S.; Singh, R. P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives. *Progress in Polymer Science*. **2009**, 34(6), 479-515

16. Herd, C. R.; McDonald, G. C.; Hess, W. M. Morphology of Carbon-Black Aggregates: Fractal Versus Euclidean Geometry. *Rubber Chemistry and Technology*. **1992**, 65(1), 107-129
17. Chen, G.; Weng, W.; Wu, D.; Wu, C. PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties. *European Polymer Journal*. **2003**, 39, 2329-2335
18. Wypych, G. *Handbook of Fillers*. Ed. ChemTec Publishing, Ontario, Canadá, **1999**
19. Chung, D. D. L. Review Graphite. *Journal of Materials Science*. **2002**, 37, 1475-1489
20. Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. Structure of Graphite Oxide Revised. *J. Physics Chemistry B*. **1998**, 102, 4477-4482
21. Wang, L.; Ning, N.; Zhang, L.; Lu, L.; Tian, M.; Chan, T. Filler Dispersion Evolution of Acrylonitrile-butadiene/graphite nanocomposites during processing. *Composites: Part A*. **2013**, 47, 135-142
22. Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R.E. Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *Journal of Composite Materials*. **2006**, 40(17), 1511-1575
23. Chen, G.-H., Wu D-J, Weng W-G, He B, Yan, W. Preparation of polystyrene-graphite conducting nanocomposites via intercalation polymerization. *Polym Int*. **2001**, 50, 980-985
24. Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, T. Mechanical Properties and Morphological Characterization of Exfoliated Graphite-Polypropylene Nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. **2007**, 38, 1675-1682
25. Mai, Y-W; Yu, Z-Z. *Polymer Nanocomposites*, Ed. CRC, Estados Unidos, **2006**
26. Pan, Y. X.; Yu, Z. Z.; Qu, Y., C.; Hu, H. New process of fabricating electrically conducting nylon 6/graphite nanocomposites via intercalation polymerization. *J. Polym Sci Part B: Polym Phys*. **2000**, 38, 1626
27. Wang, H.; Zhang, H.; Zhao, W.; Chen, G. Preparation of polymer/oriented graphite nanosheet composite by electric field-inducement. *Composites Science and Technology*. **2008**, 68, 238- 243
28. Yang, J.; Tian, M.; Jia, Q. X.; Shi, J. H.; Zhang, L. Q.; Lim, S. H.; Yu, Z. Z.; Mai, Y. W. Improved mechanical and functional properties of elastomer/graphite nanocomposites prepared by latex compounding. *Acta Materialia*, **2007**, 55, 6372- 6382
29. American Society for Testing and Materials - ASTM D1418-10a Standard Practice for Rubber and Rubber Latices-Nomenclature, v. 09.01
30. Dick, John S. *Rubber Tehcnology Compounding and Testing for Performance*. Ohio: Hanser, **2001**

31. Klingender, Robert. *Handbook of Specialty Elastomers*. CRC Press, Estados Unidos, **2008**
32. Keller; R. C. Peroxide Curing of Ethylene-Propylene Elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*. **1988**, 61, 238-254
33. Rodgers, B. *Rubber Compounding – Chemistry and Applications*. Ed. Marcelo Dekker, Nova Yorque, **2004**
34. Kraus, G. *Reinforcement of Elastomers*, John Wiley & Sons, Estados Unidos, **1965**
35. Hoffman, W. *Rubber Technology Handbook*, Ed. Hanser, Munique, **1996**
36. Payne, A. R.; Watson, W. F. Carbon Black Structure in Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*. **1963**, 36, 147-155
37. Leblanc, J. L. *Filled Polymers Science and Industrial Applications*. CRC Press, **2010**
38. Gibson, R. F. *Principles of composite material mechanics*, McGraw Hill, Singapura, **1994**
39. Griffith, A. A. The Phenomena of Rapture and Flaw in Solids. *Philos Trans Royal Society A*. **1920**, 221:163
40. Weibull, W. J. A Statistical Distribution Function of Wide Applicability. *Journal Applied Mechanics*. **1951**, 293
41. Nah, C.; Ryu, H.J.; Kim, W.D.; Choi, S. Barrier property of clay - acrylonitrile butadiene copolymer nanocomposite. *Polymers for Advanced Technologies*. **2002**, 13(9), 649–652
42. Sengupta, R., Chakraborty, S., Bandyopadhyay, S., Dasgupta, S., Mukhopadhyay, R., Auddy, K. and Deuri, A.S. A short review on rubber/clay nanocomposites with emphasis on mechanical properties. *Polymer Engineering*, **2007**
43. Nah, C.; Ryu, H.J.; Kim, W.D.; Choi, S. Barrier property of clay - acrylonitrile butadiene copolymer nanocomposite. *Polymers for Advanced Technologies*. **2002**, 13(9), 649–652
44. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C.D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science*. **2008**, 33(12), 1119–1198
45. Janowska, G.; Kucharska-Jastrzabek A.; Rybiński, P. Thermal stability, flammability and fire hazard of butadiene-acrylonitrile rubber nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2011**, 103(3), 1039-1046
46. Kim, J.; Oh, T.; Lee, D. Preparation and characteristics of nitrile rubber (NBR) nanocomposites based on organophilic layered clay. *Polymer International*. **2003**, 52(7), 1058-1063

47. Kim, J.; Oh, T.; Lee, D. Morphology and rheological properties of nanocomposites based on nitrile rubber and organophilic layered silicates. *Polymer International*. **2003**, 52(7), 1203 – 1208
48. Wu, Y.; Wang, Y.; Yu, D.; Zhang, L.; Yang, J. Rubber–pristine clay nanocomposites prepared by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension. *Composites Science and Technology*. **2005**, 65(7-8), 1195–1202
49. Kader, M. A.; Kim, K.; Lee, Y.-S.; Nah, C. Preparation and properties of nitrile rubber/montmorillonite nanocomposites via latex blending. *Journal of Material Science*. **2006**, 41(22), 7341–7352
50. Wu, Y.; Jia, Q.; Yu, D.; Zhang, L. Structure and Properties of nitrile rubber (NBR)–clay nanocomposites by co-coagulating NBR latex and clay aqueous suspension. *Journal of Applied Polymer Science*. **2003**, 89(14): 3855–3858
51. Yu, Y.; Gu, Z.; Song, G.; Li, P.; Li, H.; Liu, W. Structure and properties of organo-montmorillonite/nitrile butadiene rubber nanocomposites prepared from latex dispersions. *Applied Clay Science*, **2011**, 52(4), 381-385
52. Hwang, W.; Wei, K.; Wu, C. Preparation and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/silicate nanocomposites. *Polymer*. **2004**, 45(16), 5729–5734
53. Hwang, W.; Wei, K.; Wu, C. Mechanical, thermal, and barrier properties of NBR/organosilicate nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*. **2004**, 44(11), 2117–2124
54. Sadhu, S., Bhowmick, A. K. Preparation and properties of nanocomposites based on acrylonitrile–butadiene rubber, styrene–butadiene rubber, and polybutadiene rubber. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. **2004**, 42(9), 1573–1585
55. Sadhu, S.; Bhowmick, A. K. Morphology study of rubber based nanocomposites by transmission electron microscopy and atomic force microscopy. *Journal of Material Science*. **2005**, 40(7), 1633 – 1642
56. Sadhu, S.; Bhowmick, A. K. Unique rheological behavior of rubber based nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. **2005**, 43(14), 1854–1864
57. Guan, Y.; Zhang, L.; Lu, Y. Study on ablative properties and mechanisms of hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) composites containing different fillers. *Polymer Degradation and Stability*. **2011**, 96(5); 808-817
58. Yang, J.; Tian, M.; Jia, Q-X; Shi, J-H; Zhang, L-Q; Lim, S-H; Yu, Z-Z; Mai, Y-W. Improved Mechanical and Functional Properties of Elastomers/Graphite Nanocomposites

Prepared by Latex Compounding. *Acta Materialia*. **2007**, 55, 6372-6382

59. Wang, L. L.; Zhang, L. Q.; Tian, M. Mechanical and Tribological Properties of Acrylonitrile-butadiene Rubber Filled with Graphite and Carbon Black. *Materials and Design*. **2012**, 39, 450-457
60. Chen, G., H.; Wu, D., J.; Weng, W., G.; He, B.; Wu, C., L. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites. *Carbon*. **2003**, 41, 619
61. Cadambi, R. M.; Ghassemieh, E. Optimized Process for the Inclusion of Carbon Nanotubes in Elastomers with Improved Thermal and Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*. **2012**, 124, 4993–5001
62. Das, A.; Kasaliwal, G. R.; Jurg, R.; Boldt, R., Fischer, D.; Stöckelhuber, K. W.; Heinrich, G. Rubber Composites Based on Graphene Nanoplatelets, Expanded Graphite, Carbon Nanotubes and their Combination: A Comparative Study. *Composites Science and Technology*. **2012**, 72, 1961-1967
63. Zhang, W. D., Shen, L.; Phang, I.Y.; Liu, T. Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding, *Macromolecules*. 2004;37:256–9.
64. Wong, M.; Paramsothy, M., Xu, X. J.; Ren, Y.; Li, S.; Liao, K. Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface, *Polymer*. **2003**;44(25), 7757–6
65. Zhang, Z.; Zhang, J.; Chen, P.; Zhang, B.; He, J.; Hu, G. H. Enhanced interactions between multi-walled carbon nanotubes and polystyrene induced by melt mixing. *Carbon*. **2006**, 44, 692–8
66. Essam, J. W. Percolation Theory. *Rep. Prog. Phys.* **1980**, 43, 834
67. Cataldo, F. The Role of Fullerene-Like Structures in Carbon Black and Their Interaction with Dienic Rubber. *Fullerene Sci Technol*. **2000**; 8(1–2):105–12
68. Ginzburg VV, Gendelman OV, Manevitch LI. Simple “Kink” Model of Melt Intercalation in Polymer-Clay Nanocomposites. *Phys Rev Lett*. **2001**; 86(22), 5073–5
69. Pan, H.; Liu, L.; Guo, Z. X.; Dai, L.; Zhang, F.; Zhu, D. Carbon Nanotubols from Mechanochemical Reaction. *Nano Lett*. **2003**; 3(1):29–32
70. Lan, L.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Wang, S.; Zhang, Y. Reinforcement of styrene–butadiene–styrene tri-block copolymer by multi-walled carbon nanotubes via melt mixing. *Carbon*. **2007**, 45, 2621-2627
71. Stauffer, D.; Aharony, A. *Introduction to Percolation Theory*. 2nd ed.; Taylor & Francis: Filadélfia, USA, **2003**
72. Utracki, L. A. Clay-containing polymeric nanocompósitos. Rapra Technology Shawbury, Reino Unido. **2004**, v. 1

73. Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*. **2011**, 52, 5-25
74. Sengupta, R.; Bhattacharya, M.; Bandyopadhyay, S.; Bhowmick, A. K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, *Progress in Polymer Science*. **2011**, 36, 638-670
75. Youngs, I. J. A geometric percolation model for non-spherical excluded volumes. *J. Phys D*. **2003**, 36(6), 738–47
76. Celzard, A.; McRae, E.; Deleuze, C.; Dufort, M.; Furdin, G.; Mareche, JF. Critical concentration in percolating systems containing a high aspect-ratio filler. *Phys Rev B*. **1996**, 53(10), 6209–14
77. Natsuki T, Endo M, Takahashi T. Percolation study of orientated short-fiber composites by a continuum model. *Physica A*. **2005**, 352(2–4), 498–508
78. Introduction to Percolation Theory. 2nd Ed., Taylor & Francis, London, UK, ISBN 0 7484 0253 5, **1994**
79. Pinnavaia, T. J. and Beall, G. W. *Polymer-Clay Nanocomposites*, Wiley, Chichester, **2000**
80. Hess, W. M.; Swor, R. A.; Micek, E. J. The Influence of Carbon Black, Mixing, and Compounding Variables on Dispersion. *Rubber Chemistry and Technology*. **1984**, 57, 959
81. Nakajima, N.; An Approach to the Modeling of Mixing of Elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*. **1981**, 54, 266
82. Cotten, G. R. Mixing of Carbon Black with Rubber. II. Mechanism of Carbon Black Incorporation. *Rubber Chemistry and Technology*. **1985**, 58, 774
83. Shiga, S.; Furuta, M. Processability of EPR in an internal mixer (II) — Morphological changes of carbon black agglomerates during mixing. *Rubber Chemistry and Technology*. **1985**, 58, 1
84. Cotten, G. R. Mixing of Carbon Black with Rubber I. Measurement of Dispersion Rate by Changes in Mixing Torque. *Rubber Chemistry and Technology*. **1984**, 57, 118
85. Sodolski, H.; Szumilo, A.; Jachym, B. Influence of Pressure on the Electrical Conductivity of Polyester Polymer-Carbon Black Compositions. *Acta Physicis*. **1977**, A51, 217
86. Jachym, B.; Sodolski, H.; Slupkowski, T.; Zielinski, R. Electric conduction in the polyester resin-acetylene carbon black system. *Physics Status Solidi*. **1976**, A34, 657
87. Kost, J.; Narkis, M.; Foux, A. *Polymer Engineering Science*. Effects of axial stretching on the resistivity of carbon black filled silicone rubber. **1983**, 23, 567

88. Bokobza, L. Mechanical, electrical and spectroscopic investigations of carbon nanotubo-reinforced elastomers. *Vibrational Spectroscopy*. **2009**, 51, 52
89. American Society for Testing and Materials- ASTM D883 Plastics Nomenclature, Filadelfia, **2012**
90. Merkus, H. G. *Particle Size Measurements*. Springer: Noruega. **2009**, p. 259
91. Raman, C. V. A New Radiaton. *Indian J. Physics*. **1928**, 2, 387-398
92. Jorio, A.; Saito, R.; Dresselhaus, G. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Ed. Wiley, Alemanha, **2011**
93. Tuinstra, F.; Koenig, J.L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chemical Physics*. **1970**, 53, 1126
94. Tuinstra, F.; Koenig, J.L. Characterization of Graphite Fiber Surfaces with Raman Spectroscopy. *Journal of Composite Material*. **1970**, 4, 492-499
95. Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*. **2006**, 97, 187401
96. Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Cançado, L. G. Studying Disorder in Graphite Based System by Raman Spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2007**, 9, 1276-1291
97. Allen, M. J.; Tung, V. C.; Kaner, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 132-145
98. Cullity, C.R.; *Elements of X-Diffraction*, Addison-Wesley, Massachusetts, **1956**
99. Smith, F. *Industrial Applications of X-Ray Diffraction*, CRC: Basel, **2000**
100. Russ, J. C.; Frs. M. A.; Charles, K and J. *Fundamentals of Energy Dispersive X-ray Analysis*, Butterworth-Heinemann: Raleigh, **1984**
101. Gregg, S. J.; Sing, K., S., W. Adsorption, surface area and porosity, London, **1982**
102. Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G. Microscopia Eletrônica de Varredura, Aplicações e Preparação de Amostras. Centro de Microscopia Eletrônica e Micronálalise (CEMM) do IDEIA-PUCRS, Porto Alegre, **2007**
103. Okamoto, M.; In Rapra Review Reports – Report 163; Rapra Technology: Shropshire. **2003**, 14, 1
104. Kader, M. A.; Kim, K.; Lee, Y.-S.; Nah, C.; Preparation and properties of nitrile rubber/montmorillonite nanocomposites via latex blending. *J. Mater. Sci.* **2006**, 41, 7341
105. Ferreira, C. I. Nanocompósitos pp/grafite obtenção e propriedades. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2008**

106. Guerra, B. G.; Furado, C. R. G.; Coutinho, F. M. B. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. *Polímeros*. **2004**, 4(4)
107. Rocha, E. C. R. *Tecnologia de Transformação de Elastômeros*. 2ed., Centro Tecnológico de Polímeros, São Leopoldo, **2003**
108. Wang, P-y; Qian, H-l.; Yu, H-p.; Chen, J. Study on Kinetic of Natural Rubber Vulcanization by Using Vulcameter. *Journal of Applied Polymer Science*. **2003**, 88, 680
109. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D5289 - 07a Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Rotorless Cure Meters, 2007
110. Dick, J. S. Applications for the Rubber Process Analyzer. Paper nº37 apresentado na reunião da Rubber Divison, American Chemical Society, Nashville – Tennessee- EUA, novembro 3-6 de **1992**
111. Dick, J. S. Viscoelastic Characterization of Rubber with a New Dynamical Mechanical Tester. Paper apresentado na reunião da Rubber Divison, American Chemical Society, Akron – Ohio – EUA, 23 de abril de **1992**
112. Dick, J. S. Applications of the Rubber Process Analyzer in Predicting Processability and Cured Dynamic Properties of Rubber Compounds. Paper nº2 apresentado na reunião da Rubber Divison, American Chemical Society, Denver – Colorado – EUA, maio 18-21 de **1993**
113. Dick, J. S. Rubber Characterization by Applied Strain Variations using the Rubber Process Analyzer. Paper nº5 apresentado na reunião da Rubber Divison, American Chemical Society, Chicago – Illinois – EUA, abril 19-22 de **2004**
114. Carretero-González, J.; Retsos, H.; Verdejo, R.; Toki, S.; Hsiao, B. S.; Giannelis, E. P.; López-Manchado, M. A. Effect of nanoclay on natural rubber microstructure, *Macromolecules*. **2008**, 41, 6763
115. Kraus, G. Swelling of filler-reinforced vulcanizates. *Journal Appl. Polym. Sci.* **1963**, 7, 861-871
116. Mark, J. Experimental Determinations of Crosslink Densities. *Rubber Chemistry and Technology*. **1982**, 55, 762
117. Flory, P. J.; Rehner, J. Jr. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks. *The Journal of Chemical Physics*. **1943**, 11(11)
118. Sheehan, C. J.; Bisio, A. L. Polymer/Solvent Interaction Parameters. *Rubber Chemistry and Technology*. **1966**, 39, 149
119. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2240-05 Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, **2005**

120. Gent, A. N. Engineering with Rubber: How do Design Rubber Components. Ed. Hanser, Munique, 3a edição, **2012**
121. Guth, E. Theory of Filler Reinforcement. *Journal of Applied Physics*. **1945**, 16, 20 (1945)
122. ISO 37:2011(E) Rubber, vulcanized or thermoplastic – Determination of tensile stress-strain properties, **2011**
123. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D257-14. Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials, **2014**
124. Aminabhavi; T. M.; Cassidy, P. E.; Thompson, C. M. Electrical Resistivity of Carbon-Black-Loaded Rubbers, *Rubber Chemistry and Technology*. **1990**, 63, 451-471
125. Bokobza, L.; Rahmani, M.; Belin, C.; Bruneel, J.-L.; Bounia, N-E. Blends of Carbon Blacks and Multiwall Carbon Nanotubes as Reinforcing Fillers for Hydrocarbon Rubbers. *Journal of Polymer Science*. **2008**, 46, 1939
126. Das, N. C.; Chaki, T. K.; Khastgir, D. Effect of Processing Parameters, Applied Pressure and Temperature on the Electrical Resistivity of Rubber-Based Conductive Composites. *Carbon*. **2002**, 40, 807-816
127. Fernandez, D. R.; Marzocca, A. J. Analysis of Resistivity in a Rubber Compound. *Rubber Chemistry and Technology*. **1991**, 501
128. Robinson, J. G. Electrical Resistivity in Rubber Compounds. *Rubber Chemistry and Technology*. **1942**, 15, 128-141
129. McKeen, L. *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*; Elsevier: Burlington, **2010**, p. 25
130. ASTM D 1894-14 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 1894: Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting. West Conshohocken, **2014**
131. Xu, K.; Kocsis, K.; Schalrb, A. K. Friction and wear of HNBR with different fillers under dry rolling and sliding conditions. *Express Polymer Letters*. **2009**, 3(2); 126-136
132. Yang, J.; Tian, M.; Jia, Q-X.; Zhang, L-Q.; Li, X-L. Influence of Graphite Particle Size and Shape on the Properties of NBR. *Journal of Applied Polymer Science*. **2006**, 102, 4002-4015
133. Armah, J. C.; Birley, A. W.; Fernando, K. P.; Hepburn, C.; Tahirs, M. Stress Relaxation Measurements of Rubber in Compression. Equipment and Methodology. *Rubber Chemistry and Technology*, **1986**, 56(5), 765
134. ASTM D6147 - 97(2014) Standard Test Method for Vulcanized Rubber and

- Thermoplastic Elastomer—Determination of Force Decay (Stress Relaxation) in Compression
135. Green, M. S.; Tobolsky, A. V. A New Approach to the Theory of Relaxing Polymeric Media. *The Journal of Chemical Physics*. **1946**, 14(2), 80
 136. Drozdov, A. D.; Dorfmann, A. Finite Viscoelasticity of Particle Reinforced Elastomers: the Effect of Filler Content. *Macromol. Theory Simul.* **2002**, 11, 383
 137. Anderson, A.; Choi, S.; Jones, M.; Justice, Jeff. *New Improved-Processing HNBR*. Apresentado no Fall 174th Technical Meeting of the Rubber Division of the American Chemical Society, Inc. Louisville, KY. ISSN: 1547-1977. October 14-16, **2008**
 138. Lu, L.; Zhai, Y.; Zhang, Y.; Ong, C.; Guo, S. Reinforcement of hydrogenated carboxylated nitrile-butadiene rubber by multi-walled carbon nanotubes. *Applied Surface Science*. **2008**, 255, 2162
 139. Dannenberg, E. M. Bound Rubber and Carbon Black Reinforcement. *Rubber Chemistry and Technology*. **1986**, 59, 512-524
 140. Sui, G.; Zhong, M.; Yang, X.; Zhao, S. Processing and Material Characteristics of a Carbon-Nanotube-Reinforced Natural Rubber. *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, 292, 1020
 141. Funt, J. F. *Mixing of Rubber*. Smithers Rapra Technology Ltda, Shawbury - UK, **2009**
 142. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Sugihara, K., Spain, I.L., Goldberg, H.A. Graphite Fibers and Filaments. *Springer Series in Materials Science*. **1988**, v. 5, Berlin
 143. Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Ed. R. A. Meyers, p. 10815, **2000**
 144. Smith, B. Infrared Spectral Interpretation – A Systematic Approach. CRC Press, Washington, **1999**
 145. Bokobza, L. Elastomeric Composites Based on Nanospherical Particles and Carbon Nanotubes: A Comparative Study. *Rubber Chemistry and Technology*, **2013**, 86(3), 423–448
 146. Blackley, D. C. *Polymer Latices V.12: Types of Latices*. Springer: Glasgow, **1997**
 147. Rosen, S. L. *Fundamental Principles of Polymeric Materials*. 2nd ed., Editora Wiley-Interscience, Nova York, **1993**
 148. Guittonneau, F.; Abdelouas, A.; Grambow, B.; Huclier, S. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2010**, 17, 391
 149. http://www.ika.com/Dispersing_appl-5.html, acessado em 04/09/2013
 150. Hernande, E.; Goze, C.; Benier, P. Elastic Properties of C and B_xC_yN_z Composite Nanotubes. *Physical Reviews Letters*. **1998**, 80, 4502
 151. Dannenberg, E. M. The Effects of Surface Chemical Interactions on the Properties of Filler-Reinforced Rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*. **1975**, 48, 410-444

152. Wagner, M.P. Reinforcing Silicas and Silicates. *Rubber Chemistry and Technology*, **1976**, 49, 703
153. Voet A. Reinforcement Elastomers by Fillers: Review of Period 1967-1976. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, **1980**,15, 327
154. Edwards, D. C. Polymer-filler interactions in rubber reinforcement. *Journal of Materials Science*, **1990**, 25, 4175
155. Bokobza, L. Multiwall Carbon Nanotube Elastomeric Composites: A review. *Polymer*. **2007**, 48, 4907-4920
156. Skelhorn, D. In Particulate-filled polymer composites; Rotheron, R. N.(Edt.); Rapra Technology: Shrewsbury, **2003**, p 303
157. Bokobza, L. The reinforcement of elastomeric networks by fillers. *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, 289, 607
158. Halpin, J. C. Stiffness and Expansion Estimates for Oriented Short Fiber Composites. *Journal of Composite Materials*, **1969**, 3, 732–734
159. Halpin, J. C.; Kardos, J. L. The Halpin-Tsai equations: A review. *Polymer Engineering and Science*. **1976** , 16(5), 344–352
160. Yung, K. C.; Wang, J.; Yue, T. M. Modeling Young's Modulus of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites Using a Modified Halpin-Tsai Micromechanical Model. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **2006**, 25(8), 847
161. Omnés, B.; Thuillier, S.; Pilvin, P.; Grohens, Y.; Gillet, S. Effective Properties of Carbon Black Filled Natural Rubber: Experiments and Modeling. *Composites: Part A*, **2008**, 39, 1141
162. Flory, P. J.; Rehner, J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. *The Journal of Chemical Physics*, **1943**, 11, 521-526
163. Bhowmick, A. K.; Bhattacharya, M. Polymer–filler interaction in nanocomposites: New interface area function to investigate swelling behavior and Young 's modulus. *Polymer*, **2008**, 49, 4808-4818
164. Bueche, A. M. Interaction of polydimethylsiloxanes with swelling agents. *Journal Polymer Science*. **1955**, 15, 97-103
165. Lorenz, O; Parks, C. R. The crosslinking efficiency of some vulcanizing agents in natural rubber. *Journal Polymer Science*, **1961**, 50, 299-312
166. Chang, J. I.; Lin, C-C. A Study of Storage Tank Accidents. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **2006**, 19(1), 51-59

167. Li J., Sham L., Kim J. K., Marom G. Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, **2007**, 67, 296- 305
168. Das, A.; Kasaliwal, G. R.; Jurk, R., Boldt, R., Fischer, D.; Stöckelhuber, K. W. Rubber Composites based on graphene nanoplatelets, expanded graphite, carbon nanotubos and their combination: a comparative study. *Composites Science and Technology*. **2012**, 72, 1961
169. Rooj, S.; Das, A, Stöckelhuber, K. W., Reuter, U.; Heinrich, G. Highly exfoliated natural rubber/clay composites by ‘Propping-open Procedure’: the influence of fatty acid chain length on exfoliation. *Macromol Mater Eng*. **2011**, 297, 369–83
170. Das, A; Stöckelhuber, K. W.; Rooj, S., Wang, D. Y.; Heinrich, G. Synergistic effect of expanded nanoclay and carbon black on natural rubber compounds. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **2010**, 63, 296–302
171. XU, D.; KOCSIS-KARGER, J.; SCHLARB, A. K. Friction and wear of HNBR with different fillers under dry rolling and sliding conditions. *Express Polymer Letters*. **2009**, 126-136
172. Yasmin, A.; Daniel, I. M. Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites. *Polymer*, **2004**, 45, 8211-8219

Trabalhos Futuros

1. Realização de testes para avaliar a resistência à extrudabilidade dos compostos com reforço híbrido e que apresentaram altos valores de módulo;
2. Avaliar o desempenho dos compostos quando submetidos a altas pressões de gás carbônico;
3. Realizar simulações numéricas computacionais buscando prever o desempenho da geometria do anel nas condições de pressão e deformação que os compostos desenvolvidos serão utilizados;
4. Incorporar *flakes* e nanotubos modificados, para avaliar a influência da modificação química na dispersão e propriedades obtidas;
5. Realizar estudos com as nanocargas em outros elastômeros utilizados em aplicações especiais, como por exemplo, os fluorelastômeros.

Anexo I – Cálculos do Módulo de Young Utilizando Modelos Preditivos Micromecânicos

1. Determinação do fator de forma f considerando o Módulo de Young

Para a determinação do fator de forma f utiliza-se o modelo de Guth e Gold (Equação 1), que descreve a relação entre as estruturas de reforço alcançado por cargas anisotrópicas a base de carbono, que correlaciona o módulo elástico (ou módulo de Young) como uma consequência do efeito de um agente de enchimento.

$$\frac{E}{E_0} = 1 + 0,67f\phi + 1,62f^2\phi^2 \quad \text{Equação 1}$$

E_0 : módulo de Young do composto não reforçado;

E : módulos de Young do composto reforçado;

ϕ : fração do volume de material de enchimento;

f : fator de forma que permite a aplicação da equação para cargas não esféricas, particularmente quando as cargas estão estruturadas na forma de plateletes.

Como os dados de E_0 e E obtidos experimentalmente, e ϕ da composição de cada formulação, calcula-se o fator de forma f .

Como a equação de Guth e Gold é uma equação quadrática, dois termos serão obtidos, sendo considerando, para fins de cálculo, somente o termo positivo.

A Tabela 1 apresenta o cálculo de f para os compostos com MWCNTs.

Tabela 1. Cálculo do fator de forma f para os compostos de HNBR com MWCNT

Teor de carga, phr	0	1	2,5	5	10	15
Fração de volume da carga, ϕ	-	0,005	0,013	0,025	0,049	0,071
Módulo de Young experimental, MPa	1,7	2,0	3,2	3,9	7,5	15,0
R1	-	-110,6	-75,4	-44,2	-33,8	-33,4
R2 = f	-	29,5	42,8	27,7	25,4	27,6

2. Determinação do fator de forma f considerando o Módulo de Deformação a 100%

Para a obtenção do fator de forma f utilizando-se o módulo a 100% de deformação, a mesma metodologia da etapa anterior é utilizada, somente substituindo os valores do Módulo de Young experimental, pelo Módulo de deformação a 100%, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Cálculo do fator de forma f para os compostos de HNBR com MWCNT

Teor de carga, phr	0	1	2,5	5	10	15
Fração de volume da carga, ϕ	-	0,005	0,013	0,025	0,049	0,071
Módulo de tensão a deformação de 100%, MPa	0,6	1,2	2,2	3,63	7,3	13,3
R1	-	-290,6	-195,6	-129,0	-103,3	-72,8
R2 = f	-	209,6	163,0	112,5	94,8	67,1

3. Previsão do Módulo de Young pelo modelo de Halpin Tsai

Para a previsão do Módulo de Young, o modelo de Halpin e Tsai é utilizado. O modelo reduz os resultados para uma forma analítica simplificada e adaptável às cargas de reforço com diferentes geometrias (Equação 2).

$$E_c = E_m \left[\frac{1 + \eta_L \xi V_c}{1 - \eta_L V_c} \right] \quad \text{Equação 2}$$

E_c : módulo de Young do compósito;

E_m : módulo de Young do polímero puro, sem carga (obtido experimentalmente, ~1,7MPa);

V_c : fração de volume das cargas;

η_L : parâmetro calculado através da Equação 3

$$\eta = \frac{\frac{E_g}{E_m} - 1}{\frac{E_g}{E_m} + \xi} \quad \text{Equação 3}$$

E_g : módulo de Young da carga (~10⁶MPa para o MWCNT);

ξ : parâmetro de forma, calculado através da Equação 4

$$\xi = \frac{2}{3}f$$

Equação 4

f : fator de forma, calculado para cada composição e apresentado nas Tabelas 1 e 2

Calcula-se então o módulo de Young numérico do compósito resultante, utilizando os valores de f obtidos da equação de Guth e Gold considerando:

- módulo de Young (Tabela 3)
- módulo de deformação a 100% (Tabela 4).

Observa-se que para valores mais elevados de carga reforçante, como 15phr de MWCNT, uma melhor correlação é obtida quando se utiliza o valor de f obtido a partir do módulo a 100% de deformação. O módulo de Young apresenta pouca variação em baixas deformações, o que não ocorre para o módulo de deformação a 100%, que apresenta variação proporcional para os diferentes teores de carga de reforço MWCNT.

Tabela 3. Cálculo do Módulo de Young considerando os valores de f obtidos a partir do módulo de Young

Quantidades da carga, phr	0,0	1,0	2,5	5,0	10,0	15,0
Módulo de Young experimental, MPa	1,7	2,0	3,2	3,9	7,5	15,0
Módulo de Young calculado - E_c , MPa	-	1,9	2,2	2,7	3,7	4,6

Tabela 4. Cálculo do Módulo de Young considerando os valores de f obtidos a partir do módulo de deformação a 100%

Quantidades da carga, phr	0,0	1,0	2,5	5,0	10,0	15,0
Módulo de Young experimental, MPa	1,7	2,0	3,2	3,9	7,5	11,6
Módulo de Young calculado - E_c , MPa	-	3,6	5,4	6,8	10,3	10,9