

BORRACHAS HNBR REFORÇADAS COM *FLAKES* DE GRAFITE OXIDADO

Ítalo Ribeiro¹, Jordão Gheller Jr.^{2*}, Marly M. Jacobi¹

¹PGCIMAT – UFRGS – Brasil (jacobi@iq.ufrgs.br)

²PGCIMAT - UFRGS –RS e Instituto SENAI de Inovação Eng. de Polímeros – Brasil (jgipoa@yahoo.com.br)

Resumo – As propriedades morfológicas, reológicas e físico mecânicas de compostos de borracha nitrílica hidrogenada (HNBR) aditivados com *flakes* de grafite não tratado e tratado, assim como com negro de fumo, foram avaliadas. As morfologias das amostras de grafite foram avaliadas sendo possível avaliar diferenças na estrutura e dimensões entre o grafite tratado e não tratado. As propriedades reológicas de cura avaliadas indicam que a adição de grafite incrementa o torque máximo do material da mesma forma que o negro de fumo N550. Na avaliação da resistência mecânica dos compostos obtidos todas as amostras apresentaram propriedades superiores em comparação com a amostra sem a adição das cargas. Na avaliação das superfícies da fratura pode-se observar a fraca interação entre o *flake* de grafite não tratado e a borracha HNBR e, de forma oposta, nas amostra com o grafite tratado, pode-se observar uma boa interação entre a carga e o elastômero.

Palavras-chave: Borracha nitrílica hidrogenada, *flake* de grafite, grafite oxidado, borracha reforçada, reforço

Introdução

Negros de fumo com diversas estruturas já foram largamente testados e comprovados como materiais que resultam em um significativo incremento nas propriedades mecânicas e na resistência à abrasão dos elastômeros, sendo que este fenômeno deve-se essencialmente às características de reforço conferidas por estes materiais ao composto elastomérico [1].

Nas últimas décadas é dada cada vez mais atenção para o uso de lubrificantes sólidos, como argilas, nanotubos de carbono e grafites, na redução das propriedades de fricção dos polímeros [3] e a utilização de grafites como carga para incremento na resistência ao desgaste por abrasão de elastômeros atua de forma diferenciada, sendo um aditivo que diminui o coeficiente de atrito e conseqüentemente, atua no sentido de uma redução no desgaste abrasivo [2].

O grafite é um material anisotrópico multilamelar, considerado um bom condutor elétrico e térmico ao longo das suas camadas (devido às ligações metálicas no plano) e, de forma oposta, um pobre condutor entre as suas camadas [4].

Como para todas as cargas reforçantes adicionadas em materiais elastoméricos, de forma a se obter o ótimo de propriedades de compostos elastoméricos aditivados com *flakes* de grafite, tais como módulo elástico, resistência à ruptura, permeabilidade, etc., uma boa interação matriz polimérica e a carga faz-se necessária. Para o grafite, o método mais promissor para que ocorra esta interação é a sua oxidação superficial [4], obtendo-se então um grafite oxidado (GO), onde os carbonos do plano basal ficam altamente oxidados com grupos epóxi e hidroxílicos, enquanto que os átomos de carbono das bordas da lamelas apresentam grupos carbonílicos e carboxílicos [5]. A presença destes grupos reduz as forças interplanares e impõe um caráter mais hidrofílico nos grafites, o que resulta em um incremento na interação interfacial entre o polímero e o GO, com conseqüente melhora na dispersão e nas propriedades mecânicas finais do composto. No entanto, estes oxigênios ligados na superfície do grafite faz dele um material quase isolante elétrico, limitando seu uso como um material condutor [4].

Alguns estudos tem sido realizados envolvendo as propriedades dos polímeros com GO, obtidos via úmida (látex) [6] ou por extrusão [6-9], resultando em compostos com propriedades otimizadas, no entanto, não foram encontrados estudos obtendo-se compostos de HNBR em misturador fechado, um processo bastante comum de obtenção de compostos elastoméricos. Neste trabalho foram desenvolvidos compostos de HNBR reforçados com grafite e negro de fumo com os objetivos de: (i) obter compostos de HNBR aditivados com GO, (ii) comparar o efeito do *flake* de grafite e do GO com negro de fumo, usualmente utilizados na produção destes compostos, (iii) investigar a morfologia dos compostos de forma a se avaliar a dispersão e orientação na matriz polimérica.

Parte Experimental

Materiais

Para a realização das misturas foi utilizada a borracha nitrílica hidrogenada *HNBR Zetpol® 2010L*, com 36% de acrilonitrila (ACN), produzida pela *Zeon Chemicals*. Foram utilizados como aditivos 03 tipos de *flakes* de grafite fornecidos pela Nacional de Grafite: (1) Micrograf HC 11 e (2) HC 30 são *flakes* de grafite expandidos e oxidados (GO) e que se diferenciam entre si pelo seu tamanho médio de partícula, sendo o HC30 com maior tamanho de partícula e o HC11 com menor tamanho de partícula, e o (3) Grafpex 9560, um *flake* de grafite não tratado. O peróxido utilizado foi o 1,4-di (2-terc-butil isopropil) benzeno, Luperox 802G®, produzido pela *Arkema Inc*. O negro de fumo utilizado como carga de reforço foi o N550, produzido pela *AdityaBirla*.

Processamento

As composições apresentadas na Tab. 1 foram elaboradas em Reômetro de torque Haake PolyLab com misturador interno fechado de capacidade total de 69cm³, acoplado a um microcomputador com o software PolyLab Monitor. Para a realização das misturas foram utilizados um fator de enchimento de 75%, velocidade de rotação dos rotores de 120rpm

e temperatura inicial de 85°C. Todos os valores apresentados nas tabelas a seguir são descritos em *phr* (*parts per hundred of rubber*).

Tabela 1. Formulações de HNBR com diferentes cargas de reforço

Ingredientes	HNBR_branco	HNBR_HC30_5phr	HNBR_HC11_5phr	HNBR_Grafpex_5phr	HNBR_N550_5phr
HNBR	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Peróxido Luperox 802g	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Micrograf HC11 ^a	-	-	5,0	-	-
Micrograf HC30 ^a	-	5,0	-	-	-
Grafpex ^a	-	-	-	5,0	-
N550 ^b	-	-	-	-	5,0
Total	103,0	108,0	108,0	108,0	108,0

a) Fração de volume de 7,5%, b) fração de volume de 2,5%

Caracterização

As amostras do *flake* de grafite, GO e da superfície de fratura da HNBR reforçada com os mesmos foram observados através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) em Microscópio JEOL JSM 6060 do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CME/UFRGS), com prévia metalização com uma fina camada de ouro. As propriedades de cura foram determinadas conforme a norma ISO6502, em equipamento MDR (*Movement Die Rheometer*) da Alpha Technologies, modelo RPA2000, na temperatura de 180°C, frequência de oscilação de 1,7Hz e ângulo de deformação máxima (0,5°). Os seguintes parâmetros foram obtidos da curva reométrica: torque máximo (MH); torque mínimo (ML); tempo de *scorch* (t_{s1}) e tempo ótimo de cura (t_{90}).

As curvas tensão x deformação foram obtidas conforme a norma ISO37, corpo de prova tipo 2.

Resultados e Discussão

As Fig. 1 e 2 apresentam as fotomicrografias do *flake* de grafite não tratado (Grafpex) e do GO (HC30 e HC11) obtidas por MEV. Observa-se no *flake* não tratado diferentes camadas sobrepostas típicas de grafeno (Fig. 1) enquanto os tratados (GO) apresentam-se morfologicamente bem diferentes, com partículas de menor espessura e largura (Fig. 2).

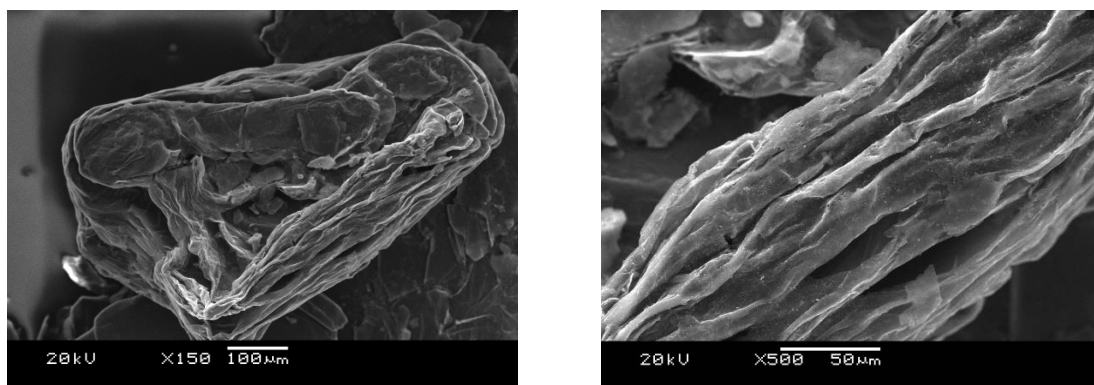


Figura 1. Imagem do *flake* de grafite não tratado, ampliações de 150 e 500X

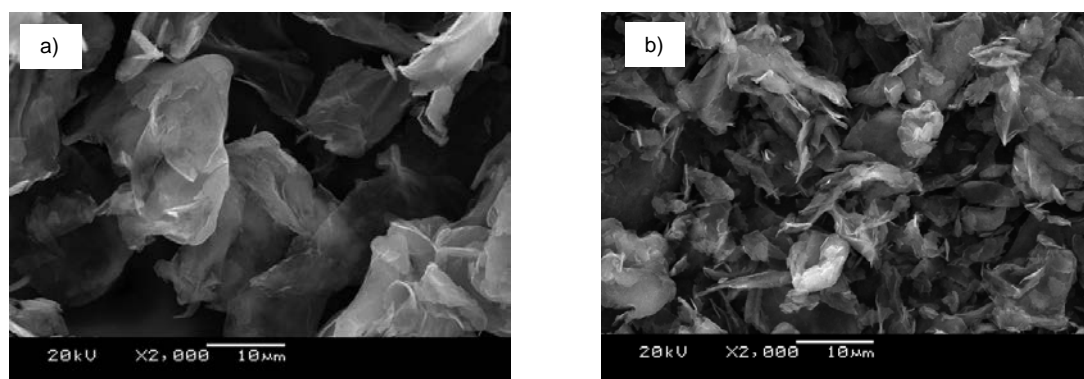
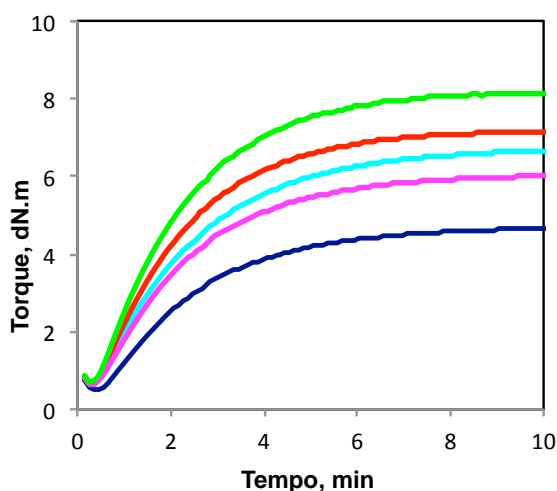


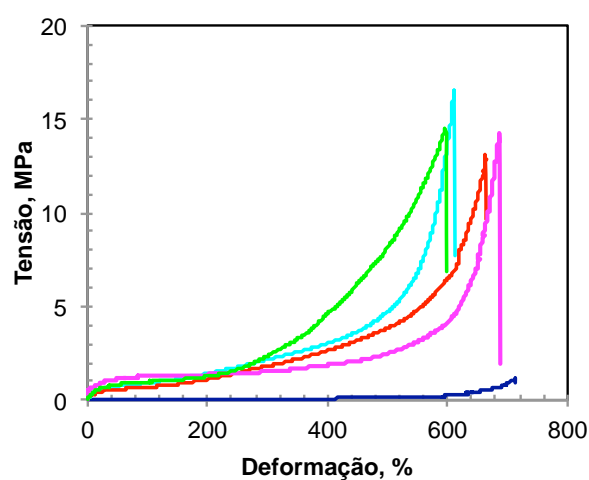
Figura 2. Micrografia do GO HC30 (a) e HC11 (b) com ampliações de 2.000X

Os parâmetros de reticulação foram determinados a partir das curvas de reometria. Os valores de torque máximo de mínimo, tempo para início da cura (t_{s1}) e para 90 % da cura (t_{90}) encontram-se na Tab. 2 e as respectivas curvas na Fig. 3. Observa-se um aumento significativo no torque máximo para as amostras com carga, com destaque para GO HC11, a qual apresenta menor tamanho de partícula, assim como para a amostra com o negro de fumo. Os tempos ótimos de cura (t_{90}) apresentaram pouca variação, com o menor tempo sendo observado para a amostra com negro de fumo.

As curvas tensão x deformação das amostras com GO, negro de fumo e a amostra sem carga (HNBR) encontram-se na Fig. 4. Observa-se que a carga exerce um efeito significativo sobre a resistência à tração, todas as amostras apresentando alto grau de deformação e com correlação similar a observada no torque máximo das curvas reológicas. Deve-se destacar que todas as amostras contêm apenas 5phr de carga e mesmo a amostra com o grafite não tratado apresentou bons resultados nesta propriedade.



— HNBR_branco
 — HNBR_HC30_5phr
 — HNBR_HC11_5phr
 — HNBR_Grafpex_5phr
 — HNBR_N550_5phr



— HNBR_Branco
 — HNBR HC30 5phr
 — HNBR HC11 5phr
 — HNBR_Grafpex_5phr
 — HNBR_N550_5phr

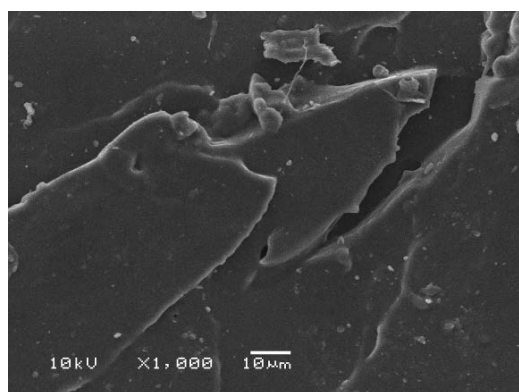
Figura 3. Curvas de reticulação das amostras avaliadas

Figura 4. Curvas Tensão x deformação das amostras avaliadas

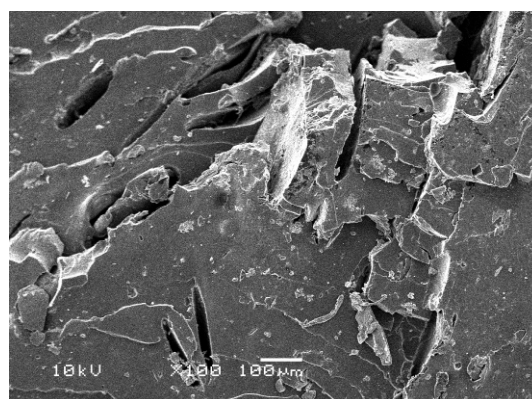
Tabela 2. Parâmetros de cura das amostras

Parâmetros	HNBR	HNBR_ HC11_5phr	HNBR_ HC30_5phr	HNBR_ _Grafpex_5phr	HNBR_ N550_5phr
Torque mínimo, dN.m	0,5	0,7	0,6	0,6	0,7
Torque máximo, dN.m	4,7	7,2	6,7	6,0	8,2
t_{s1} , min	1,2	0,8	0,8	0,9	0,7
t_{90} , min	5,4	4,8	5,4	5,2	4,5

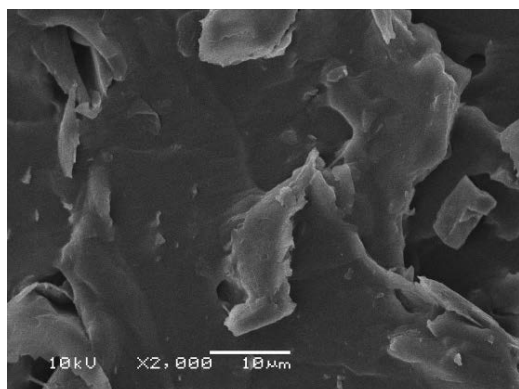
Com a finalidade de se avaliar a interação entre a matriz polimérica HNBR e a carga adicionada assim como, o grau de dispersão das cargas, as superfícies das fraturas oriundas da ruptura das amostras no ensaio de tração foram analisadas por MEV (Fig. 5). A amostra da Fig. 5a, constitui o branco, ou seja, HNBR pura. Apenas os planos de ruptura da matriz são detectados. A Fig. 5b refere-se ao composto HNBR/flake não tratado. Superfícies com espaços vazios e bordas bem distintas são detectados, típicas de remoção de partículas com fraca adesão com a matriz. A Fig. 5c e 5d referem-se aos grafites tratados (GO). As suas superfícies de fratura não apresentam vazios correspondentes a partículas de carga removidas por tensão. Constata-se, também diferença nos tamanhos das partículas com o HC11 apresentando partículas menores e com uma superfície mais homogênea e orientada. Esta morfologia deve ser responsável pelas melhores propriedades mecânicas destas amostras.



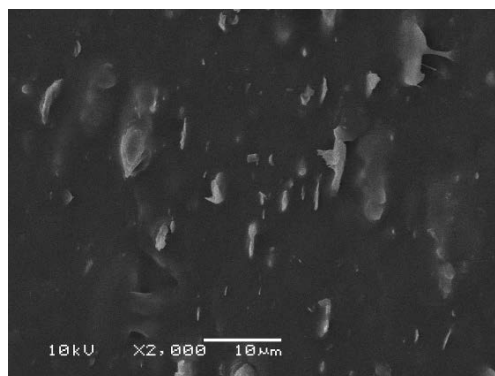
a) HNBR_Branco



b) HNBR_Flake não tratado



c) HNBR_HC30_5phr



d) HNBR_HC11_5phr

Figura 5. Micrografia das amostras de HNBR submetidas à fratura com e sem a adição de *flakes* de grafite e GO

Conclusões

Foi possível de se obter compostos de HNBR aditivados com GO e *flakes de grafite*, sendo que a amostra com o GO de menor tamanho de partícula apresentou propriedades similares a amostra com negro de fumo, carga usualmente utilizada na produção destes compostos, assim como, na análise da morfologia, foi possível se observar uma boa interação entre a amostra de GO HC11 e a matriz polimérica. A partir destes resultados e conclusões, novos estudos serão conduzidos para avaliar as propriedades elétricas e de permeabilidade destes compostos.

Referências

1. WHITE, J. R.; De S. K. Rubber Technologist's Handbook. RAPRA Technology Ltda, Reino Unido, 2001
2. XUE, J.; WU, W.; JACOBS, O.; SCHADEL, B. *Tribological Behavior of UHMWPE/HDPE Blends Reinforced with Multi-wall Carbon Nanotubes*. Polymer Testing, v. 25, p. 221-229, 2006
3. BURRIS, D. L.; BOESEL, B. ; BOURNE, G. R.; SAWYER, W. G. *Polymeric Nanocomposites for Tribological Applications*. Macromolecular Materials Eng., v. 292, p. 387-402, 2007
4. CHUNG, D. D. L. *Review Graphite*, Composite Materials Research Laboratory, State University of New York at Buffalo, Journal of Materials Science, 37, p. 1475-1489, 2002
5. CAI, W.; PINER, R. D.; STADERMAN, S. P.; SHAIBAT, M. A.; ISHII, Y.; YANG, D.; VELAMAKANNI, A. SCIENCE, v. 321, p. 1815, 2008
6. YASMIN, A.; LUO, J-J.; DANIEL, I. M. *Processing of expanded grafite reinforced polymer nanocomposites*. Composites Science and Technology. V. 66, p. 1182-1189, 2006
7. 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, v. 39, p. 450-457, 2012
8. FERREIRA, C. I; BOF, R. V.; MAULER, R. S. Morphological, viscoelastic and mechanical characterization of polypropylene/exfoliated grafitenanocomposites. Polímeros Ciência e Tecnologia, V. 6, p.2013
9. DEBELAK, B.; LAFDI, K. *Use os exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properites*. Carbon, v. 45, p. 1727-1734, 2007
10. POTTS, J. R.; DREYER, D. R.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. *Graphene-basde polymer nanocomposites*. Polymer, v. 42, p. 5-25, 2011