

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



Incorporação de Nanotubos e Nanofibras de carbono como carga em borracha fluorada

Felipe Gustavo Ornaghi

Tese de Doutorado
Porto Alegre, Abril de 2018

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

Felipe Gustavo Ornaghi

Tese realizada sob a orientação da Professora Doutora Marly Antônia 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, Abril de 2018

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e também aos professores que contribuíram para a minha formação acadêmica.

Ao Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros, em especial ao Jordão Gheller Júnior, pelo apoio, parceria e colaboração conosco.

A CAPES e CNPq pela bolsa de doutorado concedida.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – IFRS – Campus Caxias do Sul pela realização das análises mecânicas, em especial ao Rudinei Fiorio.

A Universidade de Caxias do Sul pela realização das análises de MEV-FEG, em especial a Otávio Bianchi, Israel Krindges e César Henrique Wanke.

Ao Deutsches Institut für Kautschuktechnologie, DIK, de Hannover, Alemanha, e a Universidade do Vale do Rio dos Sinos, em especial a Tatiana Louise Avila de Campos Rocha, pelas medidas de condutividade elétrica.

As empresas Parabor, Nanocyl e 3M Brasil pelo fornecimento de materiais.

Ao LAMAT e equipe pelas análises térmicas, em especial ao Júlio Vaghetti.

A professora Dra. Marly Antônia Maldaner Jacobi, por me aceitar como seu aluno e por ser uma orientadora no grau máximo de seu significado.

Aos colegas de laboratório Ana Carolina dos Santos, Camili Rapacki pela ajuda e realizações de análises acerca do trabalho, Laura Seben Campana, Guilherme Pinheiro da Silva, Beatris Lisboa Mello e Márcia Karpinski Bottene pela ajuda e também pelo ótimo ambiente de trabalho.

Ao Prof. Dr. Robert Schuster, pela valorosa contribuição com sugestões.

A todos os amigos, colegas e familiares que diretamente ou indiretamente ajudaram neste trabalho, em especial a André Luís dos Santos da Silva, Johnny de Nardi Martins, Cesar Henrique Wanke, Otávio Bianchi, Samuel Brando Susin, Heitor Luiz Ornaghi Júnior (pela ajuda nas discussões científicas), Júlio César Ornaghi, Juliano Augusto Ornaghi, Heitor Luiz Ornaghi, Maria Cristina Prezzi Ornaghi e Eunice Neves de Assis. Se faltar alguém peço perdão, mas são tantas pessoas nestes quatro anos que fica difícil lembrar-se de todos.

Sumário

Resumo.....	VI
Abstract.....	VII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 FLUORELASTÔMEROS	6
2.2 MONÔMEROS	8
2.3 RETICULAÇÃO DAS BORRACHAS FKM.....	10
2.4 FORMULAÇÃO USUAL EM BORRACHA FLUORADA.....	12
2.5 REFORÇO ELASTOMÉRICO.....	12
2.5.1 Reforço Hidrodinâmico e Efeito Payne	13
2.5.2 Interação Polímero carga, <i>bound rubber</i>	14
2.6 NEGRO DE FUMO.....	15
2.7 NANOTUBOS DE CARBONO.....	16
2.8 NANOFIBRAS DE CARBONO.....	18
2.9 COMPÓSITOS FKM/MWCNT.....	20
2.10 ELASTÔMEROS/CNF.....	22
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	23
3.1 MATERIAIS	23
3.2 MÉTODOS.....	24
3.2.1 Preparação das amostras	24
3.2.2 Determinação das propriedades de cura, curva reométrica	26
3.2.3 Propriedades Viscoelásticas por Ensaio Dinâmico Mecânico	27
3.2.4 Inchamento em Metil-etil-cetona, óleo e gasolina.....	27
3.2.5 Resistência à tração.....	29
3.2.6 Deformação permanente à Compressão.....	30
3.2.7 Dureza Shore A.....	31
3.2.8 Análise Termo-Dinâmico Mecânica	31
3.2.9 Análise Termogravimétrica	31
3.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG).....	31
3.2.11 Resistividade Elétrica.....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	34

4.1	PROCESSAMENTO FKM/MWCNT.....	34
4.2	CARACTERÍSTICAS DE CURA DOS COMPÓSITOS FKM/MWCNT.....	36
4.3	PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS COMPÓSITOS FKM/MWCNT.....	39
4.4	MORFOLOGIA DOS COMPÓSITOS FKM/MWCNT.....	43
4.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS FKM/MWCNT	49
4.6	MODELAGEM MICROMECAÂNICA DO MÓDULO DE DEFORMAÇÃO (MÓDULO DE YOUNG) DOS COMPÓSITOS FKM/MWCNT	53
4.7	PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DOS COMPÓSITOS FKM/MWCNT	60
4.8	COMPORTAMENTO FRENTE MEDIDAS DE INCHAMENTO DOS COMPÓSITOS FKM/MWCNT	65
4.9	PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS COMPÓSITOS FKM/MWCNT	69
4.10	PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS FKM/MWCNT	73
4.11	PROCESSAMENTO DE FKM/NANOFIBRAS DE CARBONO (FKM/CNF)	75
4.12	CARACTERÍSTICAS DE CURA DOS COMPÓSITOS FKM/CNF	77
4.13	PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS COMPÓSITOS FKM/CNF.....	79
4.14	MORFOLOGIA DOS COMPÓSITOS FKM/CNF	80
4.15	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS FKM/CNF	85
4.16	PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DOS COMPÓSITOS FKM/CNF.....	89
4.17	COMPORTAMENTO FRENTE MEDIDAS DE INCHAMENTO DOS COMPÓSITOS FKM/CNF.....	93
4.18	PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS COMPÓSITOS FKM/CNF	95
4.19	PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS FKM/CNF.....	98
5	CONCLUSÕES.....	100

RESUMO

A otimização das propriedades faz-se essencial para os campos de pesquisa acadêmica e industrial. Neste estudo, compósitos de borracha fluorada foram obtidos a partir de nanotubos de carbono (MWCNT) e nanofibras de carbono (CNF) como carga de reforço, em diferentes teores, como carga isolada ou adicionados à carga convencional de uma formulação padrão industrial de 30 phr de negro de fumo. O efeito do processamento sobre a dispersão da carga foi avaliado preparando-se compósitos com a carga de reforço sendo incorporada em uma etapa, no misturador interno e com pós processamento, em misturador aberto de rolos. Todas as composições elastoméricas foram caracterizadas antes de sua vulcanização a partir das curvas reométricas e do seu comportamento viscoelástico, módulo de cisalhamento G' , e após a vulcanização, quanto a sua resistência mecânica (tensão-deformação), propriedades dinâmico- mecânicas, dureza, deformação permanente à compressão, comportamento frente à solventes (inchamento), estabilidade térmica e condutividade elétrica. A dispersão das cargas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, MEV-FEG. No caso dos nanotubos observa-se um efeito significativo do co-processamento, atingido-se altos graus de dispersão comprovada pela condutividade elétrica alcançada a partir de 0,5 phr desta carga. O mesmo não foi observado para as nanofibras. O efeito sinérgico em amostras híbridas (negro de fumo/nanotubos de carbono ou negro de fumo/nanofibras de carbono), principalmente quando processados em duas etapas, pode ser constatado em praticamente todas as propriedades avaliadas, efeito atribuído a uma melhor dispersão da carga, como consequência de maiores forças de cisalhamento. Os resultados indicam que os nanotubos e as nanofibras de carbono apresentam um grande potencial para serem aplicadas como cargas de reforço em borracha fluorada, resultando em materiais que apresentam condutividade elétrica já a partir de baixas concentrações destas cargas.

Abstract

The optimization of properties becomes essential for the fields of academic and industrial research. In this study, fluorinated rubber composites were obtained from carbon nanotubes (MWCNT) and carbon nanofibers (CNF) as reinforcing filler, at different contents, as isolated filler or added to the conventional filler of a 30 phr industrial standard carbon black formulation. The effect of the processing on the filler was evaluated by preparing composites with the reinforcing filler being incorporated in one step in the internal mixer and with post-processing in the open roller mixer. All the elastomeric compositions were characterized before their vulcanization from the rheometric curves and their viscoelastic behavior, shear modulus G' , and after curing, their mechanical strength (strain-deformation), dynamic-mechanical properties, hardness, constant compression deformation, solvent behavior (swelling), thermal stability and electrical conductivity. The dispersion of the fillers was evaluated by field emission scanning electron microscopy (FESEM). For carbon nanotubes, a significant effect of the co-processing is observed, reaching high degrees of dispersion proved by the electrical conductivity reached from 0.5 phr of this filler. The same was not observed for nanofibers. The synergistic effect in hybrid samples (carbon Black/carbon nanotubes or carbon Black/carbon nanofibers), especially when processed in two steps, can be verified in practically all evaluated properties, an effect attributed to a better dispersion of the filler, as a consequence of higher shear forces. The results indicate that carbon nanotubes and carbon nanofibers have great potential to be applied as reinforcing fillers in fluorinated rubber, resulting in materials that have electrical conductivity already from low concentrations.

1 INTRODUÇÃO

A longa vida útil de elastômeros é importante e muito desejável em diferentes segmentos, com destaque em aplicações automotivas, em refinarias de petróleo, em usinas nucleares, entre outros. Para estas aplicações utilizam-se borrachas especiais, conhecidas como borrachas de alto desempenho, que pela natureza dos seus monômeros, apresentam maior resistência à temperatura, a óleos, lubrificantes e são menos permeáveis a gases.

A busca continua por materiais de maior desempenho deve-se ao surgimento de novos campos de aplicações, como vedações em tubos e tubulações de gases e petróleo e na indústria automobilística, com a redução de espaços disponíveis (compactação dos espaços) e ambientes internos mais quentes. Em toda formulação de borracha destinada à produção de uma peça técnica, necessita-se de cargas de reforço, sem as quais não é possível atingir as propriedades como resistência à deformação estática e dinâmica, dureza, resistência ao rasgo, entre outros.

Atualmente, o aumento da exploração e produção de petróleo em poços muito mais profundos é um dos métodos mais eficazes para aliviar a crise energética global até o desenvolvimento de uma energia alternativa. Explorar essas áreas mais profundas exigirá novos e robustos materiais para a confecção de anéis de vedação. O fato dos desenvolvimentos e extrações petroquímicas *offshore* estarem alcançando ambientes cada vez mais profundos resulta em uma demanda cada vez maior por elastômeros resistentes nestas condições supercríticas. Inicialmente, os materiais eram desenvolvidos para trabalhar em temperaturas de até 150°C e pressões de 15.000 psi. Na última década, estão sendo exigidos materiais que suportem temperaturas acima de 250°C e pressões de 25.000 psi¹. A demanda por recursos de petróleo tornou-se um dos principais fatores que ameaçam a estabilidade da economia global. Os anéis de vedação de borrachas (*o-rings*) são componentes importantes na exploração e produção de óleo em poços mais profundos, que atingem reservatórios de alta temperatura e pressão. Um excelente material para fabricação de *o-ring* tem que apresentar não apenas dureza e resistência suficientes, mas também uma flexibilidade adequada, bem como uma excelente estabilidade estrutural sob temperaturas e pressões elevadas.

No Brasil, a maioria dos produtos de borracha utilizados nestas aplicações são importados e o desenvolvimento de indústrias nacional de especificar e desenvolver estes materiais abre possibilidades para a nacionalização destes produtos. No caso de elastômeros, sua alongação pode atingir 1000%, em contrapartida, apresentam baixa resistência a tensão,

condutividade térmica e elétrica quando comparada a outros materiais de engenharia, o que pode tornar-se uma desvantagem a determinadas aplicações. Com o uso das cargas de reforço, e mais atualmente com as chamadas nanocargas, muitas destas limitações podem ser superadas.

Neste contexto, estão sendo formuladas e estudadas composições elastoméricas com cargas alternativas (argilas, *flakes* de carbono, nanotubos de carbono) como carga única ou como aditivo às cargas tradicionais (negro de fumo e sílica), gerando os chamados compósitos híbridos. Espera-se, desta forma, alcançar e melhorar as propriedades como permeabilidade a gases, resistência a pressões e decompressões rápidas e alcançar condutividade elétrica^{2, 3}. Neste conjunto, precisa-se de materiais elastoméricos que resistam em situações muito adversas e pouco usuais. O desafio é, com as matérias-primas existentes, borrachas e cargas, otimizar ao máximo as propriedades de peças técnicas. Para resolver isto, nanotubos e nanofibras de carbono são ideais, devidos as suas propriedades de destaque, com ênfase principalmente nas propriedades químicas, elétricas e mecânicas.

O desafio consiste no uso destas nanocargas à base carbono, por causa da grande dificuldade de dispersar homogeneamente dada à carência de forte energia de ligação entre a carga e a matriz elastomérica⁴, na morfologia destas nanocargas, na carência de processos aplicáveis em larga escala, etc. No caso dos nanotubos de carbono, uma questão chave para a fabricação é o processo de desemaranhamento para se atingir uma distribuição e dispersão homogênea na matriz polimérica, visto que os nanotubos de carbono não estão disponíveis como tubos individuais, mas como feixes emaranhados.

Neste trabalho, compósitos foram preparados utilizando nanocargas (nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) e nanofibras de carbono (CNFs)) como única carga de reforço ou em combinação com o negro de fumo, a fim de investigar comparativamente a capacidade destas nanocargas formarem redes de carga na ausência e na presença de uma carga como o negro de fumo. Na literatura, diferentes métodos foram descritos para melhorar a dispersão ou a adesão entre as nanocargas e a matriz polimérica. No entanto, a melhoria das propriedades em geral não é tão significativa quanto o esperado ou é alcançado apenas ao utilizar altos teores de cargas^{4,5}.

Na literatura, são encontrados alguns trabalhos de borracha FKM com nanotubos de carbono⁴⁻⁹, porém a literatura não apresenta investigação com o sistema de cura bisfenol AF e produzidos em câmara de mistura fechada para a incorporação dos nanotubos de carbono. A literatura cita os sistemas reticulados à base de peróxido e processados por misturador aberto.

No que se refere à composição de nanofibras de carbono e FKM, nenhuma referência foi encontrada. Optou-se por uma amostra comercial já aditivada com o agente de cura bisfenol AF em função deste agente de cura resultar em compósitos com baixa deformação permanente a compressão (*compression set*), alta estabilidade térmica, eficiência na cura e boa processabilidade em comparação aos sistemas de cura por diamina ou peróxido¹⁰. O processo mais usual aplicado para a obtenção de compósitos elastoméricos baseia-se na intercalação e dispersão via solução ou via látex, o que não é produtivo na indústria de elastômeros, que normalmente opera em grandes escalas, necessitando adaptação de infraestrutura, no caso de solventes envolve aspectos ambientais, aliado ao fato de que a grande maioria dos elastômeros serem fornecidos na forma sólida, não em látex.

O objetivo do trabalho foi avaliar a possibilidade de se obter compósitos elastoméricos com nanocargas a partir de processos simples e práticos, facilmente aplicáveis na indústria de transformação da borracha, ou seja, através de equipamentos como misturadores fechados e abertos, aplicados isoladamente ou em combinação com uma carga tradicional na indústria da borracha, o negro de fumo. Estes procedimentos seriam facilmente incorporados na produção em larga escala, pois são bastante comuns nas plantas industriais. Com este propósito, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e nanofibras de carbono (CNF) foram incorporados na borracha FKM, apenas em misturador fechado ou também com uma etapa a mais de processamento, utilizando o misturador de rolos aberto, isto após a primeira etapa. Assim, espera-se que, com uma etapa a mais de processamento, sob o processo de fechamento dos rolos, uma forte força de cisalhamento juntamente com a alta elasticidade da borracha causem melhor dispersão dos nanotubos e orientação aleatória dessas cargas nas cadeias do elastômero. As cargas de várias morfologias, incluindo partículas esféricas, como negro de fumo, nanotubos de carbono de multi-parede e nanofibras de carbono foram adotadas como material de reforço.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os processos de manufatura, potencialmente aplicáveis em escala industrial, são constantemente estudados e otimizados na busca por materiais com maior e melhor desempenho. Contudo, o estudo da vida útil de componentes elastoméricos em áreas críticas como dutos e tubulações ainda é deficiente. Segundo o relatório de pesquisa elaborado pelo *Material Engineering Rubber Laboratory (MERL)*, as principais causas de falhas em artefatos de borracha utilizados na indústria petroquímica seriam por ordem de frequência, fratura rápida ou rasgo, degradação química ou envelhecimento, inchamento, relaxação por tensão (*stress relaxation*), fadiga e propagação da falha^{1,11}.

Dutos e bombas submarinas com componentes de borracha (anéis de vedação e mangueiras) utilizados para transporte de óleo cru, gás, etc, utilizam o fluorelastômero, o perfluorelastômero (FFKM) ou o copolímero de acrilonitrila butadieno hidrogenado (HNBR) como matriz elastomérica. Embora a maior parte do material utilizado nestas estruturas seja metálica, a quantidade de elastômeros utilizados também é significativa, além de que seu papel nestes sistemas complexos é crítico, revelando-se necessário o adequado conhecimento de sua performance e variáveis envolvidas na sua aplicação. O sucesso na utilização de componentes de borracha nestes casos depende de diferentes fatores, tais como modos de deformação e ambiente. Estes fatores variam amplamente dependendo da aplicação, ou mesmo dentro de uma mesma aplicação¹².

Em uma aplicação petroquímica *offshore*, particularmente em ambientes subaquáticos, a seleção adequada dos elastômeros a serem utilizados resulta em uma significativa influência na segurança e integridade de toda a estrutura¹². 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 metálicas¹³. Neste sentido, obter compósitos 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. Para partículas como o negro de fumo, a dispersão e o tempo de mistura afetam a condutividade elétrica, e para nanocargas como os nanotubos de carbono, que são difíceis de dispersar, a condutividade é observada principalmente pelo aumento do tempo de mistura e também teor de carga, conforme visto pela Figura 1¹⁴.

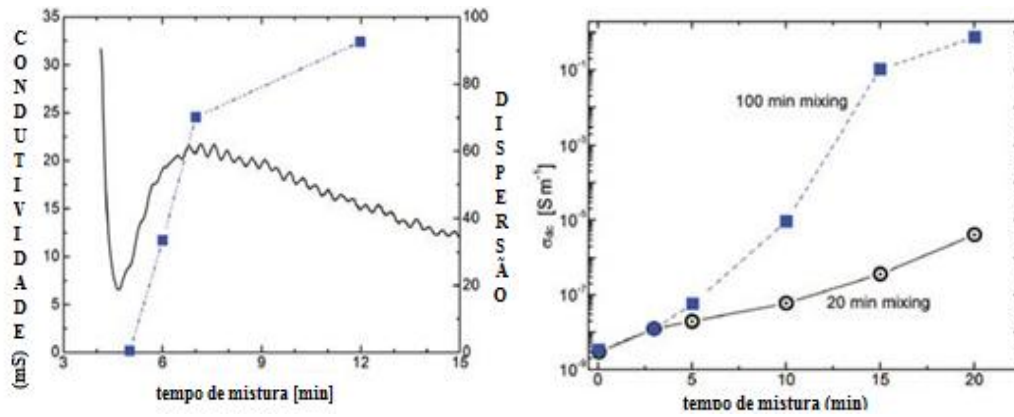


Figura 1. Condutividade elétrica de a) SBR e negro de fumo N220 – 50 phr, e b) SBR e MWCNTs, adaptado de¹⁴.

A Figura 2 apresenta as curvas de condutividade elétrica de borracha SBR com diferentes nanocargas, em geral partículas que possuem alta área superficial, mostrando que quanto menor este tamanho melhor a condutividade elétrica, o que formará o caminho de percolação em menores concentrações.

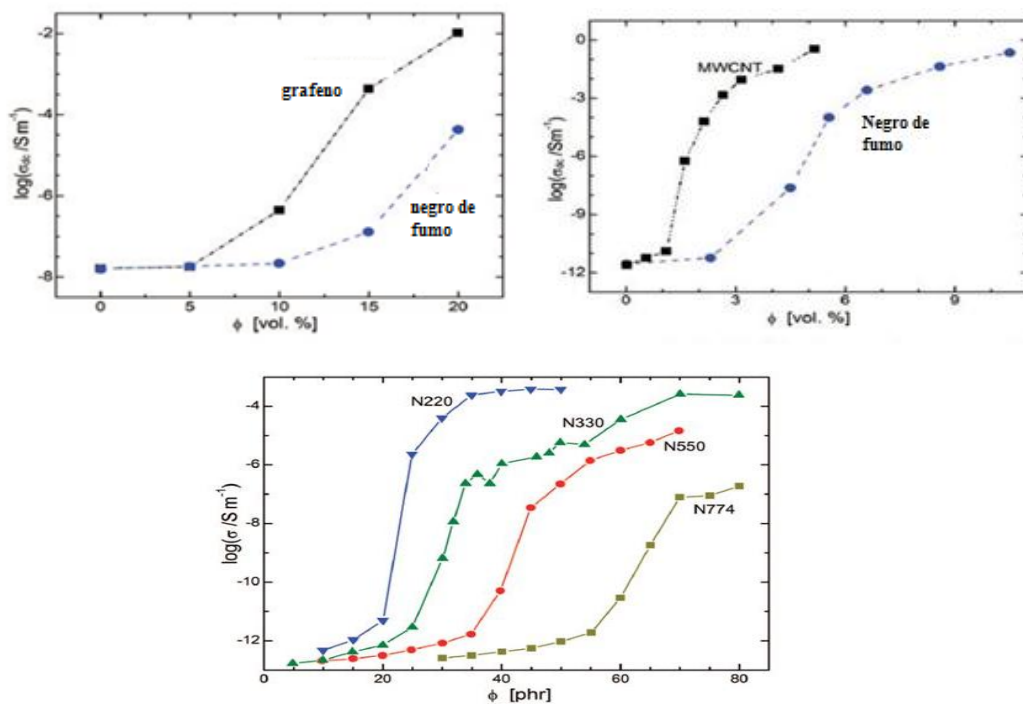


Figura 2. Condutividade elétrica de SBR a) versus concentração de grafeno e negro de fumo N339, b) versus concentração de nanotubos de carbono e negro de fumo e c) com várias concentrações e diferentes negro de fumo, adaptado de¹⁴.

Os elastômeros, para serem considerados adequados em aplicações *offshore*, devem apresentar resistência a ambientes corrosivos, uma vez que no óleo cru de petróleo, o enxofre e seus ácidos estão presentes em níveis elevados. Devem apresentar também resistência à deformação e relaxação quando submetido às altas pressões, resistência à difusão de gases (CO₂, metano), resistência ao inchamento por fluidos agressivos (ácido sulfídrico, aminas, óleos, solventes,...), resistência à rápida descompressão, resistência térmica, resistência à fadiga e resistência à deformação em altas temperaturas¹⁴.

A capacidade de deformação elevada e reversível dos elastômeros é de grande importância industrial. Tipicamente, no entanto, o módulo inicial e a durabilidade de tais materiais são baixos e é necessária uma carga de reforço para uso prático. As partículas de negro de fumo e de sílica são amplamente utilizadas para este propósito. Para que o reforço seja efetivo, deve haver uma forte interação entre a matriz e a fase mais rígida, o que é alcançado a partir de cargas com uma grande relação superfície-volume. Otimamente, isso significa usar cargas possuidoras de uma relação de aspecto grande e, recentemente, as partículas com dimensões em nanoescala, como nanotubos de carbono, tornaram-se objeto de pesquisas extensas. A melhoria sem precedentes das propriedades mecânicas tem sido observada nesses compósitos².

As questões-chave para as nanopartículas, que determinam a sua utilidade como cargas, é a sua dispersão efetiva na matriz e a natureza da interface com a matriz². Mas para nanopartículas, como podemos avaliar essas propriedades? Testes em massa como desgaste por fricção ou teste de tração podem nos fornecer indicativos se o material apresenta as propriedades desejadas, mas para entender e melhorar o desempenho, os resultados devem estar relacionados à interação entre as nanocargas e a matriz. Ainda não está claro se as teorias micromecânicas padrão podem ser extrapoladas para a nanoescala, onde as fibras individuais são de tamanho comparável às cadeias de polímero.

O presente trabalho, nas próximas páginas, abordará um apanhado geral sobre a borracha FKM, abordando seus monômeros, cargas tradicionais, aplicações, passando pelos nanotubos e nanofibras de carbono e também estudos FKM/MWCNT.

2.1 FLUORELASTÔMEROS

Fluorelastômeros são polímeros de hidrocarbonetos nos quais um significativo número de átomos de hidrogênio foram substituído por flúor (50-70%), o que lhe confere excepcional

resistência a ataques de fluidos hidráulicos, combustíveis, óleos e produtos químicos corrosivos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (tetracloreto de carbono, benzeno, tolueno, xileno), que funcionam como solventes para outros elastômeros. O alto teor de flúor também é responsável pela sua excelente retenção de propriedades físicas quando exposto ao ar a temperaturas elevadas e longos períodos de tempo. Além disso, a depender dos seus monômeros, podem ser usados em uma faixa de temperatura de -45°C até 315°C , sem apresentar qualquer perda significativa de sua estrutura molecular ou propriedades mecânicas. Sua propriedade de destaque é a deformação permanente à compressão (*compression set*), altamente desejável em aplicações de vedação de fluidos. Alguns FKMs conseguem por 70 horas a 200°C alcançar níveis de 10-20% de deformação permanente à compressão menor que qualquer elastômero. Devido a sua estrutura química saturada, são também altamente resistentes ao ozônio e não apresentam modificação das propriedades físicas quando exposto à atmosfera por longos períodos de tempo. Sua propriedade biológica também é de grande destaque, onde testado contra quatro tipos de fungos mais comuns, mostrou nenhum crescimento após 30 dias¹⁵⁻¹⁷.

Fluorelastômeros podem ser polimerizados na forma de copolímeros e terpolímeros de tetrafluoretileno, hexafluorpropileno e fluoreto de vinilideno. Terpolímeros tendem a ter mais teor de flúor do que copolímeros, e em geral possuem melhor resistência a diversos meios. FKMs possuem propriedades a baixas temperaturas devido a basicamente dois fatores: tamanho do átomo de flúor e moléculas de fluorcarbono substituintes (grupos triflúor e triflúor-alcóxi) e as várias forças intermoleculares que regem a alta eletronegatividade do flúor. As propriedades especiais do FKM são determinadas pela sua estrutura química. As cadeias poliméricas destes elastômeros são saturadas e são criadas unidades estruturais de diferentes fluorhidrocarbonos dos tipos etileno e propileno. Para essas propriedades, são importantes não somente as ligações C-C e o pequeno número de C-H, mas principalmente as ligações C-F, que são possuidoras de alta energia de ligação e baixa atividade química comparada às ligações remanescentes¹⁵⁻¹⁸.

Fluorelastômeros possuem cadeias relativamente rígidas quando comparadas com hidrocarbonetos, exibindo então lenta relaxação e recuperação da deformação, levando à sua aplicação preferencial em condições estáticas, não dinâmicas. Esses elastômeros são altamente polares, com excelente resistência a óleos e a combustíveis de motor à base de hidroperóxido, a alifáticos, mas não são resistentes a ésteres ou cetonas. A borracha FKM têm a tendência de auto-extinguir a chama quando a fonte é removida, e como principal

desvantagem o seu custo, muito mais elevado do que os elastômeros tradicionais, bem como alta densidade (1.86g/cm^3)¹⁸.

Dados de 2012 mostram que mais de 10.000 toneladas de borracha fluorada são produzidas por ano e convertidas em artefatos técnicos reticulados¹⁹, e suas aplicações e consumo mundial são vistos nas Figuras 3²⁰ e 4²¹.

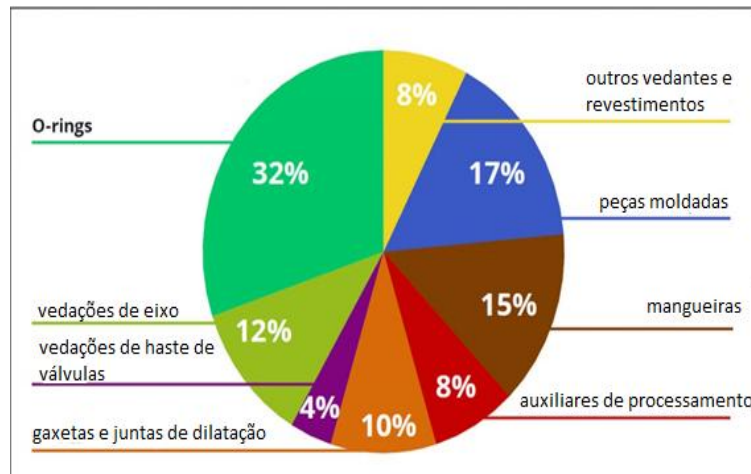


Figura 3. Principais aplicações do FKM, adaptado de ²⁰.

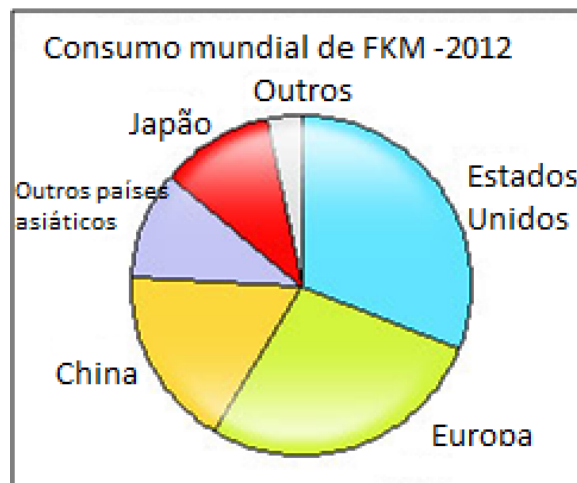


Figura 4. Consumo mundial de FKM, adaptado de ²¹.

2.2 MONÔMEROS

Elastômeros de fluorcarbono são copolímeros feitos de duas ou mais unidades monoméricas principais, onde um ou mais monômeros fornecerão rigidez aos segmentos de

cadeia. Para evitar a cristalização e manter a elasticidade, um grupo lateral volumoso é inserido e seu comportamento elastomérico advém do polímero ser flexível e apresentar recuperação considerável depois de deformado. Para possuírem estas propriedades, os polímeros precisam ser substancialmente amorfos. Normalmente, o polímero é reticulado para formar uma rede tridimensional. Geralmente, as cadeias de fluorcarbono são relativamente rígidas quando comparados aos hidrocarbonos, e, entretanto apresentam relaxação molecular bastante lenta das cadeias poliméricas e lenta recuperação da tensão. Cadeias com monômeros como VF₂ (ou VDF), TFE e etileno tendem a cristalizar se longas o suficiente. Monômeros com grupos laterais como HFP, PMVE e propileno são incorporados para produzir polímeros amorfos. A Figura 5 mostra os monômeros tipicamente usados¹⁰.

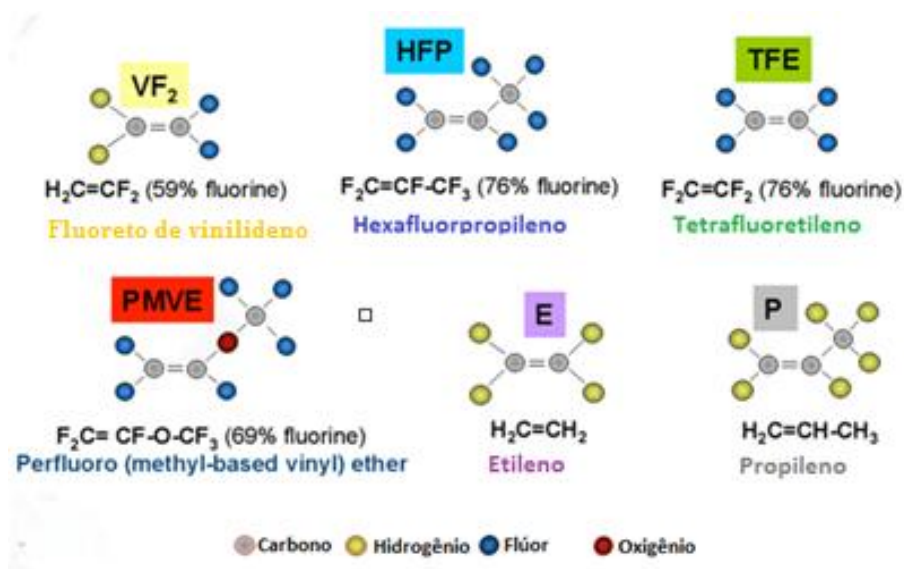


Figura 5. Monômeros mais utilizados para a produção de borrachas de FKM, adaptado de²².

O fluoreto de vinilideno é incorporado em 30 a 65 % em massa na maioria dos copolímeros com hexafluorpropileno e tetrafluoretileno. Contribui para uma baixa T_g , permitindo boas propriedades elastoméricas. O monômero tetrafluoretileno é incorporado em até 30% mol, resultando em grande resistência ao fluido, enquanto o hexafluorpropileno é incorporado de 15 a 25% mol em copolímeros de VDF e TFE para interromper sequência de monômeros que levam à cristalização. Também tendem a aumentar a temperatura de transição vítrea (T_g). Variações destes monômeros são devidas a características das aplicações que se busca para as peças. Apesar da pequena variação que pode ocorrer no teor de flúor final, as famílias de fluorelastômeros podem ser divididas em três grupos, contendo 66%, 68% e 69,5% de flúor, que resultará em propriedades diferenciadas no material^{10, 23}.

2.3 RETICULAÇÃO DAS BORRACHAS FKM

A borracha FKM normalmente é reticulada com um dos três agentes de cura: diaminas, bisfenóis ou peróxidos, sendo a cura com bisfenol a mais usual. Fluorelastômeros curados com peróxido apresentam resistência à água e a ácidos superior em comparação com aqueles curados à base de bisfenol A, enquanto os de bisfenol têm estabilidade térmica superior em comparação com aqueles curados com peróxidos. Independentemente do sistema escolhido, sempre se obtém melhores resultados quando a cura é promovida em duas etapas, cura e pós-cura. A cura na primeira etapa, muitas vezes conhecida como pré-cura, consiste no modelo clássico de conformação de borrachas convencionais, ou seja, pressão, temperatura e tempo. Na segunda etapa, pós-cura, os artefatos já conformados são colocados em estufas aquecidas, podendo variar a temperatura e o tempo dependendo do tipo de FKM e tamanho das peças¹⁰.

A cura por diaminas foi introduzida nos anos de 1950, onde a hexametilenodiamina e seus sais de carbamatos eram utilizados. Apresentam cura relativamente pobre e não oferecem artefatos com boa resistência à deformação permanente a compressão. A vantagem de se utilizar este tipo de cura ocorre pela excelente adesão a metais que é obtida. Durante a reação de cura ocorre a liberação de gases ácidos devido à combinação de hidrogênio e flúor, que são extremamente prejudiciais. A cura por diamina também não confere estabilidade térmica a uma faixa de trabalho por longos períodos a temperaturas acima de 200°C¹⁰.

A cura por peróxidos, desenvolvida em meados da década de 1970, por sua vez, permite que a taxa de cura quanto o estado de cura sejam proporcionais à concentração de monômero gerador do sítio de cura agregado ao fluoropolímero. Além disso, a concentração de peróxido adicionado ao compósito tem pouca influência no estado de cura final do artefato, podendo ser utilizado em pequenas proporções. O aspecto negativo é o seu forte efeito sobre a taxa de cura, sendo necessário o emprego de co-agentes para peróxidos no compósito²³.

A cura por bisfenol do tipo 2,2-bis (4-hidrofênil) hexafluoropropanol), hidroquinonas, hidroquinonas-substituídas e bisfenol A, foram empregados no final dos anos de 1960, e devido às ótimas características de cura e propriedades técnicas conferidas aos artefatos, rapidamente substituíram as diaminas. Os fornecedores já oferecem o pré-composto com o sistema de cura por bisfenol incorporado. A grande vantagem tecnológica é que o bisfenol não reage enquanto um acelerador do tipo fosfônico ou sais de tetra-alquilamônio combinado com óxidos metálicos não estiverem presentes. Assim observou-se que o bisfenol reage com o

óxido metálico formando íons de bisfenolato, estes sendo sais básicos fortes que sequestram fluoreto de hidrogênio da cadeia polimérica resultando em partes estruturais diênicas as quais promovem as ligações entre as cadeias, ocorrendo então a reticulação. A incorporação de bisfenol no pré-composto facilita o processamento, devido à rápida velocidade de cura e os artefatos reticulados possuem ótima resistência à deformação permanente à compressão. Um esquema de cura com bisfenol é apresentado na Figura 6²³.

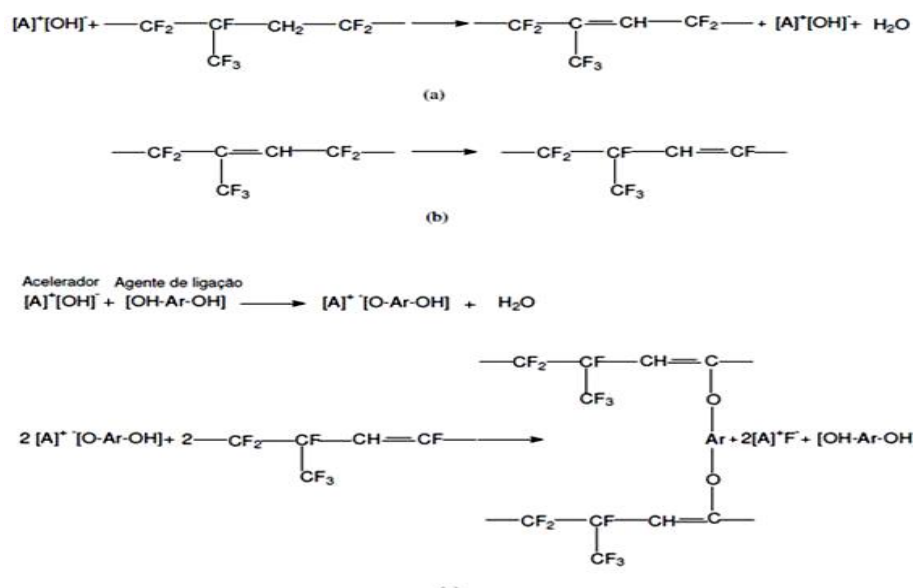


Figura 6. Ilustração do mecanismo de reação para a cura bisfenólica: a) dehidrofluorinação, b) rearranjo e c) ataque nucleofílico²³.

Conforme Silva²⁴, “O bisfenol não reage diretamente com o polímero sem um acelerador, que pode ser um sal de fosfônio ou de tetrabutylamônio, na presença de um óxido metálico. O bisfenol reage com o óxido metálico para dar o íon fenolato, que, por sua vez, reage com o íon fosfônio ou tetrabutylamônio para dar um “*addotto*”. Os “*addottos*” são bases fortes que têm uma compatibilidade com o polímero e extraem o HF do corpo do polímero. As duplas ligações se rearranjam e uma segunda molécula de HF é extraída do polímero para dar um dieno. Estas reações são possíveis só quando o grupo $-CH_2-$ sobre a cadeia principal é cercado por um grupo $-CF_2-$ ou $-CF(CF_3)-$, produzindo hidrogênio bastante ácido que será extraído por uma base. O ânion resultante eliminará então um íon fluoreto, formando uma dupla ligação e eventualmente um dieno. A formação das insaturações na cadeia do polímero é a etapa lenta da reação de cura. A adição do bisfenol ao dieno é relativamente veloz e prossegue essencialmente até o final”.

A pós-cura é importante para eliminar os voláteis residuais formados durante o processo de reticulação que poderá afetar o artefato produzido. Por exemplo, podem ocorrer quebra ou destruir as reticulações químicas formadas na cura, e ainda afetar negativamente as propriedades físicas. A pós-cura, como já citado, elimina água e outros voláteis gerados durante o processo de cura, mas ainda tem a função de contribuir para o processo, termicamente induzido, de ruptura e constituição das ligações, o que torna o material mais estável¹⁰.

Os ingredientes usados nas formulações das borrachas de FKM são simples quando comparados a outras borrachas, sendo usados auxiliares de processo, receptor ácido (óxido metálico), ativador (hidróxido), reticulante e acelerador (sistema de reticulação), e se necessário, pigmentos²⁴.

2.4 FORMULAÇÃO USUAL EM BORRACHA FLUORADA

Toda mistura de FKM deve conter um óxido metálico. Normalmente o óxido de magnésio é utilizado como receptor de acidez, como assimilador (aceitador), uma vez que serve para neutralizar o fluoreto de hidrogênio produzido durante a cura ou durante um envelhecimento prolongado a alta temperatura, tudo para obtenção de um alto grau de reticulação. Outros receptores ou neutralizadores de ácidos podem ser usados, como o óxido de cálcio, o hidróxido de cálcio e o monóxido de chumbo. O hidróxido de cálcio serve como ativador de cura, no caso de pré-compostos à base de bisfenol. O negro de fumo do tipo N-990 é indicado como carga reforçante em FKM, podendo variar entre 5 e 60 phr, dependendo da dureza desejada no artefato final. O elastômero FKM não necessita de quantidades de cargas tão altas quanto outros tipos de elastômero, pois são facilmente processadas e não são muito rígidos²³.

2.5 REFORÇO ELASTOMÉRICO

Por definição na área de elastômeros, reforço consiste na habilidade das cargas em aumentar a rigidez dos compósitos não-vulcanizados e possibilitar uma variedade de propriedades nos vulcanizados, tais como tensão na ruptura, resistência ao rasgo, resistência à abrasão, etc, ou seja, reforço pode ser entendido como a variação nas propriedades viscoelásticas de vulcanizados com resultado de melhora nas propriedades dos artefatos, sem

perda da capacidade de deformação reversível mediante a aplicação de um determinado esforço, significando não alterar a rede tridimensional²⁵. O efeito de uma carga reforçante pode ser notado logo no começo do processamento, pelo aumento da viscosidade da mistura, o qual depende de fatores como morfologia, dispersão, distribuição e tamanho de partículas, conseqüentemente área superficial e da interação carga-matriz. Nos próximos tópicos são apresentados estes conceitos de reforços elastoméricos de maneira mais abrangente.

2.5.1 Reforço Hidrodinâmico e Efeito Payne

As interações estabelecidas entre a carga e o polímero podem no contexto geral ser caracterizadas como fortes (ligações covalentes entre o polímero e grupos funcionais presentes na superfície da carga) ou fracas (forças de atração físicas). Além da interação polímero carga, também ocorrem interações entre as partículas de carga que influenciam no grau de dispersão da mesma e são capazes de gerar uma rede de carga. Esta rede de carga forma-se a partir de certa concentração crítica, o chamado ponto de percolação. A partir desta concentração se estabelece uma rede carga-carga, mudando drasticamente as propriedades do material. Se a carga encontrar-se com suas partículas individualmente separadas ou dispersas em grandes aglomerados, durante a deformação do compósito será percebido apenas o efeito da contribuição da borracha, com um pequeno aumento do módulo causado pela adição da carga, o chamado reforço hidrodinâmico. Se a carga não apresentar efeito de reforço ou estiverem em grandes teores, o grau de inchamento dessas amostras será maior, indicando uma baixa interação entre a matriz e a carga, evidenciando ausência ou fracas interações polímero e carga, de forma que apenas o efeito hidrodinâmico será notado²⁶.

A partir de certo teor de carga, o qual será responsável pelo comportamento viscoelástico não linear das borrachas com carga, chamado de percolação, as partículas são capazes de formar uma rede tridimensional entre elas. Se não existirem cargas, apenas percebe-se uma pequena dependência de suas propriedades dinâmicas em função da deformação da frequência. Se as interações influenciarem as características do material já a pequenos teores de carga, o decaimento do módulo de cisalhamento em função da deformação, conhecido por efeito Payne²⁶, ocorrerá. A Figura 7 apresenta uma representação esquemática do efeito Payne.

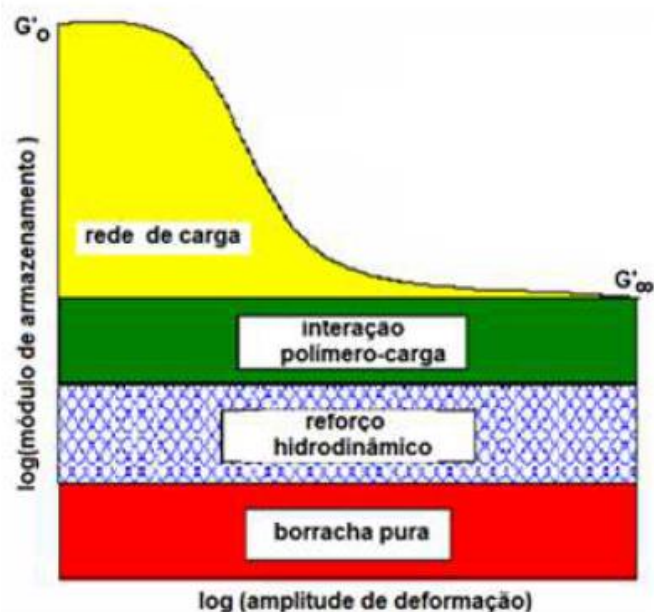


Figura 7. Representação esquemática adaptada do efeito Payne como resultado da destruição dinâmica da rede de carga, adaptado de²⁷.

A diferença (ΔG) entre o módulo de armazenamento para os valores característicos dos platôs para grandes e pequenas deformações $\Delta G = \Delta G'_0 - \Delta G'_\infty$ está relacionada com a intensidade da rede da carga formada. As ligações entre os agregados são continuamente quebradas e refeitas, de tal modo que a uma pequena amplitude de deformação, a contribuição elástica energética da rede de carga rígida é dominante. Já a grandes deformações, a carga tem apenas um pequeno efeito remanescente, o efeito hidrodinâmico, e o causado pela interação polímero carga. Caso a rede de carga não seja quebrada, o módulo elástico aumentará consideravelmente devido a borracha imobilizada, *bound rubber*, presente na rede. A quantidade de borracha imobilizada geralmente aumenta com o teor de carga adicionada e diminui com o aumento da amplitude de deformação²⁸.

2.5.2 Interação Polímero carga, *bound rubber*

Quando um polímero é reforçado com uma carga, por exemplo, o negro de fumo, essa matriz elastomérica solúvel em um determinado solvente resultará na perda parcial da solubilidade do polímero neste solvente. Uma determinada fração da borracha, denominada de borracha ligada ou *bound rubber*, fica fortemente adsorvida à superfície das partículas de carga, e como resultado, as ligações polímero-carga estabelecidas são capazes de resistir à

ação dessortiva dos solventes. Se a área superficial específica aumentar, o teor de borracha ligada também aumentará devido ao nível de desenvolvimento de estrutura e atividade superficial da carga, razões pelas quais os valores de borracha ligada tendem a se correlacionar com a ação reforçante da carga. As características morfológicas das cargas também podem influenciar a avaliação da medida de borrachas ligadas, fazendo um critério de avaliação da atividade superficial deficiente. Outros fatores como natureza química do polímero, massa molecular e distribuição também influenciam²⁹. A Figura 8 ajuda a visualizar o efeito *bound rubber*. A nível molecular existe uma mobilidade segmentada reduzida ao redor das partículas de negro de fumo. A *mesophase*, região entre a matriz e as partículas de carga, ambas consideradas homogêneas e isotrópicas, cujas propriedades termomecânicas e fração são determinadas a partir de todo comportamento mecânico do compósito.

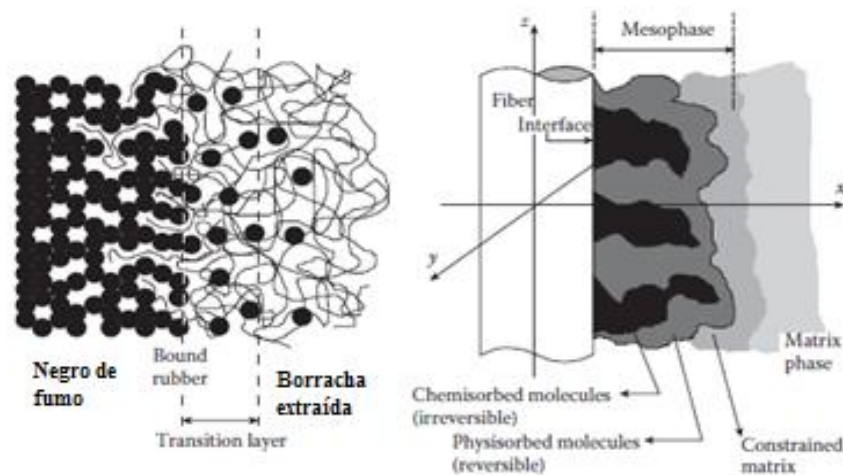


Figura 8. Mobilidade segmental reduzida transmitida pela proximidade de um corpo rígido com o que ocorrem fortes interações, adaptado de³⁰.

2.6 NEGRO DE FUMO

O negro de fumo, carga preta mais usual utilizada em elastômeros, é classificado tanto como uma carga de reforço como de enchimento. É constituído de carbono elementar em forma de partículas esféricas, diâmetro máximo de 1 μm , aglutinado em agregados e produzidos por conversão de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos em carbono elementar e hidrogênio, por combustão parcial ou por decomposição térmica. Possui estrutura molecular amorfa, onde internamente existe uma estrutura microcristalina de anéis condensados,

distribuída ao acaso, semelhante à estrutura do grafite. Nesta superfície de anéis condensados existe um grande número de insaturações que irão formar grupos funcionais variados. Durante a produção do negro de fumo, as partículas podem fundir uma com as outras, formando agregados fibrosos, o que chamamos de estrutura. São agregados por forças de Van der Waals, onde os grupos funcionais reagem com os grupos funcionais do elastômero, interações principalmente de natureza física. Durante a mistura e incorporação elastômero/carga, as macromoléculas elastoméricas envolvem as partículas estruturais das cargas, penetrando nas macroporosidades e nos espaços interpartículas ligando umas as outras, e pela atração da atividade superficial ocorre forte aderência. Assim, dividindo os esforços solicitantes externos em tensões reativas internas, distribuídas entre as moléculas elastoméricas e a carga³⁰.

2.7 NANOTUBOS DE CARBONO (CNTs)

Devido ao grande potencial envolto nas mais diversificadas áreas, tecnologia e ciência em nanoescala vêm sendo nos anos mais recentes vistos com muita atenção. Por definição, nanocompósitos são materiais que contêm pelo menos uma de suas fases em uma ou mais dimensão da ordem de nanômetros (nm), mais precisamente um dos componentes deve apresentar dimensões menores do que 100 nm. Então, materiais nanoestruturados devem possuir ao menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, podendo ser, por exemplo, uma dimensão da partícula da carga (diâmetro), plaquetas (espessura) ou fibras (diâmetro) na faixa de tamanho de 1-100 nm. No caso de polímeros, são classificados como nanocompósitos quando o polímero contém no seu interior nanopartículas dispersas¹⁹.

Nanotubos de carbono são classificados basicamente em de parede simples, enrolamento de uma única folha de grafeno, e paredes múltiplas, conjunto de cilindros concêntricos com espaçamento entre suas camadas da mesma ordem do espaçamento encontrado no grafite (aproximadamente 0,34 nm), conforme representado na Figura 9. Forças intermoleculares de Van der Waals atuam entre os nanotubos de carbono, na sua maior parte encontrados na forma de feixes (*bundles*). São folhas de grafeno enroladas na forma de um cilindro fechado, com átomos de carbono estruturados ligados entre si na forma de hexágonos ligados entre si e hibridização do tipo sp^2 ¹⁹.

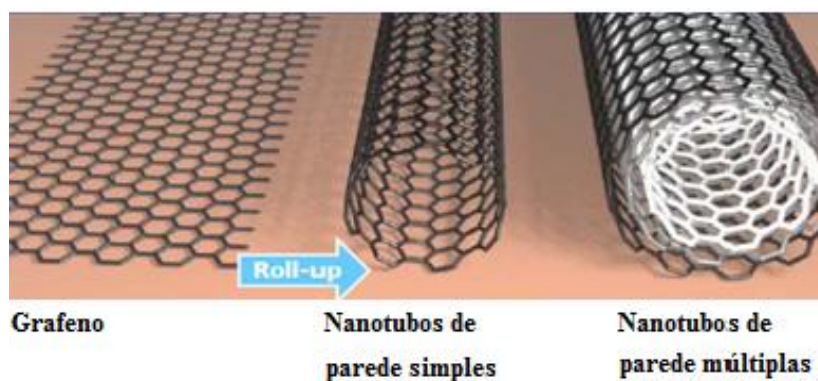


Figura 9. Representação de grafeno, nanotubos de carbono de parede simples e de paredes múltiplas, adaptado de³¹.

Entre suas propriedades de destaque, os nanotubos de carbono apresentam propriedades eletrônicas e estruturais, e quando comparado com grafite e diamante, estas propriedades são dependentes da orientação do plano cristalino do grafeno sobre a superfície tubular, pois existem diferentes tipos de nanotubos de carbono com diferentes simetrias axiais (quiralidade). Isto significa que sua estrutura e propriedades físicas são determinadas conforme a folha de grafeno está enrolada. Quando se trata de nanotubos de paredes múltiplas, cada um dos cilindros pode possuir configuração distinta, o que comprova que apesar de progressos terem sido feitos no aprimoramento de diferentes métodos para sua síntese, este processo ainda não alcançou um patamar de controle de estrutura do nanotubo¹⁹.

Quando processado com uma matriz polimérica, deve-se ter o cuidado para evitar que os “*bundles*” quebrem com o cisalhamento, ocasionando falhas entre os nanotubos. Além disto, é necessário realizar a dispersão destes nanotubos através da matriz polimérica sem destruir sua estrutura ou reduzir sua razão de aspecto³². Aglomerados podem ser gerados pelo fato das ligações de Van der Waals entre os nanotubos, que podem ser rompidas através de cisalhamento ao longo do eixo horizontal. Ultrasonificação também é outra técnica que pode ser usada com esta finalidade, porém induz defeitos nos nanotubos. A grande área superficial em razão de volume dos nanotubos de carbono e a extensa conjugação π resultam em forte tendência dos nanotubos de re-aglomeração em agregados. A desagregação dos nanotubos requer uma energia significativa e geralmente um estabilizador é utilizado para evitar a re-agregação, normalmente um grupo covalente ligado a camada mais externa do nanotubos, isto interrompe a deslocalização de elétrons¹⁹.

Os nanotubos de carbono são conhecidos por sua excelente condutividade elétrica e alto módulo de elasticidade (devido a ligações covalentes carbono-carbono). Mas surgem

dificuldades na realização de seu potencial em matrizes devido à sua existência sob a forma de agregados ou aglomerados.

2.8 NANOFIBRAS DE CARBONO (CNFs)

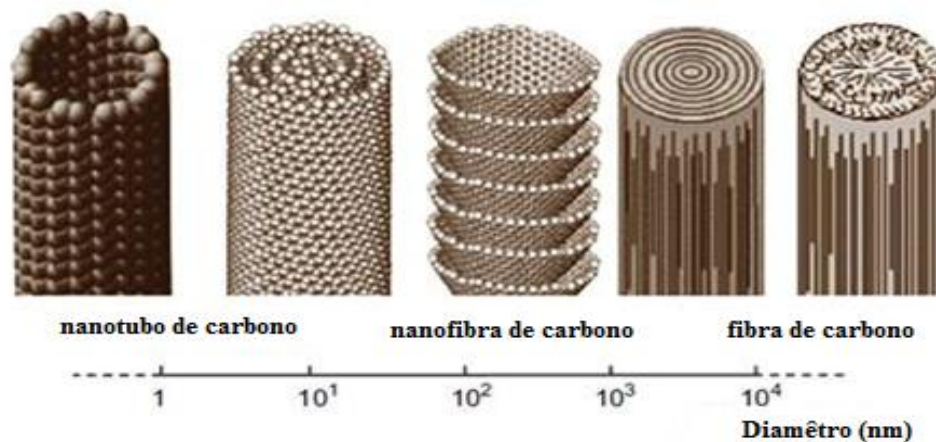
Quando um material polimérico com propriedades multifuncionais (mecânicas, elétricas, térmicas, etc.) é requisitado, as cargas nanoestruturadas à base de carbono são ótimas alternativas, como exemplo as nanofibras de carbono. Mesmo que as CNFs tenham sido introduzidas alguns anos antes dos nanotubos de carbono, eles receberam menos interesse na pesquisa. Os principais motivos são que os nanotubos de carbono de parede única e os nanotubos de carbono multicamadas possuem melhores propriedades mecânicas do que as CNFs, além de possuir menor densidade e diâmetro. No entanto, devido ao seu preço muito mais baixo, as CNFs são uma excelente alternativa para os CNTs. Além disso, a estrutura única do tipo mais comum de CNFs, que é o *cup-stacked*, contém arestas de carbono mais reativas que podem ser funcionalizadas para interagir com a matriz e, assim, facilitar a dispersão e aumentar a transferência de tensão da matriz polimérica para a nanofibra. Espera-se que os CNFs sejam economicamente viáveis para muitas aplicações como substituto das fibras convencionais de carbono (FC)³³.

As CNFs são tipicamente produzidas por pirólise de uma matéria-prima de hidrocarbonetos (gás natural, acetileno, etc.) ou monóxido de carbono com um catalisador metálico, como ferro. Este processo é considerado a técnica mais promissora para a produção em massa de CNF de diâmetro bem definido a um custo relativamente baixo. A sua resistividade elétrica quando tratado termicamente é semelhante à do nanotubo de carbono (1×10^{-4} (Ωcm)) assim como a condutividade térmica (1950 (W/m.K)). Os CNFs têm alta razão de aspecto, com diâmetro na faixa de 50-200 nm³³.

As CNFs são nanofibras de núcleo oco constituídas por uma única camada de grafite ou camadas de grafite dupla que são empilhadas em paralelo ou em certo ângulo a partir do eixo da fibra. A camada empilhada é aninhada entre si e têm diferentes estruturas, incluindo *bamboo-like*, paralelo e *cup-stacked*. O espaçamento d das folhas de grafeno foi relatado como 0,34 nm (o mesmo que em MWCNTs e plaquetas de grafite). As propriedades mecânicas das nanofibras de carbono são significativamente menores do que as dos nanotubos de carbono obtidas pelas técnicas não catalíticas porque apresentam mais defeitos³³. A Tabela 1 e Figura 10 comparam as propriedades e morfologias de semelhantes cargas.

Tabela 1. Propriedades dos CNF, SWCNT, MWCNT e CF.

Propriedade	CNF	SWCNT	MWCNT	CF
Diâmetro (nm)	50-200	0.6-0.8	5-50	7300
Razão de aspecto	250-2000	100-10000	100-10000	440
Densidade (g/cm ³)	2	1.3	1.7	1.7
Condutividade térmica (W/m-K)	1950	3000-6000	3000-6000	20
Módulo de tração, GPa	240	1500	1000	227
Resistividade elétrica(Ohms-cm)	1 x 10 ⁻⁴	1 x 10 ⁻⁴	1 x 10 ⁻⁴	1 x 10 ⁻³
Resistência a tração (GPa)	2.9	50-500	10-60	3.8

**Figura 10.** Representação esquemática do tamanho e distribuição de morfologia de várias estruturas nanotubulares, adaptado de³³.

Desde a sua introdução por Iijima em 1991³⁴, nanotubos de carbono tornaram-se um assunto de pesquisa intensiva na comunidade de polímeros. Agora estão bem estabelecidos que os compósitos de polímero à base de CNT e CNF podem exibir propriedades mecânicas superiores, alta condutividade elétrica e propriedades termo-mecânicas avançadas. Em particular, a incorporação de CNTs e CNF em polímeros termoplásticos por mistura de fusão convencional parece ser um meio prático para o desenvolvimento de uma nova classe de materiais preenchidos com propriedades únicas. Os principais desafios na preparação de compósitos contendo CNT ou CNF em matrizes elastoméricas são dois: (1) a manipulação da orientação da carga e (2) o controle da dispersão da carga. Enquanto nanotubos de carbono e nanofibras de carbono são ambos os casos, estão na escala nanométrica e produzidos de maneira semelhante, apresentam diferença na performance e na habilidade de ser processada. As diferenças primárias são morfologia, tamanho, facilidade de processamento e preço. Nanofibras de carbono possuem morfologia única em que os planos de grafeno são inclinados pelo eixo da fibra, resultando em planos laterais expostos nas superfícies exterior e interior da fibra. Caso opte por modificá-los por funcionalização química ou tratamento térmico, devido

aos planos laterais de grafeno, é mais viável que os nanotubos de carbono, onde no caso destes últimos, é necessário induzir defeitos para facilitar ligações químicas com a matriz, o que aumentaria os custos. A variação de preço é dependente dos custos de produção e do tipo da nanocarga, mas em geral as nanofibras de carbono são mais baratas³⁵.

2.9 NANOCOMPÓSITOS FKM/MWCNT

Nesta busca por materiais com propriedades superiores, a adição de nanocargas, como argilas OMMT's e nanocargas à base de carbono em matrizes elastoméricas tem se mostrado bastante efetiva no incremento das propriedades de barreira, flamabilidade, resistência mecânica e condutividade elétrica destes materiais^{11, 36, 37}. Algumas das propriedades destas nanocargas, como a diminuição da permeabilidade a gases, tem impulsionado os pesquisadores a desenvolver metodologias de incorporação e estudar o desempenho das mesmas em aplicações onde se exigem baixa permeabilidade a fluidos e gases e resistência à pressão. O grande problema da aplicação de nanocargas reside na necessidade da desagregação (esfoliação, delaminação) das partículas sólidas a nível nanométrico e a manutenção da sua dispersão a este nível, na matriz elastomérica mesmo após a reticulação². Neste contexto, nanocargas a base de carbono em matrizes elastoméricas vem se mostrando bastante efetivas no incremento de propriedades térmicas, mecânicas, químicas e físicas^{5, 38}.

Endo e equipe⁴ reportaram os resultados do efeito de nanotubos de carbono multicamada em nanocompósitos de FKM, sistema de cura a base de peróxido, processado por misturador aberto, avaliando a sua influência no incremento da resistência mecânica e térmica destes compósitos, como foco para aplicações como anéis de sistemas de vedação. Foi obtido um nanocompósito com excelente capacidade de selamento, resistência elétrica, térmica e propriedades mecânicas. O limiar elétrico de percolação foi atingido com 9% de nanotubos de carbono e as propriedades mecânicas a 50% do módulo de deformação foram de 18,4 MPa com tensão máxima na ruptura de 24,3 MPa e um alongamento de 80%. O módulo de armazenamento apresentou um aumento a partir de 10 phr de nanotubos de carbono e resistência ao calor a partir de 15 phr. Os resultados foram interpretados em relação a um modelo proposto denominado *cellulation structure*, que ocorre somente quando a quantidade adicionada de carga é em grandes teores. De acordo com este modelo, quando as células são distribuídas homoganeamente, forma-se uma rede tridimensional e, assim, obtém-se uma melhoria significativa nas propriedades. Finalmente, um teste de durabilidade de alta pressão

apresentou uma faixa de temperatura limitada abaixo de 175°C. Por outro lado, os compósitos exibiram propriedades mais resistentes à pressão quando comparados aos compósitos com negro de fumo. Os resultados obtidos apresentam um nanocompósito com boas propriedades de vedação, e conforme visto na Figura 11, elétricas, térmicas e mecânicas. Porém, além de ser usado um sistema aberto, ainda foram necessários grandes quantidades de cargas, como será colocado aos resultados deste trabalho no capítulo resultados e discussões.

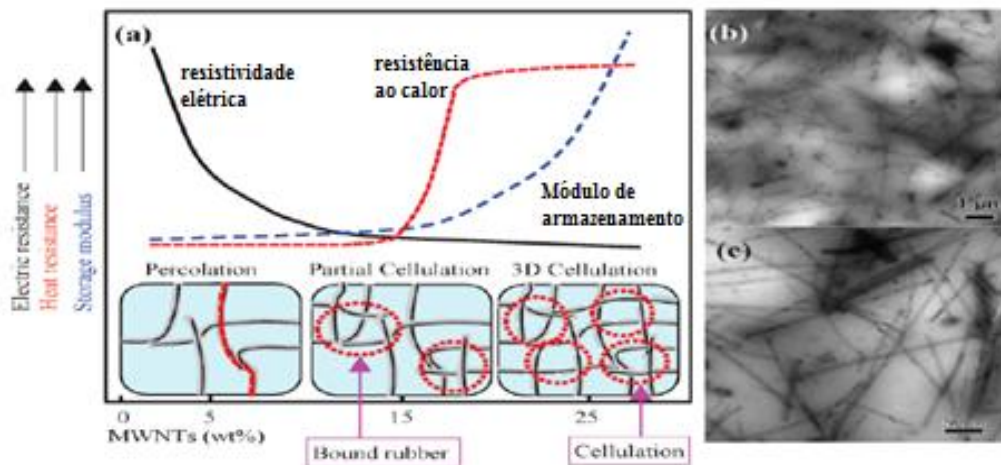


Figura 11. Esquema de propriedades físicas e imagens de FKM-MWCNT, adaptado de ⁴.

Heidarian e Hassan⁶, em um estudo sobre FKM/MWCNT, utilizando o sistema de cura peróxido em um misturador aberto, notaram através do uso do DSC e DRX uma indução de cristalinidade quando adicionado nanotubos de carbono e um aumento do módulo de armazenamento visto por DMA. Constatou-se que as propriedades mecânicas dinâmicas aumentam nos estados vítreo e elastomérico, e um cristalito parcialmente maior na forma α foi obtido para todos os compósitos. No entanto, maior cisalhamento e temperatura induz a cristalinidade- γ , como observado na matriz pura. Assim, neste caso, os nanotubos causam um aumento na cristalinidade- γ na borracha e diminuição da cristalinidade da fase α quando comparados com outros compósitos. A exemplo do trabalho de Endo⁴ foi utilizado um sistema com peróxido, cilindro aberto e teor alto de nanotubos de carbono.

Pham e equipe, também utilizando o sistema de cura peróxido e misturador aberto, porém com um FKM com maior teor de flúor (71%), percebem um aumento de propriedades mecânicas e dureza quando adicionados nanotubos de carbono na matriz elastomérica⁵. observaram uma esfoliação completa na dispersão dos nanotubos na matriz polimérica pelas técnicas SEM e MFM. As interações entre matriz e carga, observadas pelos padrões WAXD,

contribuíram para um aumento contínuo na resistência à tração, módulo e dureza na incorporação de nanotubos de carbono.

2.10 ELASTÔMEROS/CNF

Em uma revisão da literatura até o presente momento são poucos os trabalhos que relatam o uso de nanofibras de carbono em matrizes elastoméricas, e para a borracha FKM nenhuma referência foi encontrada.

Rybinski e Janowska³⁹ descrevem que as nanofibras de carbono em matriz NBR ocasionou em um aumento na estabilidade térmica. Zhu e equipe⁴⁰ desenvolveram um elastômero condutivo reforçado com nanofibras de carbono, para aplicação em sensor para grandes deformações mecânicas, onde observaram limite de percolação para condutividade elétrica e um aumento da estabilidade térmica para teores de nanofibras de 1 e 3% em massa. Kellarakis e equipe⁴¹, realizando uma funcionalização nas nanofibras e incorporando em uma matriz de EPDM, obtiveram uma melhora na deformação uniaxial e superior estabilidade térmica. Já Frogley e equipe⁴² não obtiveram resultados satisfatórios nas propriedades mecânicas de um elastômero silicone tanto com nanofibra como nanotubo de carbono de parede simples como carga.

Como visto as nanofibras de carbono ainda são pouco explorados no meio acadêmico como carga para elastômeros. Até onde sabemos, nenhum trabalho foi publicado anteriormente sobre a preparação de compósitos FKM usando nanofibras de carbono e também hibridizado com negro de fumo.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram o fluorelastômero comercial (FKM, 3M^{MT}DyneonTM, $d=1.86\text{g/cm}^3$), terpolímero com 68,6% (em massa) de flúor, contendo bisfenol AF como agente de cura. Este FKM apresenta resistência química superior, principalmente à derivados de petróleo, e comparado aos dipolímeros sua única desvantagem é que a resistência a baixas temperaturas fica comprometida devido ao maior teor de flúor¹⁰. Como cargas foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), descrito na Tabela 2, com razão de aspecto >150 (Nanocyl, grade NC 7000), nanofibras de carbono, descrito na Tabela 3 (Sigma Aldrich, grade 719811), negro de fumo N-990 MT, hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 e o óxido de magnésio MgO.

Tabela 2. Propriedades dos nanotubos utilizados*

Propriedade	Valor
Espessura média, nm	9,5
Densidade, g/cm^3	1,8
Comprimento médio, μm ;	1,5
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 da ficha técnica do produto

Tabela 3. Propriedades das nanofibras utilizados*

Propriedade	Valor
Densidade (incluindo o <i>hollow core</i>), g/cm^3	1.4-1.6
Densidade aparente do produto, lb/ft^3	0.5-3.5
Densidade parede da nanofibra, g/cm^3	2.0-2.1
Catalisador (ferro), quantidade em ppm	<14.000
Diâmetro exterior, nm	125-150
Área superficial, m^2/g	54
Volume médio do poro, cm^3/g	0.120
Diâmetro médio do poro, angstroms A	89.30

* Informações obtidas da ficha técnica do produto

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação das amostras

As amostras foram processadas em câmara de mistura (69 cm³ em volume utilizando-se fator de enchimento de 75%), acoplada a um reômetro de torque instrumentado, *Haake*, rotores do tipo *roller*, a uma temperatura de 60°C e velocidade de rotação dos rotores de 60 rpm, uma metodologia tradicional de incorporação de cargas de reforço em borracha. Determinadas amostras, denominadas pela sigla CIL, buscando-se uma melhor dispersão, receberam processamento adicional em misturador de cilindro aberto, seguindo-se a norma ASTM D3182-07, operando a 50°C (velocidade de rotação dos rolos 38 rpm e 30 rpm, com espaçamento de abertura de entre rolos de 1.5 mm).

A técnica tradicionalmente usada utilizando um misturador de rolos abertos ou cilindro aberto é muito usual e conhecida no processamento de elastômeros, mas uma desvantagem desta técnica é que ele polui o ambiente durante a mistura, principalmente nos casos de cargas que se constituem de baixa densidade, que é o caso dos nanotubos e nanofibras de carbono. Assim, optou-se por utilizar esse processamento somente depois do compósito ter passado pelo misturador fechado.

Não foram utilizados solventes, surfactantes ou líquidos iônicos pela necessidade de etapas a mais precisarem ser realizadas, como por exemplo, dispersão em ultra-som, e ainda a necessidade de utilizar solventes prejudiciais para o meio ambiente, tendo em vista que procurou-se otimizar o processamento para uso industrial. As desvantagens deste método são (i) o ciclo de mistura, uma vez que a evaporação do solvente leva tempo, (ii) os solventes de evaporação também são perigosos para o ambiente, e (iii) a presença de surfactante pode diminuir as propriedades finais em certos casos, dependendo da matriz.

As formulações das amostras encontram-se nas Tabelas 4, 5 e 6, e no fluxograma que encontra-se na Figura 1 em anexo, sempre respeitando a formulação básica de 100 phr de FKM, 3 phr de MgO e 6 phr de Ca(OH)₂. A figura I em anexo apresenta os valores de phr transformados em fração volumétrica para os compósitos com nanotubos de carbono e nanofibras de carbono.

Tabela 4. Formulações utilizadas para obtenção dos compósitos de FKM/MWCNT.

Ingredientes	FKM (phr)	FKM NF (phr)	FKM1 (phr)	FKM2 (phr)	FKM4 (phr)	FKM6 (phr)	FKM8 (phr)	FKM10 (phr)	FKM2 Hib. (phr)	FKM4 Hib. (phr)
FKM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
N 990	-	30	-	-	-	-	-	-	30	30
MgO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Ca(OH) ₂	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
MWCNT	-	-	1	2	4	6	8	10	2	4
Total	109	139	110	111	113	115	117	119	141	143

Tabela 5. Formulações utilizadas para obtenção dos compósitos de FKM/MWCNT co-processadas em misturador de cilindro aberto.

Ingredientes	FKMNF CIL (phr)	FKM 0.5CIL (phr)	FKM 1CIL (phr)	FKM 1.5CIL (phr)	FKM 2CIL (phr)	FKM 2.5CIL (phr)	FKM 3CIL (phr)	FKM 3.5CIL (phr)	FKM 4CIL (phr)	FKM 2H CIL (phr)
FKM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
N 990	30	-	-	-	-	-	-	-	-	30
MgO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Ca(OH) ₂	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
MWCNT	-	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	2
Total	139	109.5	110	110.5	111	111.5	112	112.5	113	141

Tabela 6. Formulações utilizadas para obtenção dos compósitos de FKM/CNF.

Ingredientes	CNF 0,5 (phr)	CNF 0,5 CIL (phr)	CNF1 (phr)	CNF1 CIL (phr)	CNF2 (phr)	CNF2 CIL (phr)	CNF4 (phr)	CNF6 (phr)	CNF2H (phr)	CNF 2H CIL (phr)
FKM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
N 990	-	30	-	-	-	-	-	-	30	30
MgO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Ca(OH) ₂	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
CNF	0.5	0.5	1	1	2	2	4	6	2	4
Total	109.5	139.5	110	110	111	111	113	115	141	143

As misturas quando processadas na câmara de mistura Haake foram realizadas seguindo procedimento:

1. aquecimento da câmara de mistura até a temperatura especificada;
2. abertura da câmara e introdução da borracha de FKM;
3. fechamento da câmara para aquecimento da FKM e diminuição da viscosidade;
4. abertura e fechamento da câmara para introdução dos demais materiais;
5. estabilização do torque e finalização da mistura.

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 as gramas de cada ingrediente, sendo esta quantidade expressa em phr (*per hundred rubber*), unidade usual na linguagem técnica de borracha. A Figura 12 ilustra uma curva de torque em função do tempo durante o processamento da amostra FKM, sem a adição de NF, CNFs e/ou MWCNTs.

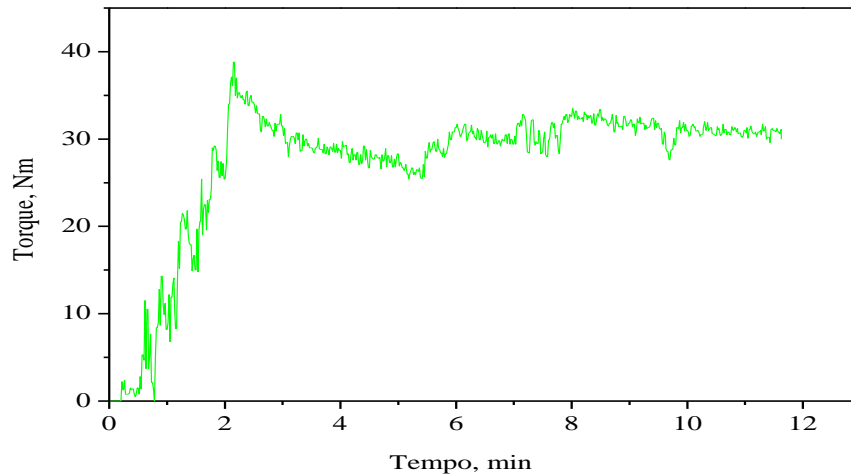


Figura 12. Evolução do torque em função do tempo para a amostra FKM sem carga.

As amostras foram reticuladas em prensa hidráulica, a 177 °C, no tempo determinado a partir das curvas reométricas. Segue-se uma pós cura de 24 horas a 200°C em uma estufa.

3.2.2 Determinação das propriedades de cura, curva reométrica

Para determinação das propriedades de cura, foram obtidas as curvas reométricas em um reômetro RPA 2000, fabricante Alpha Technologies, a 177°C, frequência de 100 cpm (1,7Hz), e ângulo de oscilação de 0,5°, conforme norma ASTM D5289⁴³ e tempo de ensaio de 10 min. O equipamento utilizado está localizado no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros.

Foram determinados: o tempo de pré-reticulação (*scorch time*) (t_{s1}), que 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; tempo t_{90} , que é o

tempo necessário para atingir 90% do módulo máximo, chamado de tempo ótimo de cura, isso fornece uma otimização útil do tempo de cura necessário para alcançar o melhor conjunto de propriedades. Os valores mais baixos de t_{90} correlacionam-se a uma cura mais rápida que poderia permitir um rendimento de fabricação mais rápido, porém a borracha utilizada neste trabalho apresenta uma particularidade diferente das demais, a pós-cura, conforme citado no item 2.3, então poucas alterações neste tempo não se torna tão crítico. O torque máximo (MH) e o torque mínimo (ML) também foram obtidos. Um torque máximo superior indica um bom estado de cura e a alta rigidez sendo proporcional à densidade de cura, sugerindo que os compósitos são igualmente susceptíveis de ter boas propriedades mecânicas. O torque mínimo indica a viscosidade da mistura antes da reticulação e esta depende do teor de carga.

3.2.3 Propriedades Viscoelásticas por Ensaio Dinâmico Mecânicos

Foram realizadas varreduras de deformação senoidal, de 0,3 a 100%, na frequência de 0,5 Hz e temperatura de 100 °C, em RPA modelo 2000 da Alpha Technologies, localizado no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros.

3.2.4 Inchamento em Metil-etil-cetona, óleo e gasolina

Para o inchamento seguiu-se a metodologia de Wei e Qiu³⁸, norma ASTM D6814 em metil-etil-cetona (MEK), até peso constante, a 30°C.

Também foram realizados ensaios de inchamento em função do tempo, a 30°C, para avaliar a difusão dos solventes em função do tempo. A Equação 1 descreve o cálculo do inchamento, percentual.

$$Q = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

Q = grau de inchamento, %;

M_f = massa da amostra inchada no equilíbrio, após imersão, gramas;

M_i = massa antes da imersão, gramas.

Kraus²⁵ estabeleceu uma relação para avaliar a interação polímero-carga em compostos reforçados, representada na Equação 2.

$$\frac{V_{ro}}{V_{rf}} = 1 - m \left(\frac{\phi}{1 - \phi} \right) \quad \text{Equação 2}$$

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

$$V_{ro} = \frac{d/\rho_P}{\left(\frac{d}{\rho_P}\right) + \left(\frac{A_S}{\rho_S}\right)} \quad \text{Equação 3}$$

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:

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

Onde ϕ é a fração em volume de carga na borracha reticulada e w 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 existente²⁵.

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 reticulada no gel com carga (V_{rf}).

3.2.5 Resistência à tração

Os ensaios de tensão-deformação foram realizados em máquina de ensaios EMIC DL 5000/10000, (célula de carga de 200N, velocidade de 50 mm/min.), em corpos de prova descritos na norma ASTM D412⁴⁴ formato tipo B. Foram ensaiados 5 corpos de prova de cada amostra no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – IFRS – Campus Caxias do Sul e também no instituto de química localizado na UFRGS.

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 Hooke⁴⁵. 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, 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 Gold⁴⁶ (Equação) e correlaciona o módulo elástico (ou módulo de Young) como uma consequência do efeito de um agente de carga.

$$\frac{E}{E_0} = 1 + 0,67f\phi + 1,62f^2\phi^2 \quad \text{Equação 5}$$

Onde, E e E₀ são os módulos de Young do composto reforçado e não reforçado, ϕ a fração em 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. Esta equação é mais comumente aplicada para avaliar o grau de dispersão (ou efeito) de cargas anisotrópicas nanoestruturadas. Das⁴⁷ aplicou esta equação em um compósito de S-SBR reforçado com MWCNTs e o fator f determinado variou entre 15-60, em função da qualidade da dispersão. 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 dispersão⁴⁸ **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

3.2.6 Deformação permanente à Compressão

Para a determinação da deformação permanente à compressão, DPC, três discos redondos de aproximadamente 6 mm de diâmetro foram submetidos por compressão até 25% de deformação e mantidos sob esta deformação por 70 horas a 200 °C. Após, as amostras foram removidas da compressão e decorridos 30 minutos, tempo necessário para que seja alcançado o equilíbrio térmico na temperatura ambiente, mediu-se novamente a espessura. A deformação permanente à compressão é calculada a partir da Equação 6:

$$DPC = \left[\frac{t_0 - t_i}{t_0 - t_c} \right] \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde DPC é a deformação permanente à compressão, o t_0 a espessura inicial, t_i é a espessura final após a compressão e t_c é o espaçamento em mm entre as placas e compreende os 25% de deformação da amostra.

3.2.7 Dureza Shore A

A dureza dos compósitos desenvolvidos foi determinada utilizando o durômetro escala Shore A, conforme procedimento descrito na norma ASTM D2240⁴⁹.

3.2.8 Análise Termo-Dinâmico Mecânica

As propriedades viscoelásticas foram determinadas através de análises dinâmico mecânicas (DMA) usando um equipamento da empresa Metravib, modelo DMA 25, modo de tração, através de uma varredura na faixa de temperatura entre -60 a 100°C por 3°C/min, na frequência de 1Hz, deformação dinâmica de 0,01% (0,0001mm/mm; pico), força estática de 0,01N e corpo de prova 15 mm largura o formato de barra. O equipamento utilizado está localizado no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros.

3.2.9 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas (TGA) Discovery – TA Instrument) com gás de purga Nitrogênio ultra-puro 25ml/min, ar sintético, panela modelo Platinum HT, com massa inicial de cerca de 10 mg, na faixa de 25 °C até 900 °C, 10 °C/min, onde a 600°C foi efetivada a troca de atmosfera de N₂ para ar sintético. Para as nanofibras de carbono, utilizou-se somente a atmosfera de N₂, exceto para as amostras que contém negro de fumo.

3.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

As imagens foram obtidas em um equipamento usando MEV-FEG modelo Mira 3 da Tescan. O material foi fixado sobre um *stub* de alumínio usando uma fita dupla-face com a seção do corte criogênico da superfície da amostra revestida em ouro por 30 segundos e analisado então as imagens. O equipamento utilizado está localizado na Universidade de Caxias do Sul, Laboratório Central de Microscopia Prof. Israel Baumvol.

3.2.11 Resistividade Elétrica

Utilizou-se a norma ASTM D257⁵⁰ para a medição de resistividade elétrica. 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. A medida é realizada através de um sanduíche de uma camada de polímero entre dois eletrodos, sendo aplicada uma voltagem entre estes eletrodos resultando em uma corrente através da espécie, conforme Figura 13.

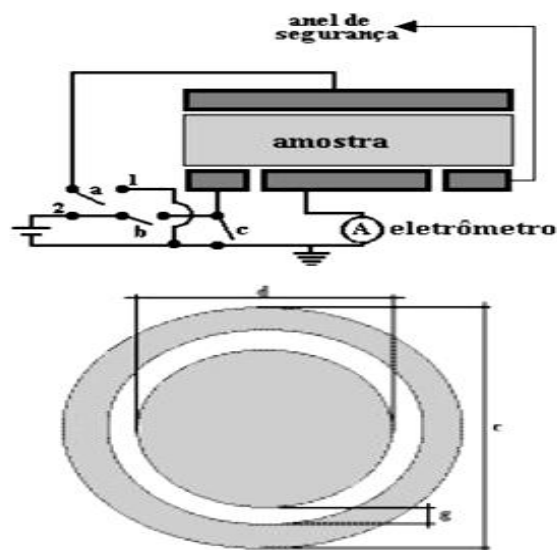


Figura 13. (a) Vista de lado do arranjo experimental para o método do eletrômetro. O anel de segurança possui a função de diminuir as perdas de corrente devido à resistência do contato amostra/equipamento. Para a resistividade de superfície a em 1, b fechado e c aberto. Para a resistividade volumétrica, a em 2, b aberto e c fechado. (b) Parte inferior vista de cima.

A resistividade é calculada através da lei de Ohm (Equação 7).

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

R = resistência elétrica, em ohm Ω .

V = é a diferença de potencial elétrico medida em volt (V)

I = intensidade da corrente elétrica, Ampere (A)

A resistividade volumétrica dos compósitos foi medida em placas com espessura ~1,4mm utilizando um eletrômetro Modelo 6517B, da Keithley. O equipamento utilizado está localizado no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Polímeros.

As amostras com nanotubos de carbono processadas pelo misturador de rolos abertos foram medidas em amostras circulares (\varnothing 20 mm = espessura de 2 mm) utilizando um equipamento Dielectric Broadband Analyzer (BDA 40, Novacontrol GmbH) na faixa de frequência de 0.1 Hz até 10 MHz. Para garantir um bom contato com o eletrodo, as amostras foram revestidas com ouro. Este equipamento encontra-se no Deutsches Institut für Kautschuktechnologie, DIK, Hannover, Alemanha.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para esta etapa do trabalho, a fim de se obter uma discussão mais elucidativa, optou-se por tratar primeiramente das amostras com nanotubos de carbono de paredes múltiplas e por segundo as amostras com nanofibras de carbono.

4.1 PROCESSAMENTO FKM/MWCNT

A Figura 14 apresenta as curvas de evolução do torque em função do tempo durante o processamento para as amostras a base de FKM com diferentes teores de MWCNT.

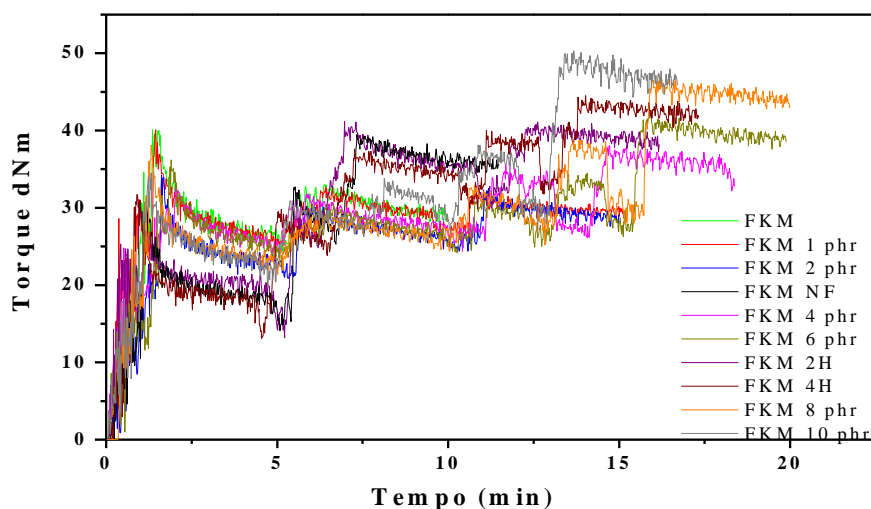


Figura 14. Evolução do torque em função do tempo para os compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.

O primeiro segmento (0-5 minutos) consiste na homogeneização da borracha, denominada no meio industrial de mastigação da borracha. As forças de cisalhamento atuam sobre a massa, no sentido de criar uma massa homogênea, e com o aumento da temperatura a viscosidade apresenta uma diminuição, facilitando assim a incorporação subsequente das cargas. No segundo segmento (5-10 minutos) são adicionados os óxidos e as demais cargas, quando for o caso. Os diferentes tempos de mistura e adição justificam-se pelo fato do volume aparente das cargas serem muito diferente, e para maiores teores das mesmas, a adição ocorre em mais de uma etapa. A temperatura inicial foi fixada em 60°C e durante toda a etapa e obteve-se pouca variação desta temperatura, obtendo assim baixo consumo de calor. A

energia envolvida é importante para economia do processo e menor consumo de energia resulta em menor custo de produção. Pode-se notar um aumento significativo do torque final a partir da incorporação de 4 phr de MWCNT, quando esta carga é incorporada isoladamente, e no sistema híbrido já com 2 phr, quando esta carga é usada em conjunto com o negro de fumo. O torque máximo alcançado foi de 46 dNm para a amostra FKM 10 phr.

Pela Figura 15, que apresenta os torque final em função da fração volumétrica de carga, percebe-se um aumento linear do torque em função da fração volumétrica da carga, seja usando somente os nanotubos de carbono ou em conjunto com o negro de fumo. Os valores de todos os compósitos excedem o da amostra sem carga, FKM, com destaque para as amostras híbridas, onde um pequeno teor de nanotubos de carbono incorporados junto com o negro de fumo proporciona um aumento de 28 e 31% para as amostras FKM 2H e FKM 4H, respectivamente.

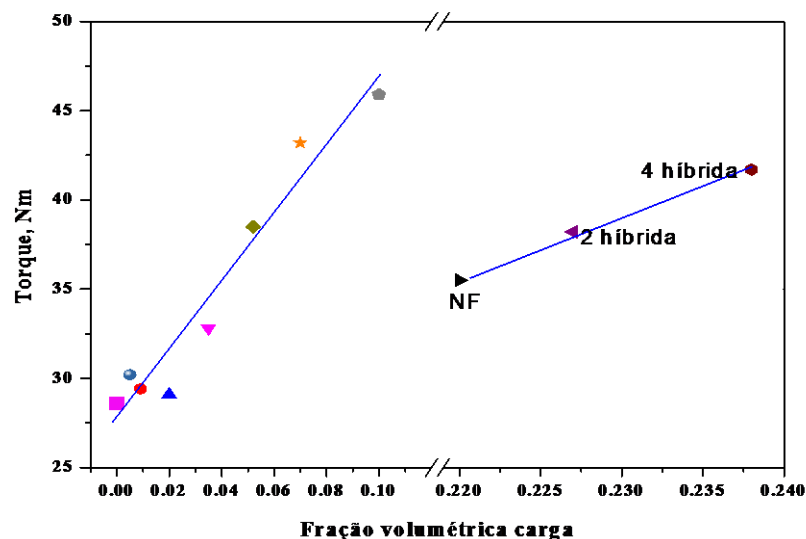


Figura 15. Torque final em função da fração volumétrica para os compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.

Com maiores teores de MWCNTs, o torque final aumenta significativamente, consequência do aumento da viscosidade do compósito, e com esse aumento de viscosidade as forças de cisalhamento também aumentam, contribuindo para uma provável melhor dispersão da carga na matriz, resultando em efeitos superiores de reforço conforme será visto na sequência dos resultados. As amostras híbridas apresentam um torque elevado se comparado com a amostra contendo somente negro de fumo ou somente 2 e 4 phr de nanotubos de carbono. O efeito sinérgico entre o negro de fumo e os nanotubos de carbono,

assim com uma melhor dispersão dos nanotubos em função do aumento da viscosidade que atuam no sistema e as forças de interação entre as cargas são os motivos para este efeito estar ocorrendo⁵¹.

4.2 CARACTERÍSTICAS DE CURA DOS COMPÓSITOS FKM/MWCNT

A Figura 16 e Tabela 7 mostram as curvas reométricas e os parâmetros obtidos na mesma, durante o processo de cura obtidos para as amostras com FKM e diferentes teores de cargas.

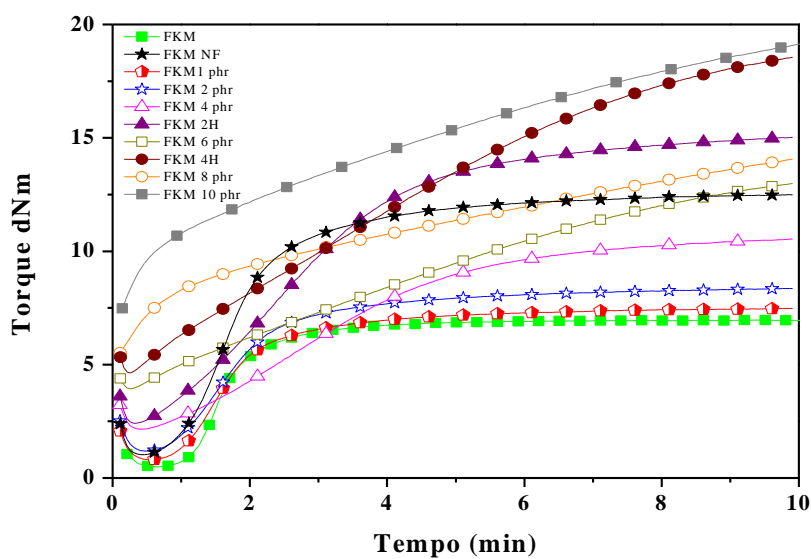


Figura 16. Curvas reométricas dos compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT a temperatura de cura de 177 °C.

O início da curva (até aproximadamente 1 minuto) caracteriza-se pelo tempo de indução (*scorch time*) e após inicia-se a reticulação propriamente dita, cuja inclinação da curva está relacionada com a velocidade de cura, que depende da natureza e teor do agente. Nos sistemas aqui estudados, o tipo e o teor de agente de cura é o mesmo para todas as amostras, portanto as diferenças são advindas da influência da carga. Nota-se dois perfis bem diferentes de curvas. Para até 4 phr de MWCNT tem-se um nítido tempo de indução e um aumento acentuado do torque (inclinação da curva) nos primeiros minutos. As curvas apresentam perfis similares à FKM e à curva FKM/NF. As amostras contendo 6 phr de MWCNT e a híbrida com 4 phr de MWCNT apresentam um comportamento intermediário,

enquanto o perfil das curvas para as amostras com 8 e 10 phr de MWCNT é totalmente diferente: não mostram o tempo de indução, e um aumento gradativo do torque ocorre, não observando-se nítido patamar, mesmo após os 10 minutos de ensaio. Esta diferença nas curvas reométricas e portanto no perfil da curva deve-se a presença dos MWCNTs. Sua alta razão superfície-volume e interação física entre os nanotubos e a borracha restringem o movimento da cadeia macromolecular de borracha. Isto é observado pelo aumento do torque máximo conforme maiores teores de MWCNTs. Pode ser visto claramente que com o aumento do teor de MWCNTs há uma grande diminuição do tempo de indução, um aumento no torque inicial e uma modificação nos formatos da curvas reométricas. O torque inicial apresenta valores maiores à medida que aumenta o teor de MWCNTs no compósito. A reticulação rápida então ocorre, de modo que um alto estado de reticulação é alcançado em cerca de 3 minutos para a amostra FKM e FKM NF e para as amostras com nanotubos de carbono esse estado de reticulação é dependente do teor de carga usado.

Tabela 7. Características de reticulação das amostras de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.

Amostra	Ts ₁ , min	T50, min	T ₉₀ , min	ML, torque mínimo (N*M)	MH, torque máximo (N*M)	Δtorque(MH- ML)
FKM	1,2	1,6	5,4	0,4	6,9	6,5
FKM NF	1,0	1,7	3,7	1,0	12,4	11,4
FKM 1phr	1,1	1,6	3,5	0,8	7,0	6,2
FKM 2phr	1,1	1,7	3,8	1,1	8,3	7,2
FKM 4phr	1,3	3,1	6,1	2,1	10,5	8,4
FKM 6phr	0,9	4,0	8,1	3,9	13,0	9,1
FKM 8phr	0,3	2,5	8,2	5,4	14,0	8,6
FKM10phr	0,2	3,5	10,6	6,8	20,0	13,2
FKM 2H	0,7	2,6	5,4	2,4	14,9	12,5
FKM 4H	0,7	3,9	7,8	4,6	18,5	13,9

O tempo ótimo de cura (tc₉₀) é afetado por ambas as cargas, ocorrendo uma diminuição para a amostra contendo negro de fumo e pequenos teores de MWCNTs (1 e 2 phr) e um aumento para teores acima de 4 phr de MWCNT em comparação à amostra sem carga. Os nanotubos de carbono a estes teores podem estar retardando a reticulação, possivelmente absorvendo as espécies básicas do acelerador durante o processo de reticulação da borracha. A superfície inerte estilo grafite dos nanotubos de carbono não consegue promover a atividade de cura de bisfenol como os óxidos. Similar efeito foi encontrado em compósitos de borracha natural/MWCNT⁵² e S-SBR e BR/MWCNT⁵³ e para estes sistemas a

energia de ativação para a reação de reticulação da borracha é aumentada pela adição de nanotubos de carbono. Importante ressaltar que as amostras foram processadas com um tempo de ensaio de 10 minutos, o que para algumas amostras não ocasionou a estabilização do torque máximo, podendo então resultar em valores maiores se o tempo de ensaio fosse maior. Também importante lembrar que este elastômero em especial necessita de uma etapa adicional de reticulação, diferente da maioria das borrachas, chamada pós-cura, conforme descrito anteriormente, onde uma alta temperatura (200°C) aliada a um tempo alto de reticulação (24 horas) faz-se necessário, então não tornando tão crítico esse aumento de tempo ótimo de cura obtido para as amostras com MWCNTs.

Tempo de segurança *scorch* (ts_1) é a medida de quão rápido a reação de reticulação é iniciada. Observou-se que a adição de nanotubos de carbono em geral ocasionou em um menor tempo de segurança, *scorch time*, resultado de um material mais rígido, conforme observado pelo torque no capítulo anterior e propriedades mecânicas mostradas a seguir. A reticulação é avaliada pelo incremento no torque necessário para manter uma dada amplitude (graus de um arco) de oscilação em uma dada temperatura. O torque é proporcional ao módulo elástico a pequenas deformações. Uma vez que o torque é medido em altas temperaturas de reticulação, a fração deste, devido aos efeitos viscosos do material, é mínima. Assim, assume-se que o incremento no torque durante a reticulação deve-se ao comportamento elástico do material e é proporcional ao número de reticulações formadas durante o processo por unidade de volume de borracha⁵⁴.

Utilizando o mesmo referencial, utilizou-se a diferença entre o torque máximo (MH) e o torque mínimo (ML), em função da fração volumétrica, Figura 17. Nota-se um aumento do torque em função do teor de nanotubos de carbono, corroborando então com o que foi visto até aqui. Esta é uma análise dinâmica e o aumento da rigidez causado pelas cargas nanométricas presentes na borracha fluorelastomérica é refletido intensamente na curva reométrica.

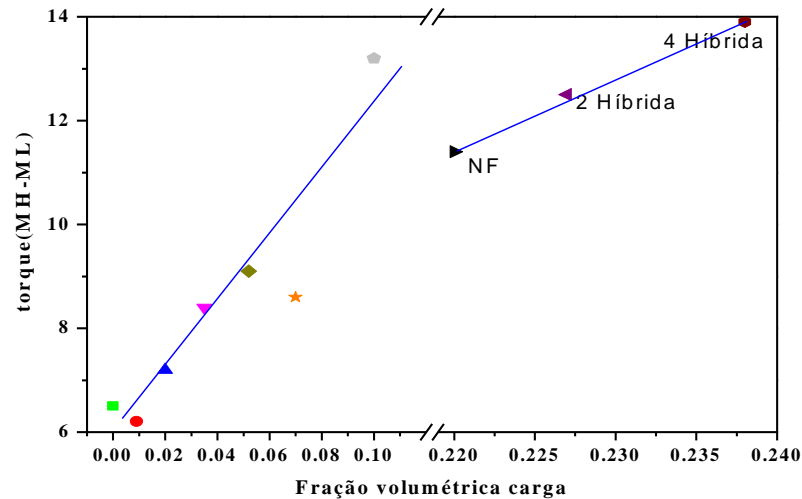


Figura 17. Variações do torque (Δ Torque) (MH-ML) determinados a partir da curva reométrica em função da fração volumétrica para os compósitos FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.

4.3 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS COMPÓSITOS - FKM/MWCNT

Na Figura 18, é apresentada a dependência não linear de módulo de armazenamento (G') para as amostras de FKM com diferentes teores de carga determinados por RPA. O valor do módulo de armazenamento a pequenas deformações aumenta com o aumento do teor de nanotubos de carbono, com o valor mais alto para a amostra com 10 phr de MWCNT e com destaque para a amostra híbrida FKM 2H, que com apenas 2 phr de nanotubos de carbono apresenta, a pequenas deformações, um módulo de aproximadamente 2,5 vezes maior do que o módulo da amostra FKM NF, indicando o efeito dos nanotubos de carbono como aditivo à composição padrão. Este mesmo efeito se refletirá nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos compósitos reticulados que serão discutidos posteriormente.

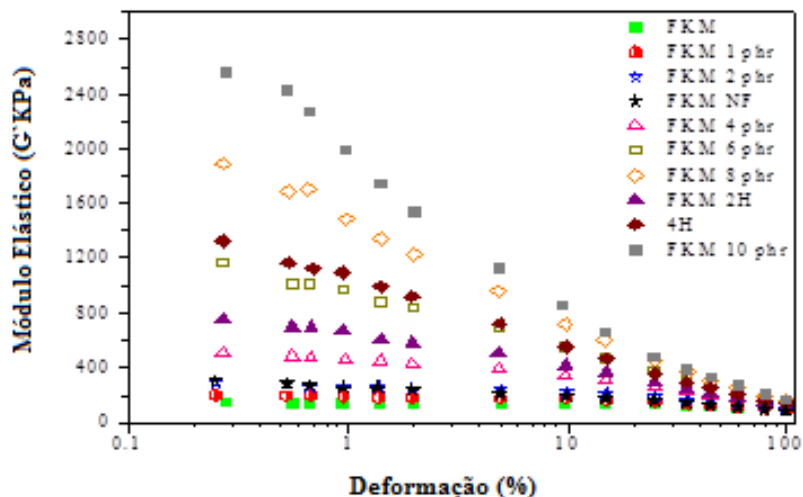


Figura 18. Módulo de armazenamento (G' , em KPa) em função de diferentes deformações para os compósitos FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.

A Figura 19 apresenta o logaritmo do módulo de armazenamento G' reduzido em função da fração em volume de cada carga. Observa-se que para frações de volume de $\sim 0,04$ (4 phr) há 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.

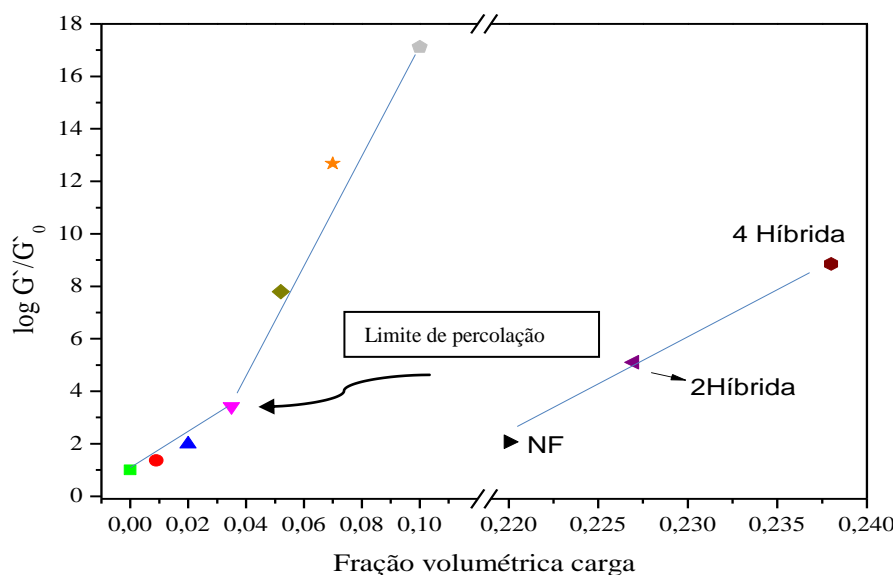


Figura 19. Módulo G' em função da fração volumétrica para os compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.

Na Figura 20, é apresentada a dependência não linear de módulo de armazenamento (G'), com diferentes concentrações de cargas, comparando as amostras processadas e não processadas no misturador aberto e a Figura 21 apresenta o logaritmo do módulo de armazenamento G' reduzido em função da fração em volume de cada carga.

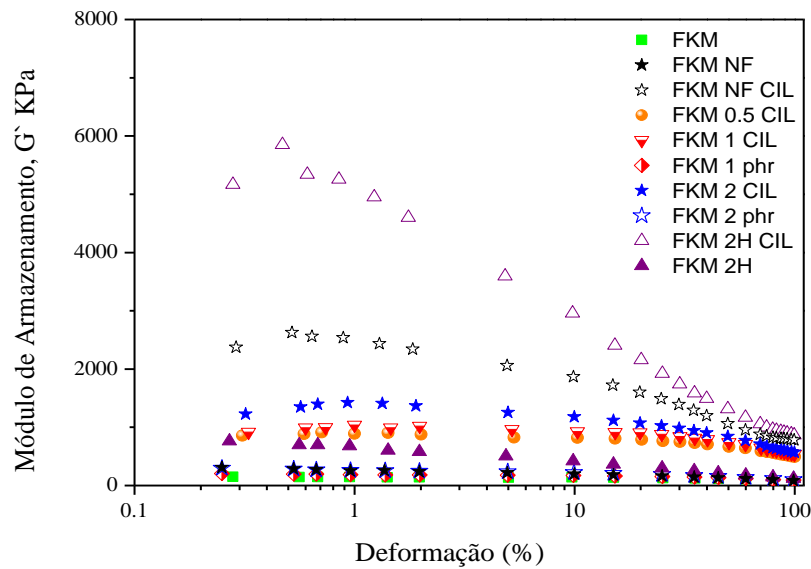


Figura 20. Influência do processamento dos módulos de armazenamento (G' , em KPa) em função de diferentes deformações para os compósitos FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.

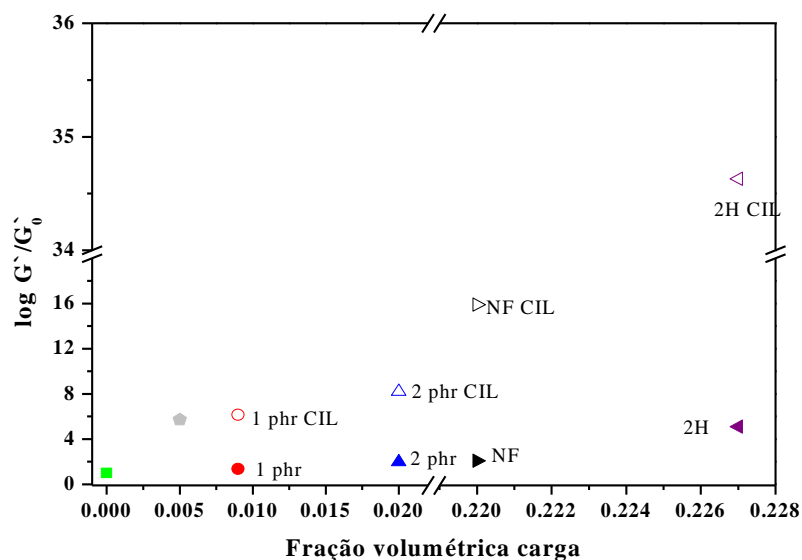


Figura 21. Influência do processamento no módulo G' em função da fração volumétrica para os compósitos FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.

Nota-se um ganho considerável nos valores de módulos quando as amostras são submetidas ao misturador aberto. Para efeito comparativo, a baixas deformações, por exemplo, quando feito somente uma etapa de processamento (misturador fechado), a amostra com 4 phr de nanotubos de carbono apresentou um valor de 500 kPa enquanto a amostra com apenas 0,5 phr de nanotubos de carbono quando processada pelo misturador aberto como pós-processamento, apresentou um valor de 850 kPa. As amostras com 1 phr de nanotubos de carbono apresentam um valor de 4,5 vezes maior quando pós-processada pelo misturador aberto. O mesmo comportamento é seguido para as amostras contendo 2 phr de nanotubos de carbono (apresentando um valor 3,5 vezes maior) e as amostras híbridas com 2 phr de nanotubos de carbono (apresentando um valor de módulo inicial 6,5 vezes maior). Dois fatores primários são atribuídos ao aumento do módulo de armazenamento em função da quantidade de carga: interação das cadeias do polímero com partículas da carga, que restringe a mobilidade das cadeias poliméricas adsorvidas na superfície da carga nanométrica, resultando na formação de uma interfase mais rígida e o aumento da concentração de partículas de carga no compósito com a formação da rede de carga e consequente aumento do módulo⁵⁵.

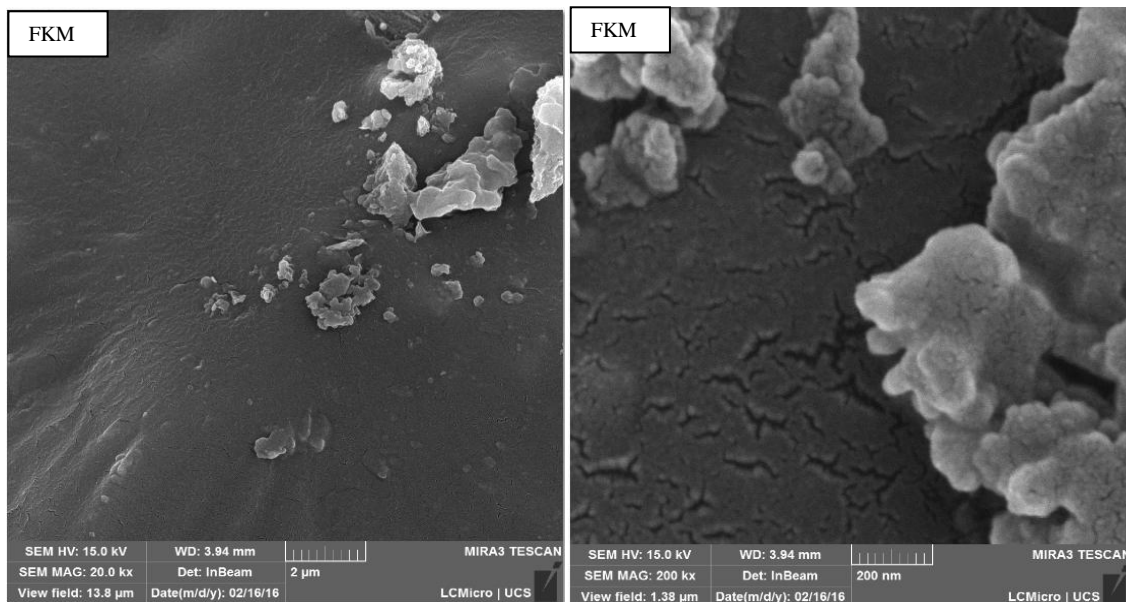
A queda do módulo elástico (G') com o aumento da amplitude de deformação, denominado efeito Payne, é geralmente utilizado como uma medida da formação de redes de carga, controlada principalmente pela interação carga-carga⁵⁶. Esta queda do módulo elástico também pode ser atribuída a mobilidade de segmentos das cadeias individuais apresentarem comportamento Browniano com o aumento da deformação, ou seja, a ruptura das interações inter-agregados está ocorrendo. Quanto maior a interação inter-agregado, menores serão as interações desejáveis carga-polímero, pois esta interação é inversamente proporcional à dispersão da carga no polímero³⁰. Na alta frequência, com exceção das amostras contendo MWCNTs e processadas por misturador aberto, as demais amostras tendem a convergir para os mesmos valores, apresentando pouca diferença nas propriedades viscoelásticas dos compostos. Isso pode ser atribuído ao efeito de alto cisalhamento, o que faz com que as restrições devido às interações físicas da carga na borracha rompam. A viscosidade complexa dos compósitos de MWCNTs é maior do que a da borracha pura e até do negro de fumo para alguns valores devido à mobilidade limitada perto da extensa superfície da carga nanométrica disponível para ocorrer à ligação com a borracha.

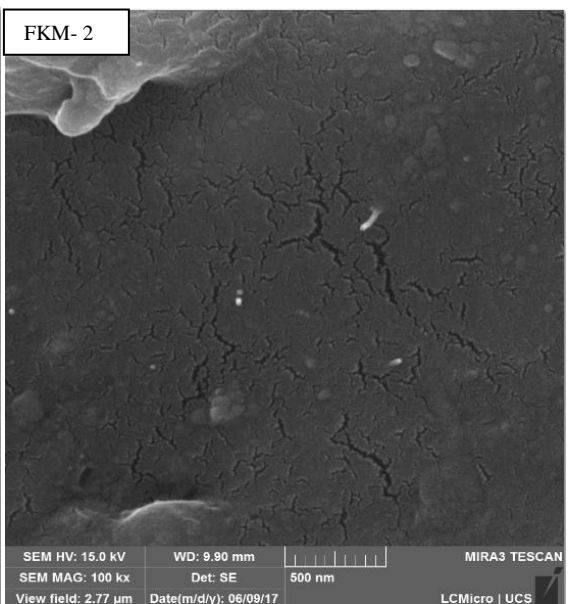
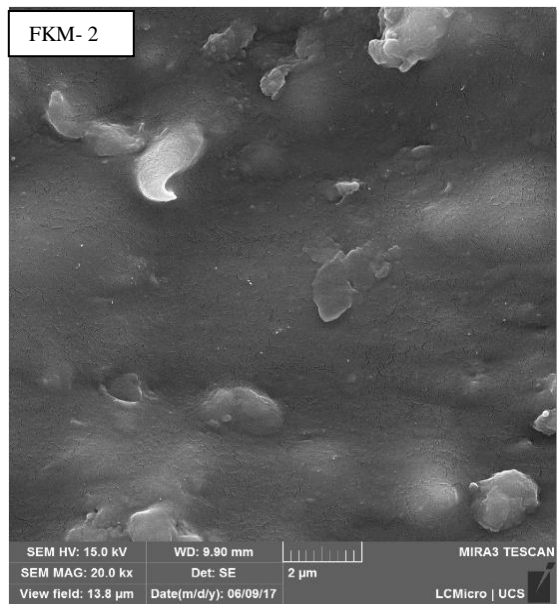
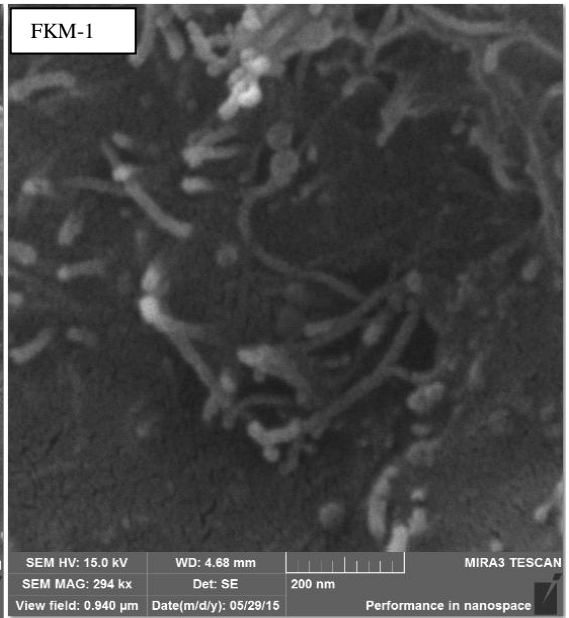
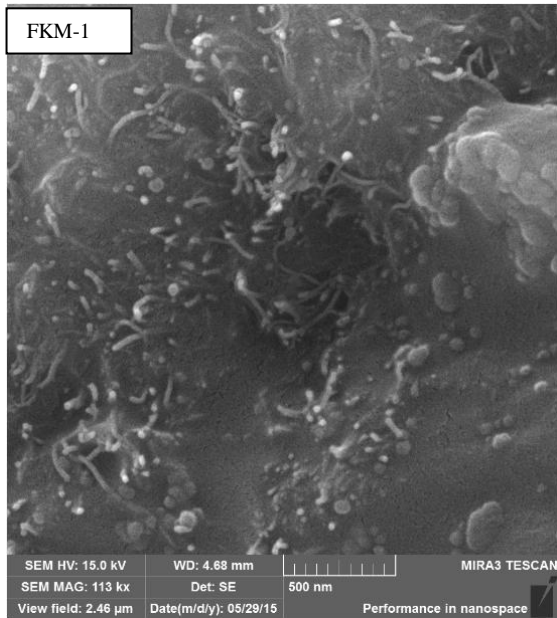
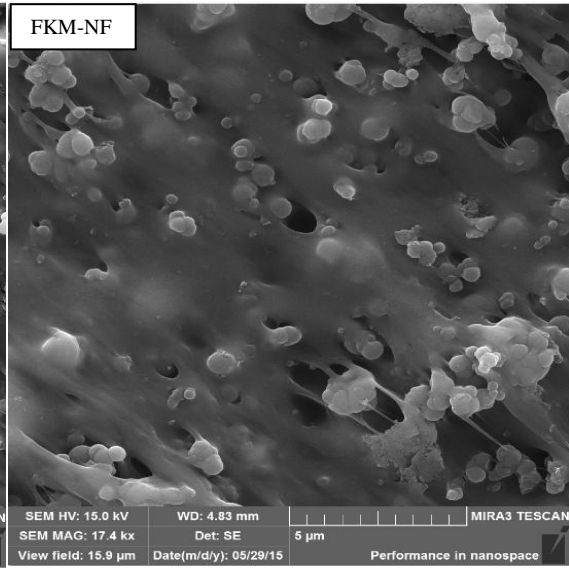
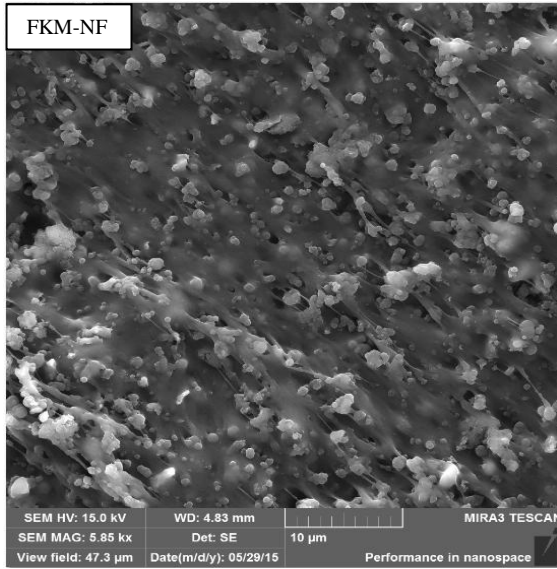
Em toda a faixa de frequência, os módulos de armazenamento com os maiores valores são aquelas com MWCNTs quando processadas pelo misturador aberto. Todos os compósitos,

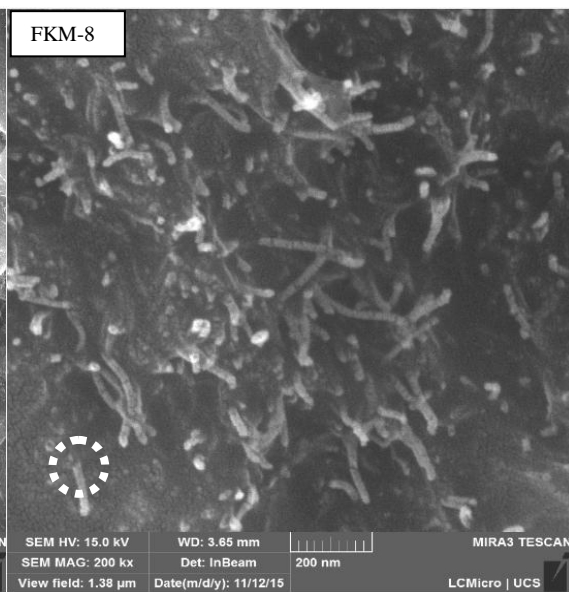
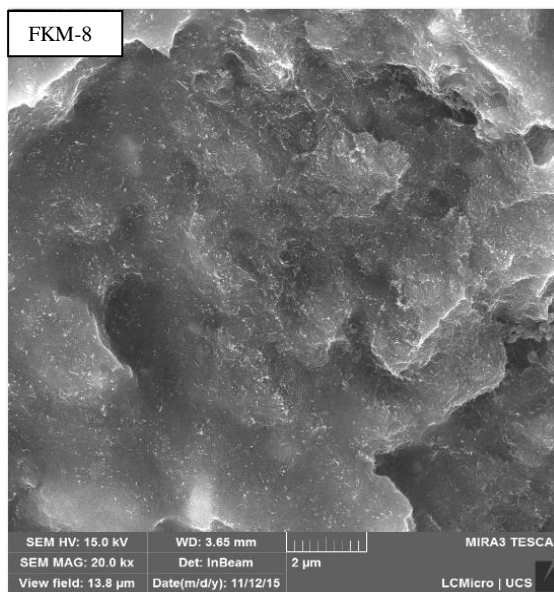
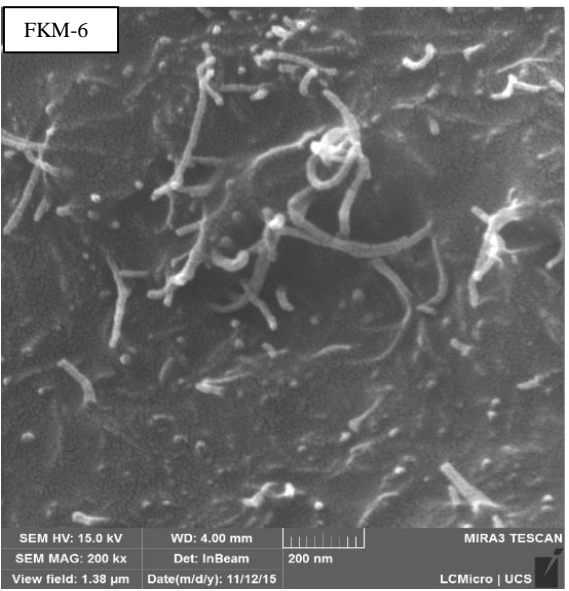
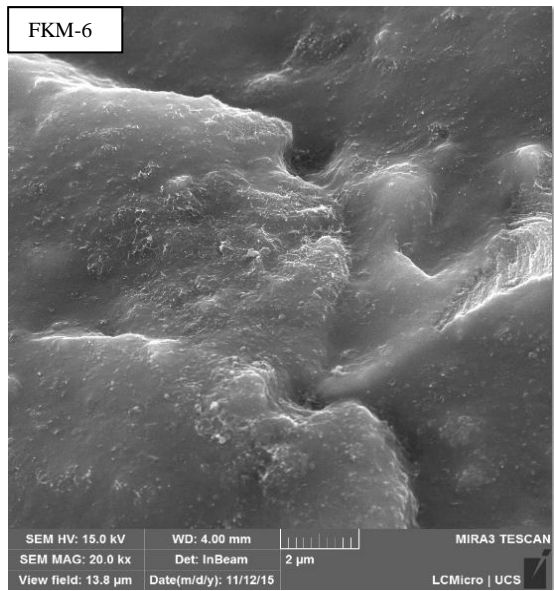
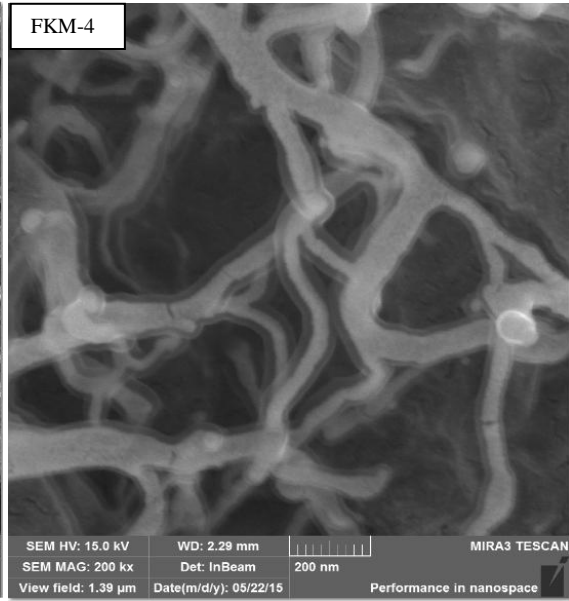
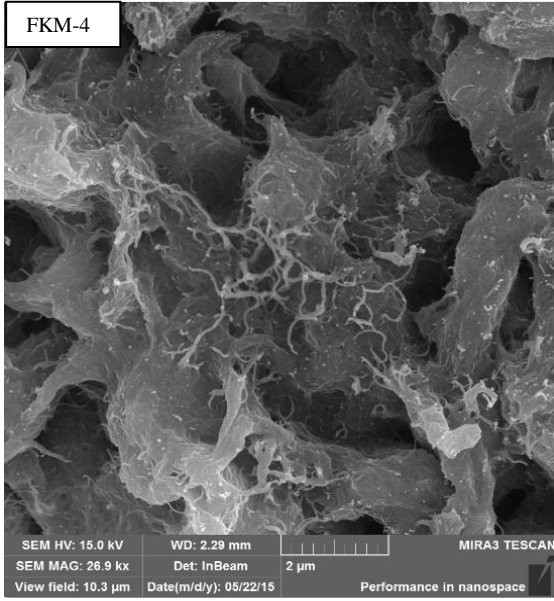
independentemente do teor de carga e do processamento que foi utilizado, apresentam um valor maior de G' do que a FKM pura. Isso reflete a interação interfacial entre as cargas nanométricas e a matriz de borracha, além da provável melhor dispersão para as amostras com MWCNTs processadas no misturador aberto. No comportamento de baixa frequência, fica mais bem observado o efeito da provável dispersão de MWCNTs nas propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos quando realizado uma etapa a mais de processamento.

4.4 MORFOLOGIA DOS COMPÓSITOS FKM/MWCNT

A Figura 22 apresenta as imagens de MEV-FEG das amostras para as diferentes composições. Deve-se lembrar de que todas contém 3 phr de MgO e 6 phr de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, substâncias facilmente detectadas nas amostras de FKM e FKM NF por grandes domínios. A qualidade das imagens é função da natureza da amostra e do preparo. A Figura 23 apresenta as imagens das amostras MWCNTs CIL.







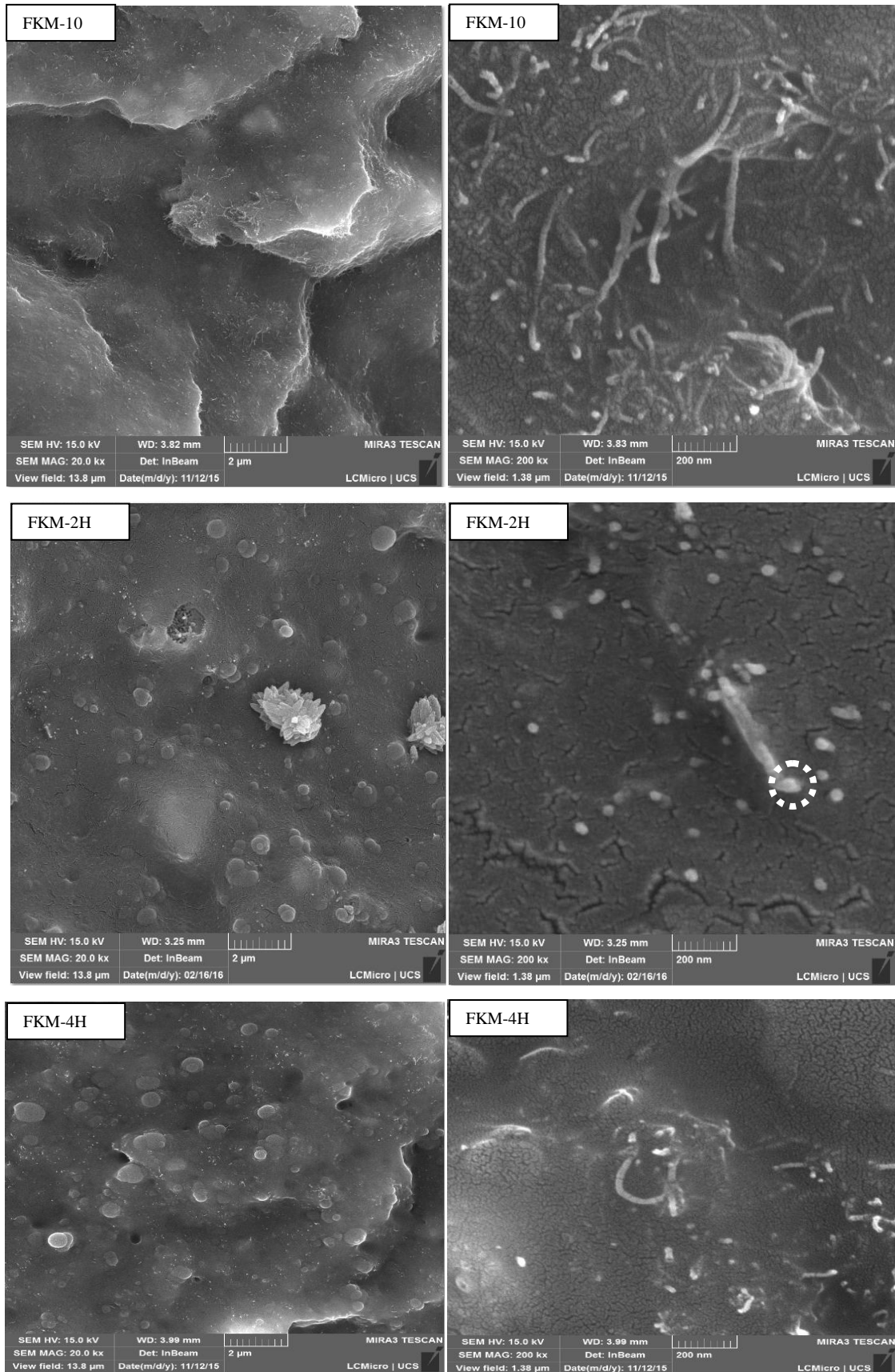
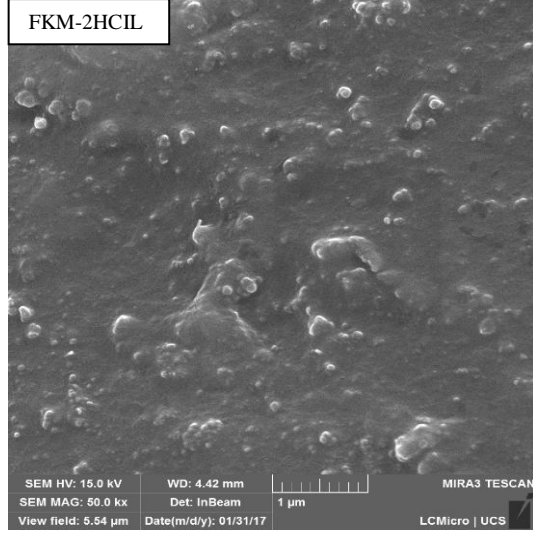
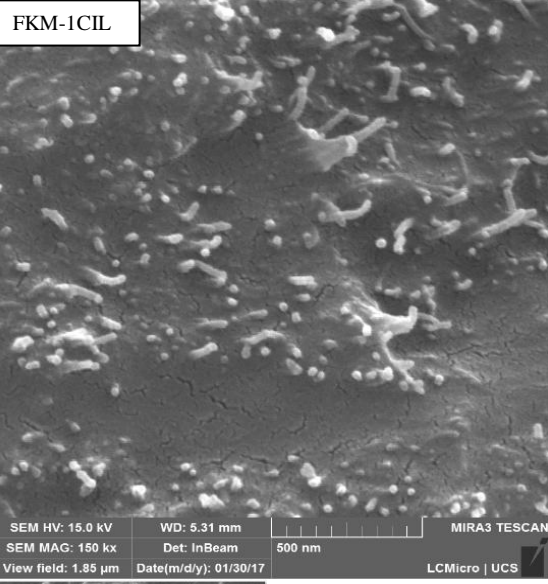
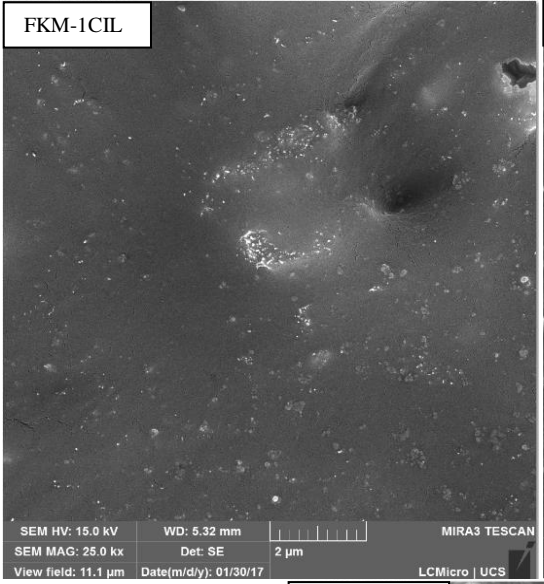
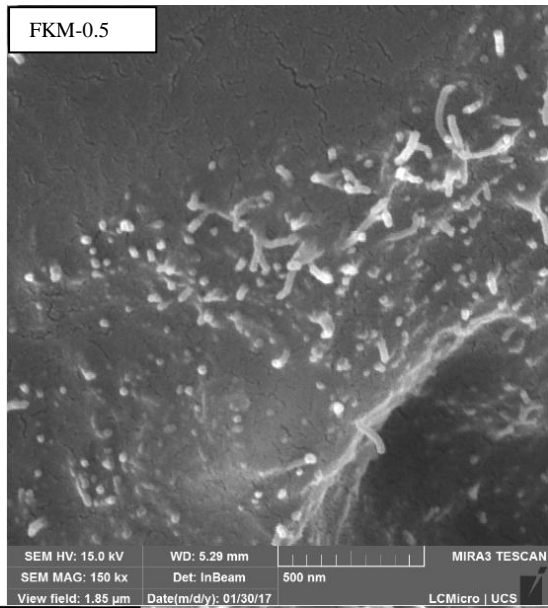
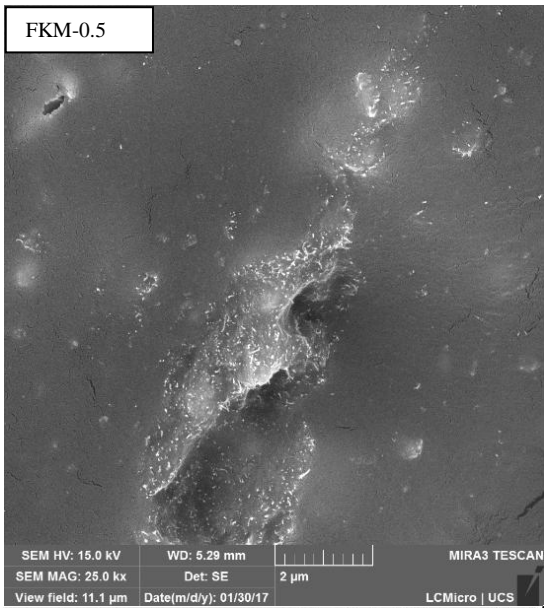


Figura 22. MEV-FEG dos compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.



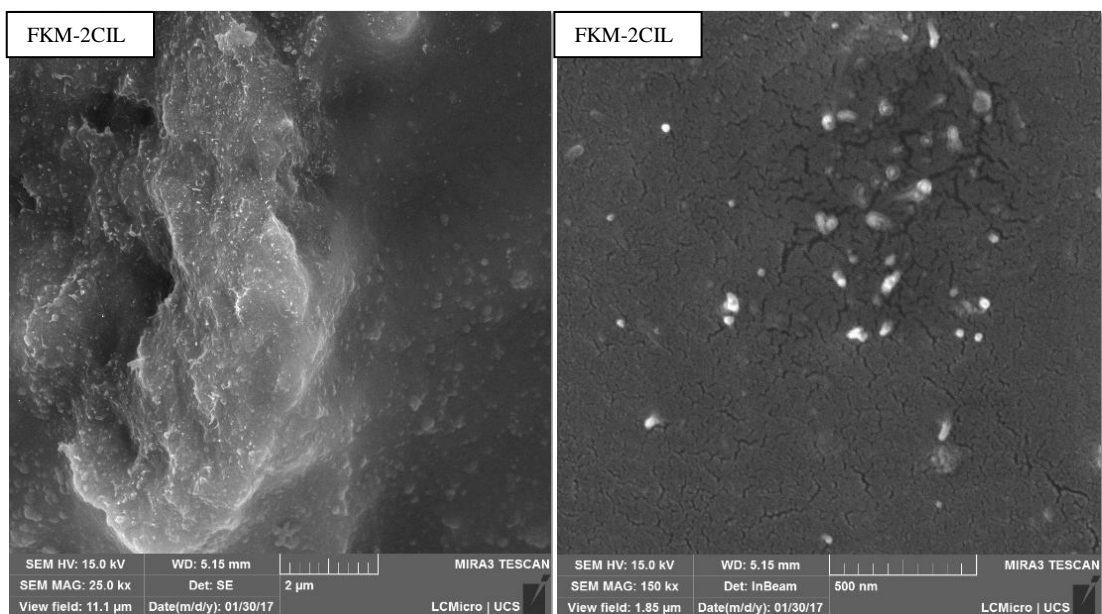


Figura 23. MEV-FEG dos compósitos FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT com uma etapa adicional de processamento, misturador aberto.

Em todas as imagens é possível identificar a presença das cargas. Na FKM pura identifica-se a presença dos óxidos na superfície do elastômero e nas amostras contendo MWCNTs a presença dos nanotubos de carbono na forma de tubos ao longo da superfície ou com respectivas pontas fraturadas, pois são imagens da superfície fraturada criogenicamente. A depender da amostra, a distribuição dos MWCNTs é detectada com maior ou menor nitidez. Tem-se uma boa distribuição das cargas em praticamente todas as imagens. A presença do negro de fumo modifica o aspecto superficial e a identificação do nível de dispersão dos nanotubos de carbono torna-se mais difícil de avaliar. Na imagem FKM-4, figura 22, é possível identificar nitidamente a formação de uma rede de nanotubos, com uma sombra mais clara envolvendo os mesmos. Interpretamos esta sombra como sendo a borracha envolvendo a superfície do nanotubo, ou seja, a interação da borracha com o nanotubo. Estas imagens ajudarão a corroborar os resultados das demais propriedades avaliadas, onde a amostra com 4 phr de MWCNTs se destacou.

As micrografias da amostra contendo negro de fumo demonstram uma mudança de textura estrutural, apresentando partículas esféricas e também muitos vazios, aparência semelhante apresentada por Das e equipe⁵⁷. Para as amostras híbridas este efeito de vazios não é observado, indicando uma mudança na morfologia pela presença dos nanotubos, ocorrendo

um efeito de sinergismo na dispersão quando usadas ambas as cargas⁵¹, ocasionando então uma estrutura de superfície mais compacta e homogênea.

Não foi observado quebra na superfície do elastômero, como visto pela Figura 24 a) em trabalho de Endo⁴, o que pode ser um indicativo de que o processo aplicado mostra-se efetivo. A imagem de um segmento de um nanotubo envolto por uma camada cinza de espessura similar a espessura do nanotubo (Figura 24 b) permite concluir que existe uma boa adesão da borracha FKM ao nanotubo. Pal e equipe⁷, através de microscopia eletrônica de transmissão, demonstrou este efeito de aderência de uma maneira mais clara, Figura 24 c).

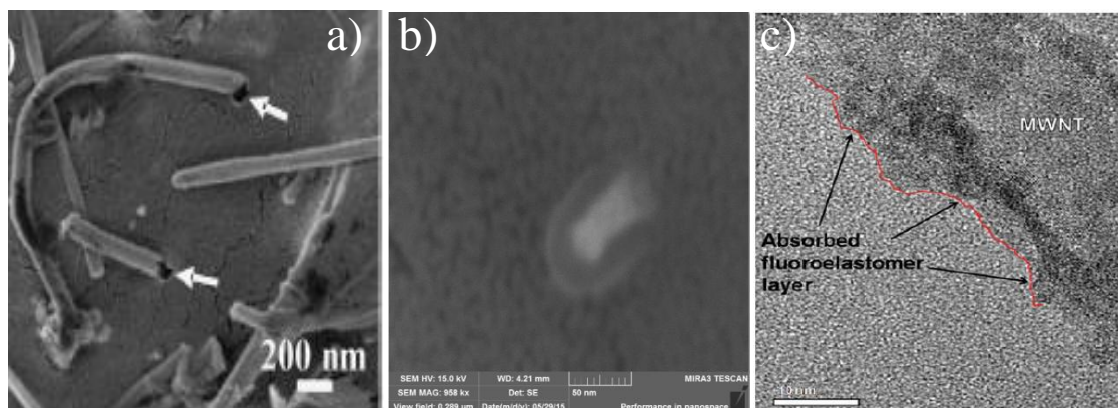


Figura 24 a). Microscopia eletrônica de varredura, demonstrando as quebras dos nanotubos na matriz elastomérica⁴, b) MEV-FEG da seção de corte da amostra 2 híbrida, alta ampliação (958Kv), nanotubos aderindo na matriz fluorelastomérica e c) Microscopia eletrônica de transmissão, demonstrando o forte efeito de adesão FKM/MWCNT⁷.

4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS FKM/MWCNT

A Figura 25 apresenta as curvas de tensão-deformação e a Tabela 8 os parâmetros extraídos das mesmas para as amostras FKM com diferentes teores de cargas. Como já mencionado na introdução, nanocargas são introduzidos em matrizes poliméricas para alcançarem-se propriedades diferenciadas, como por exemplo, de resistência à tração, permeabilidade e condutividade elétrica com baixos teores destas cargas, fator que contribui para uma menor densidade dos compósitos. Sempre que são adicionadas cargas convencionais, como o negro de fumo, a matrizes elastoméricas, vai ocorrer um aumento dos módulos devido à inclusão de partículas rígidas em uma matriz flexível, pois vários fenômenos ocorrem concomitantemente, como o envolvimento do efeito hidrodinâmico da presença da carga, a geração de uma morfologia diferenciada no sistema, assim como a

formação de uma rede de carga^{58, 59}. Quanto maior a área específica da carga, maior o número de contatos que se podem formar, e desta forma o efeito anisotrópico dos agregados e aglomerados das partículas da carga pode ter um efeito significativo.

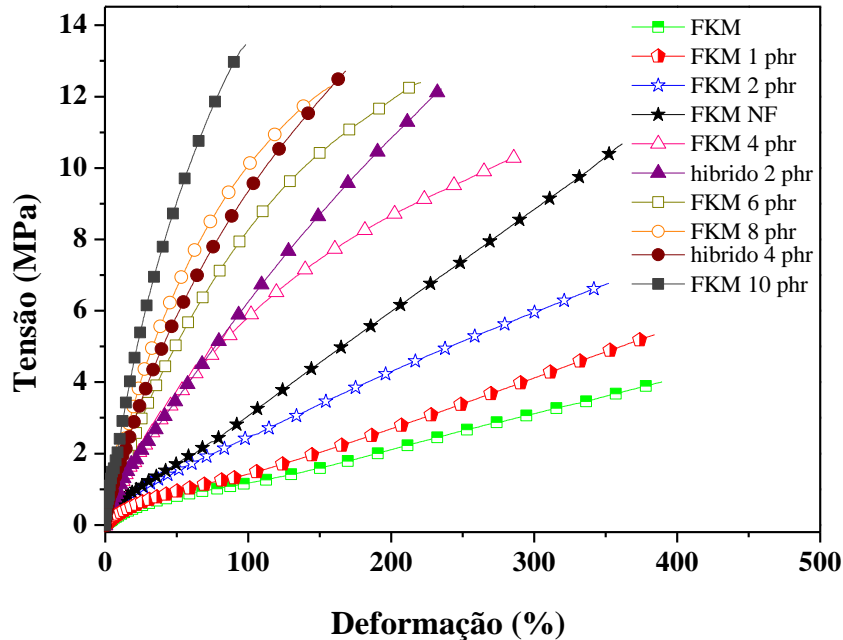


Figura 25. Resistência mecânica de compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.

Tabela 8. Parâmetros extraídos das curvas tensão x deformação.

Amostra	Módulo a 50%, MPa	Módulo a 100%, MPa	Módulo a 200%, MPa	Tensão na Ruptura, MPa	Alongamento na Ruptura, %
FKM	0,81±0,06	1,1±0,1	2,2±0,1	4,4±0,3	375±3,0
FKM NF	1,7±0,2	3,0±0,4	6,0±0,1	10,5±0,1	354±1,5
FKM 1phr	0,93±0,07	1,3±0,3	2,6±0,2	5,2±0,5	371±3,6
FKM 2phr	1,5±0,2	2,4±0,2	4,2±0,4	6,0±0,9	313±4,3
FKM 4phr	3,52±0,08	5,8±0,1	8,6±0,1	10,1±0,4	282±5,0
FKM 6phr	5,0±0,1	8,4±0,1	11,6±0,03	12,8±0,3	231±4,8
FKM 8phr	6,6±0,1	10,1±0,3	-	12,6±1,5	165±2,6
FKM10phr	9,6±0,2	13,4±0,9	-	13,3±1,2	102±7,3
FKM 2hib	3,57±0,09	6,2±0,2	10,6±0,1	12,3±0,2	235±4,7
FKM 4hib	5,8±0,1	9,3±0,3	-	12,7±0,4	102±9,4

Analisando qualitativamente a Figura 25, observa-se, como esperado, que as cargas aumentam os valores de tensão, sendo a mesma proporcional ao teor de MWCNT, ao mesmo tempo em que diminui a elongação. O perfil das curvas também é diferente. Enquanto a tensão aumenta linearmente com a deformação no caso do negro de fumo, nas composições com os nanotubos de carbono tem-se inicialmente, um aumento linear e depois um desvio

desta linearidade. Constata-se que as amostras contendo 1 e 2 phr de nanotubos apresentam uma resistência à tração menor do que a amostra com 30 phr de negro de fumo, porém a incorporação de 2 phr de nanotubos de carbono praticamente duplicou o módulo a 300%, em relação a FKM pura, enquanto a incorporação de 30 phr de NF apenas triplicou. Igualmente, um efeito já pode ser constatado com 1 phr de MWCNT. Nota-se que o efeito dos nanotubos é muito superior ao negro de fumo. A amostra FKM 4 phr, em 200% de deformação apresenta um aumento de ~400% em relação à amostra pura, enquanto a amostra com NF 30 phr apresenta um aumento de ~270%, para um teor de carga de 7,5 vezes maior, em peso. Os MWCNTs apresentam um efeito de reforço muito maior que cargas convencionais, visto que a tensão de ruptura situa-se na faixa de 11 a 63 GPa, com módulo de Young variando de 270-950 GPa⁶⁰. Foi observado grande incremento na resistência à tração já a 4 phr (0,04 fração volumétrica). Segundo a literatura^{8, 60-62}, isto acontece quando se alcança uma boa dispersão da carga na matriz e quando se estabelece uma interação acentuada entre a matriz e a superfície da carga, seja por adsorção física e/ou por ligações químicas. Este fenômeno é corroborado pelas medidas de inchamento a serem comentadas nos capítulos posteriores e pelas análises de microscopia já apresentadas.

Vale destacar, ainda, que à medida que a resistência à tração aumenta, diminui a elongação, de forma que a amostra contendo 10 phr de nanotubos sofre uma redução expressiva na sua deformação, alcançando apenas 100%, enquanto a amostra comparativa do NF resiste até 350%. Este comportamento pode ser decorrente de uma menor elasticidade da cadeia. À medida que segmentos de cadeia estão firmemente ligados à superfície da carga, estas tem a sua mobilidade restringida. As partículas rígidas transferem parte de sua resistência mecânica à matriz e reduzindo a respectiva elasticidade⁶⁰.

A amostra com maior quantidade de MWCNTs incorporada, 10 phr, não apresentou uma redução de valores de tensão na ruptura, o que poderia ter acontecido, devido a grandes quantidades de MWCNTs estarem mais propensos a apresentarem-se na forma de agregados, o que poderia deixar os nanotubos em regiões muito isoladas um dos outros, acarretando em uma redução nas propriedades mecânicas. Grandes quantidades de cargas tendem a aumentar muito a viscosidade dos compósitos, resultando em *voids defects*⁶³. Isto indica que ainda existe potencial para maiores valores de MWCNTs serem incorporados, sempre a depender da propriedade a ser alcançada.

Para efeitos de comparação a pequenas deformações, consideramos os valores de módulo relativo para 50% e 100% de deformação (Figura 26). Constata-se que os valores

aumentam com o aumento do teor de carga e como era de se esperar o maior valor determinou-se para a amostra com 10 phr, exibindo um valor de 5,6 maior do que o FKM-NF.

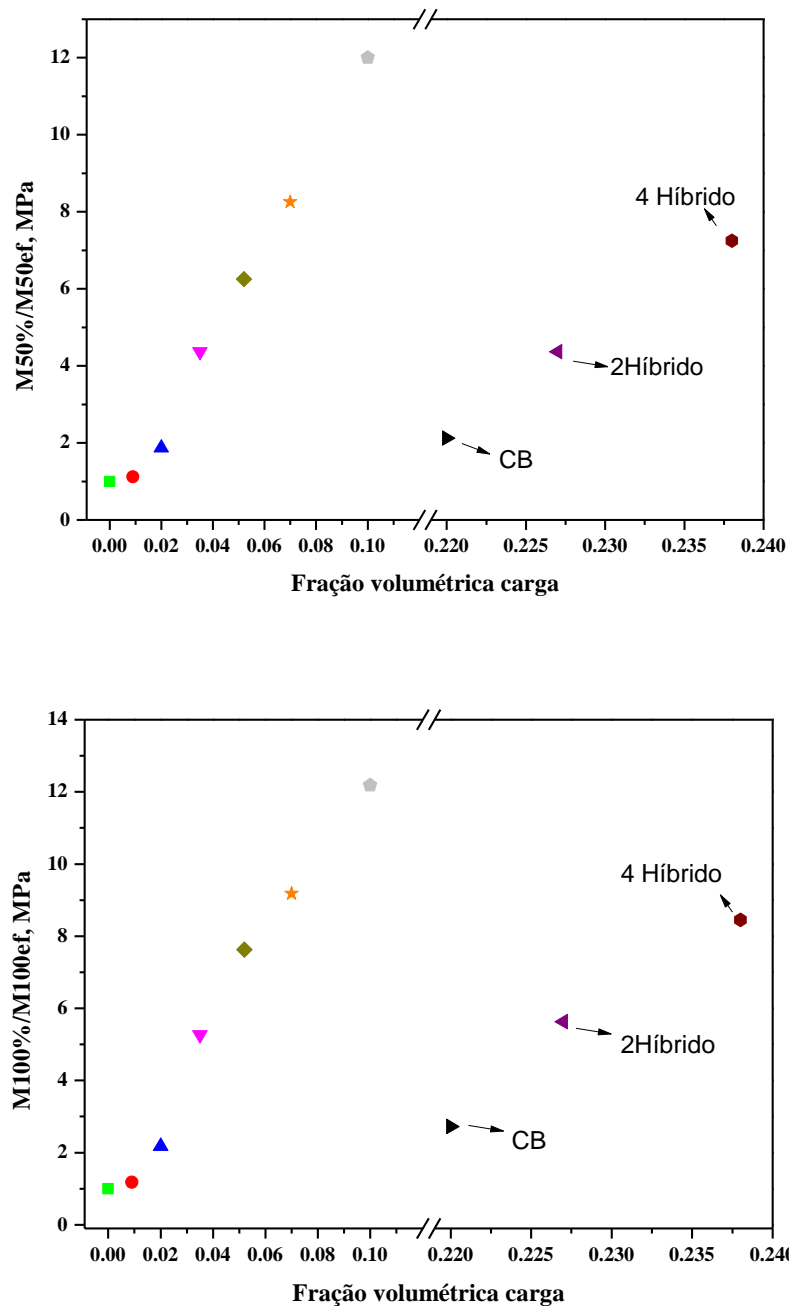


Figura 26. Módulo relativo a 50 e 100% de deformação dos compósitos FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.

Para um mesmo teor de nanotubos de carbono, as amostras que apresentaram resultados mais satisfatórios foram as híbridas. A presença de negro de fumo 990, mesmo sendo considerada uma carga semi-reforçante, aumenta a viscosidade do sistema resultando em forças de cisalhamento maiores durante a mistura e, conseqüentemente, favorecendo uma

melhor dispersão dos MWCNTs na matriz⁵¹. Ambas as cargas podem ser responsáveis por criarem uma rede híbrida homogênea, bem dispersa, devido a boa afinidade entre as duas cargas, aumentando o desempenho em muitos aspectos obtendo propriedades melhores do que o uso somente de uma carga^{51, 64}. O grau de inchamento, que será mostrado posteriormente, sugere certa interação polímero-carga ou um estado de adesão entre as duas fases estabelecidas, o que é um fator crucial para esse reforço mecânico.

Para efeito de comparação com o que existe na literatura, Pham e equipe⁵ com 6 phr de nanotubos de carbono alcançaram um valor de tensão na ruptura de 6.8 MPa, contra 12.8 MPa alcançados para amostra com 6 phr deste trabalho. Já Endo e equipe⁴, com uma composição contendo 10 phr de nanotubos de carbono, 35 phr de negro de fumo 990, 20 phr de negro de fumo 325 e 23 phr de MWCNTs, alcançaram um módulo a 50% de deformação de 18,4 MPa contra 9,6 MPa da amostra de 10 phr de MWCNT, uma tensão máxima na ruptura de 24,3 MPa contra 13 Mpa, uma elongação de 80 % contra 102 % da amostra investigada neste trabalho. Deve ser ressaltado as condições de mistura aplicados por Endo são bem distintas das aplicadas neste trabalho, as quais geraram condições de altas forças de cisalhamento além de terem utilizado MWCNT sintetizadas no próprio laboratório e não comerciais.

4.6 MODELAGEM MICROMECAÂNICA DO MÓDULO DE DEFORMAÇÃO (MÓDULO DE YOUNG) DOS COMPÓSITOS FKM/MWCNT

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 cargas. O modelo de Halpin e Tsai⁶⁵ 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 Hill⁶⁶, em que Halpin e Tsai reduziram os resultados para uma forma analítica simplificada e adaptável às cargas de reforço com diferentes geometrias, resultando na relação dada por (Equação).

$$E_c = E_m \left[\frac{1 + \eta_L \xi V_c}{1 - \eta_L V_c} \right] \quad \text{Equação 8}$$

Com E_c e E_m sendo o módulo de Young do compósito e do polímero puro, sem carga, respectivamente, V_c a fração em volume das cargas e o parâmetro η_L definido na **Equação 9**.

$$\eta = \frac{\frac{E_g}{E_m} - 1}{\frac{E_g}{E_m} + \xi} \quad \text{Equação 9}$$

Sendo E_g o módulo de Young da carga e ξ o parâmetro de forma da carga, sendo o último calculado a partir da **Equação** .

$$\xi = \frac{2}{3}f \quad \text{Equação 10}$$

Aqui f é o fator de forma, calculado para cada composição, utilizando-se a equação de Guth e Gold, apresentado no ANEXO.

Considerando-se os módulos de Young das cargas CNF e MWCNT de $\sim 10^6$ MPa⁶⁷, do NF de $\sim 10^4$ MPa⁶⁸ e do polímero puro de 0,24MPa (determinado experimentalmente neste trabalho), os módulos de Young para os compósitos sob análise foram calculados e avaliados comparativamente com os resultados dos módulos de Young obtidos experimentalmente, a partir da região linear a pequenas deformações das curvas tensão x deformação. A metodologia para o cálculo encontra-se detalhada no Anexo I.

Observa-se uma boa correlação entre os resultados numéricos e os experimentais para os compósitos com baixos teores de nanotubos de carbono, ocorrendo alteração conforme maiores teores de MWCNTs. Essa teoria não foi aplicada para amostras híbridas. Ao ter-se que assumir que o fator de forma f , calculado a partir da equação Guth e Gold para cargas anisotrópicas e que não é constante e varia para cada teor carga, este fato pode ser atribuído às diferenças na qualidade da dispersão obtida, resultando em valores diferentes para maiores teores de nanotubos de carbono. No entanto, os módulos de Young dos compósitos de FKM obtidos numericamente apresentaram uma boa correlação com os resultados experimentais, suficiente para fornecer uma ideia acerca do comportamento dos mesmos nos compósitos. Conforme maiores teores de nanotubos de carbono, menores valores de fator forma são encontrados, indicando uma maior aglomeração, conforme visto por MEV-FEG.

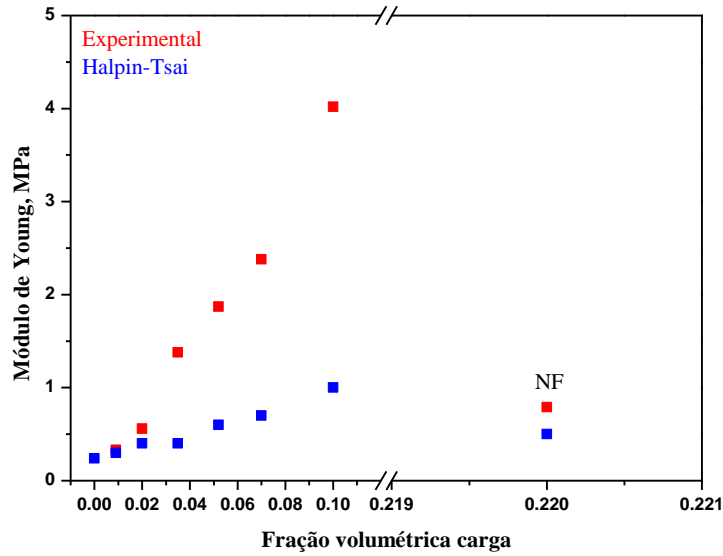


Figura 27. Módulo de Young experimental e calculados por modelo de Halpin-Tsai de compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.

A Figura 28 e a Tabela 9 apresentam as curvas de tensão x deformação e os respectivos valores numéricos das amostras com processadas no misturador aberto em comparação as amostras não processadas no misturador aberto.

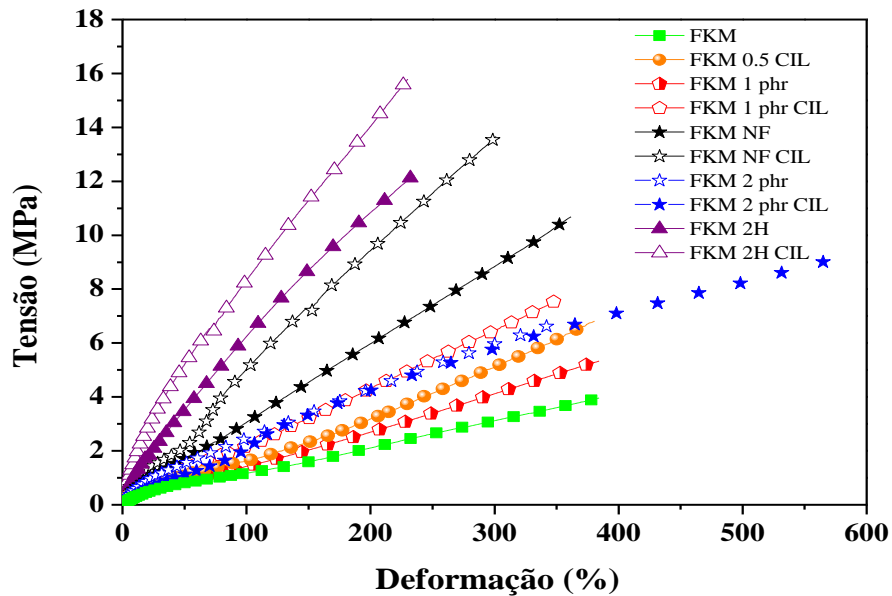


Figura 28. Influência do processamento na resistência mecânica de compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.

Tabela 9. Parâmetros extraídos das curvas tensão x deformação.

Amostra	Módulo a 50%, MPa	Módulo a 100%, MPa	Módulo a 200%, MPa	Tensão na Ruptura, MPa	Alongamento na Ruptura, %
FKM	0,8±0,06	1,1±0,1	2,2±0,1	4,4±0,3	375±3,0
FKM NF	1,7±0,2	3±0,4	6±0,1	10,5±0,1	354±1,5
FKM NF CIL	2,1±1,6	4,9±1,0	9,3±0,3	13,6±0,1	301±4,7
FKM 0.5 CIL	1±1,1	1,5±0,8	3,1±0,2	6,8±0,07	380±13,7
FKM 1phr	0,9±0,07	1,3±0,3	2,6±0,2	5,2±0,5	371±3,6
FKM1phrCIL	1,3±0,1	2,1±0,2	4,3±0,09	10,1±1,3	282±2,8
FKM 2phr	1,5±0,2	2,4±0,2	4,2±0,4	6±0,9	313±4,3
FKM2phrCIL	1,1±0,3	1,9±0,4	4,3±0,4	9±1,2	569±20,6
FKM1 2H	3,5±0,09	6,2±0,2	10,6±0,1	12±0,2	235±4,7
FKM 2H CIL	5,2±0,8	8,3±0,7	13,9±0,9	15,7±1,5	229±2,7

Fica evidente que a etapa adicional de processamento ocasiona melhora nas propriedades mecânicas das amostras. Com exceção da amostra de 2 phr, todas as demais apresentaram em geral melhores propriedades. A partir dos resultados, o maior efeito foi alcançado com a amostra FKM 0.5 phr CIL, que apresentou propriedades superiores a de 1 phr quando processada apenas no misturador aberto.

Foram avaliadas também as propriedades de tensão x deformação de corpos de prova cunhadas no sentido transversal e longitudinal em relação ao cilindro para se averiguar uma possível orientação preferencial dos nanotubos no sentido do processamento no cilindro. A Figura 29 apresenta os resultados e a partir dos mesmos não se observa este efeito. Desta forma, concluiu-se que o pós-processamento, deve melhorar, essencialmente, a dispersão. Mais nanotubos por unidade de área atuam como reforço na matriz.

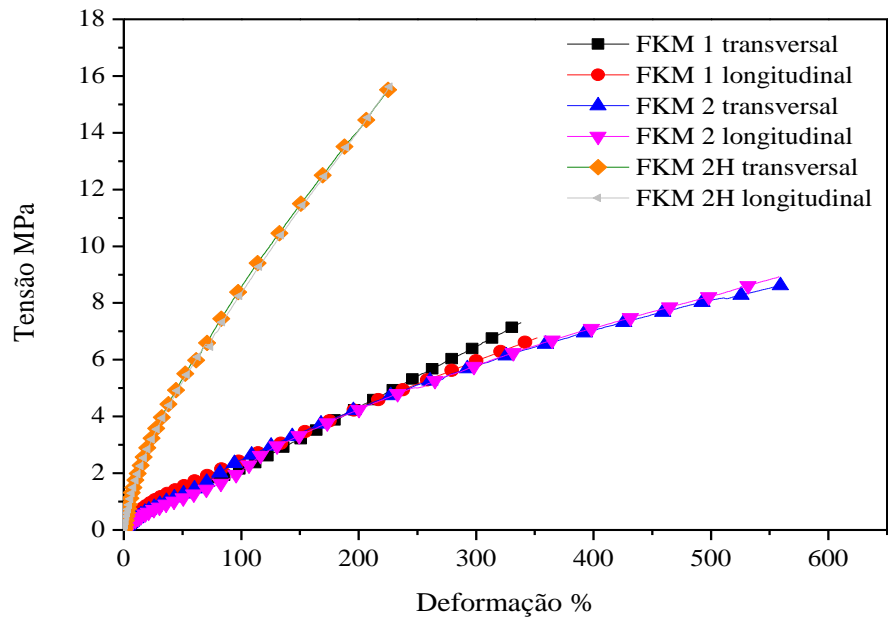


Figura 29. Resistência mecânica de corpos de prova dos compósitos de FKM/MWCNT em função da orientação de corte no pós-processamento das amostras no cilindro aberto.

A Figura 30 apresenta os módulos experimentais e teóricos calculados pelo modelo Halpin-Tsai das amostras processadas no misturador aberto, observando-se uma boa correlação entre os mesmos.

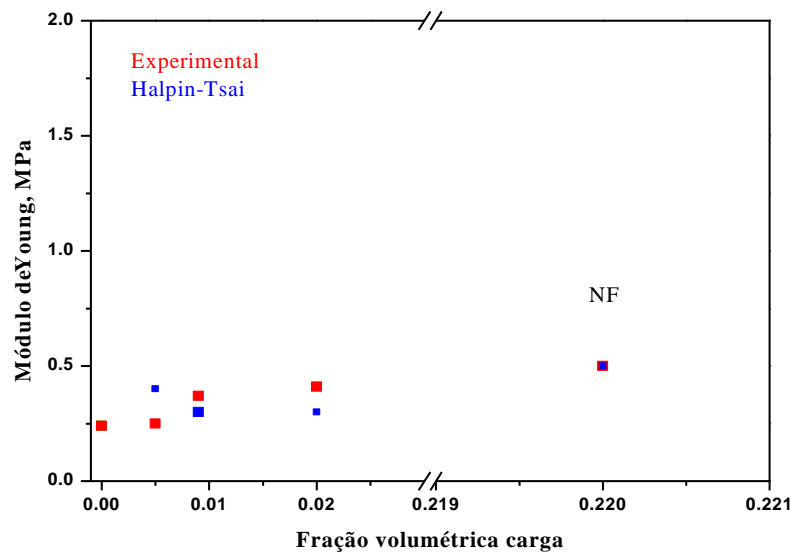


Figura 30. Módulo de Young experimental e calculados pelo modelo Halpin-Tsai dos compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT CIL em função da fração volumétrica da carga.

As Figuras 31 a) e b) e 32 apresentam os resultados de dureza Shore A das amostras. Constata-se um aumento no valor de dureza com o aumento do teor de MWCNT. O processamento adicional teve pouca influência nesta propriedade. As amostras híbridas, com pequeno teor de MWCNTs apresentaram valores maiores do que a correspondente NF. O maior valor foi encontrado para a amostra 10 phr (~84 Shore A). Incorporação na borracha de partículas sólidas resulta em um aumento de dureza (efeito de volume). A dureza de borrachas reticuladas aumenta devido a fatores como teor de carga, área de superfície específica da carga e atividade e estrutura da carga. O aumento nos valores de dureza com o aumento do teor de MWCNT pode ser devido a altas forças dispersivas entre interações carga-carga e carga-polímeros na matriz elastomérica⁵⁵. O processamento adicional não apresentou nenhuma tendência. Para efeito de comparação, Pham⁵ alcançou uma dureza de 85 shore A com 6 phr de MWCNTs e Endo⁴ 95 Shore A com 23 phr de MWCNTs.

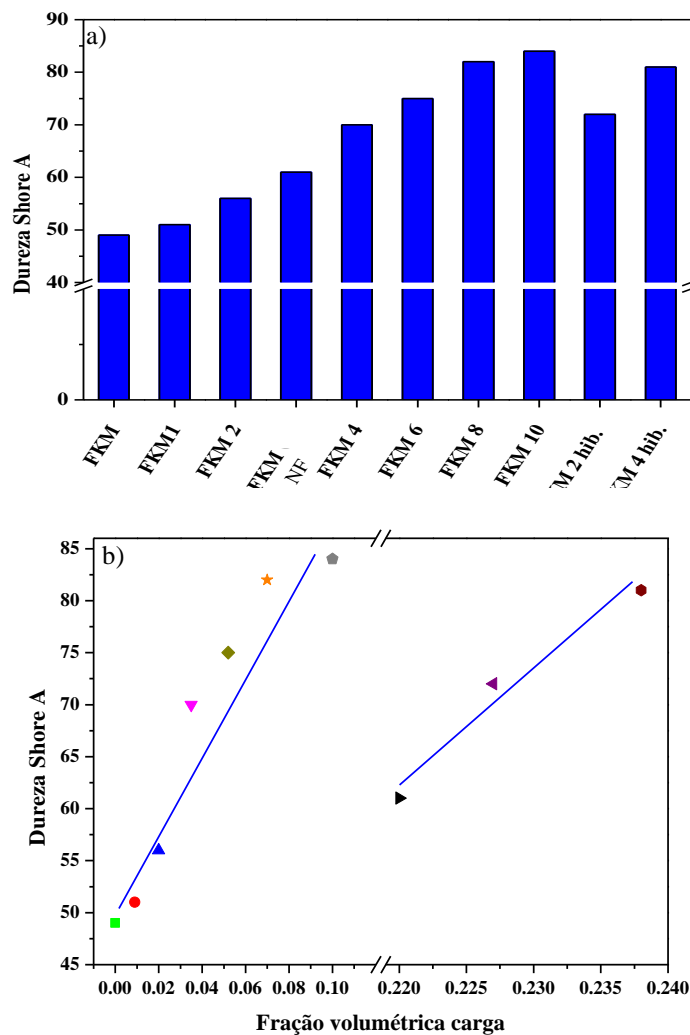


Figura 31. Dureza Shore A dos compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT em a) phr e b) fração volumétrica.

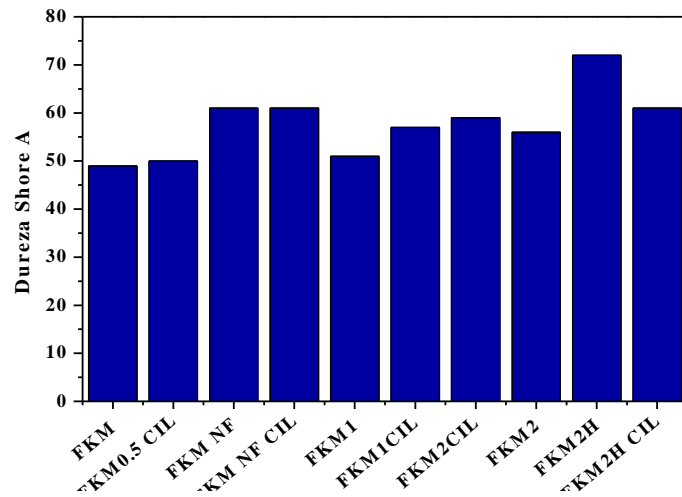


Figura 32. Influência do processamento nos resultados de dureza Shore A dos compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.

O resultado de deformação permanente a compressão, ou *compression set*, das amostras com nanotubos de carbono são apresentados na Figura 33 e 34.

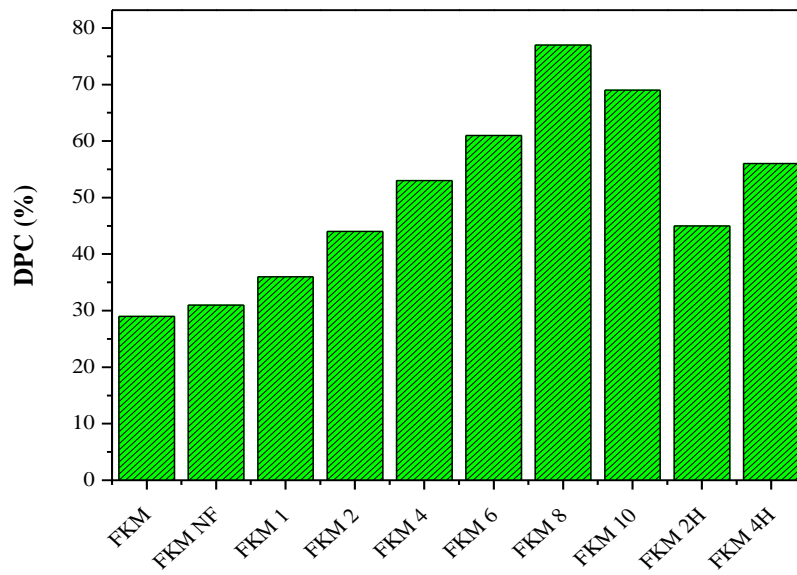


Figura 33. *Compression set* dos compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT (200°C/70h).

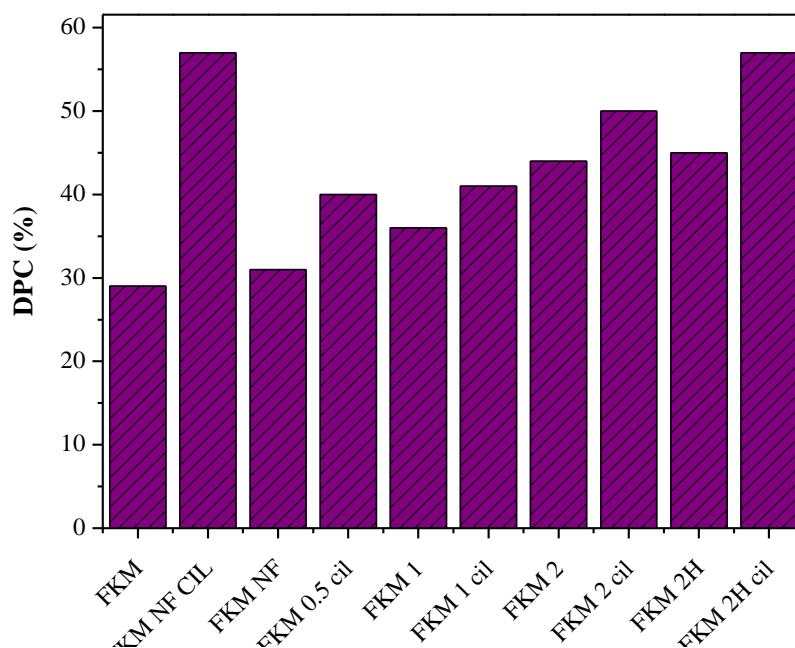


Figura 34. Influência do processamento no *Compression set* dos compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT (200°C/70h).

A presença de cargas aumenta o *compression* (e tensão) *set* devido ao molecular *slippage effect*, e o efeito é mais pronunciado pelo aumento do teor de carga, tipo de carga e área superficial específica da carga. Conforme os resultados de DPC mostrados nas Fig. 33 e 34, podemos observar um comportamento de quanto maior o teor de nanotubos de carbono, mais o material exibe comportamento plástico, deformando mais, obtendo uma recuperação menos elástica. A amostra híbrida contendo 2 phr de nanotubos de carbono não altera esta propriedade, mostrando mais uma vez que os MWCNTs quando utilizados como aditivos apresentam-se como uma excelente alternativa. O efeito do misturador aberto acabou por piorar esta propriedade, devido ao processamento adicional levar a mais pontos de restrição molecular devido a melhor dispersão.

4.7 PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DOS COMPÓSITOS FKM/MWCNT

A Figura 35 apresenta as curvas de módulo dinâmico de a) armazenamento (E') e b) perda (E'') em função da temperatura das amostras de FKM com diferentes teores de carga. O aumento do módulo de armazenamento em amostras contendo carga nanométrica é função basicamente do efeito hidrodinâmico e da formação de ligações físicas⁴. No caso dos nanotubos de carbono, ainda ocorre o efeito de área superficial muito grande, grande razão de

aspecto e boa interação com a matriz FKM, devido à polaridade, onde o efeito no módulo de armazenamento é mais evidente⁶.

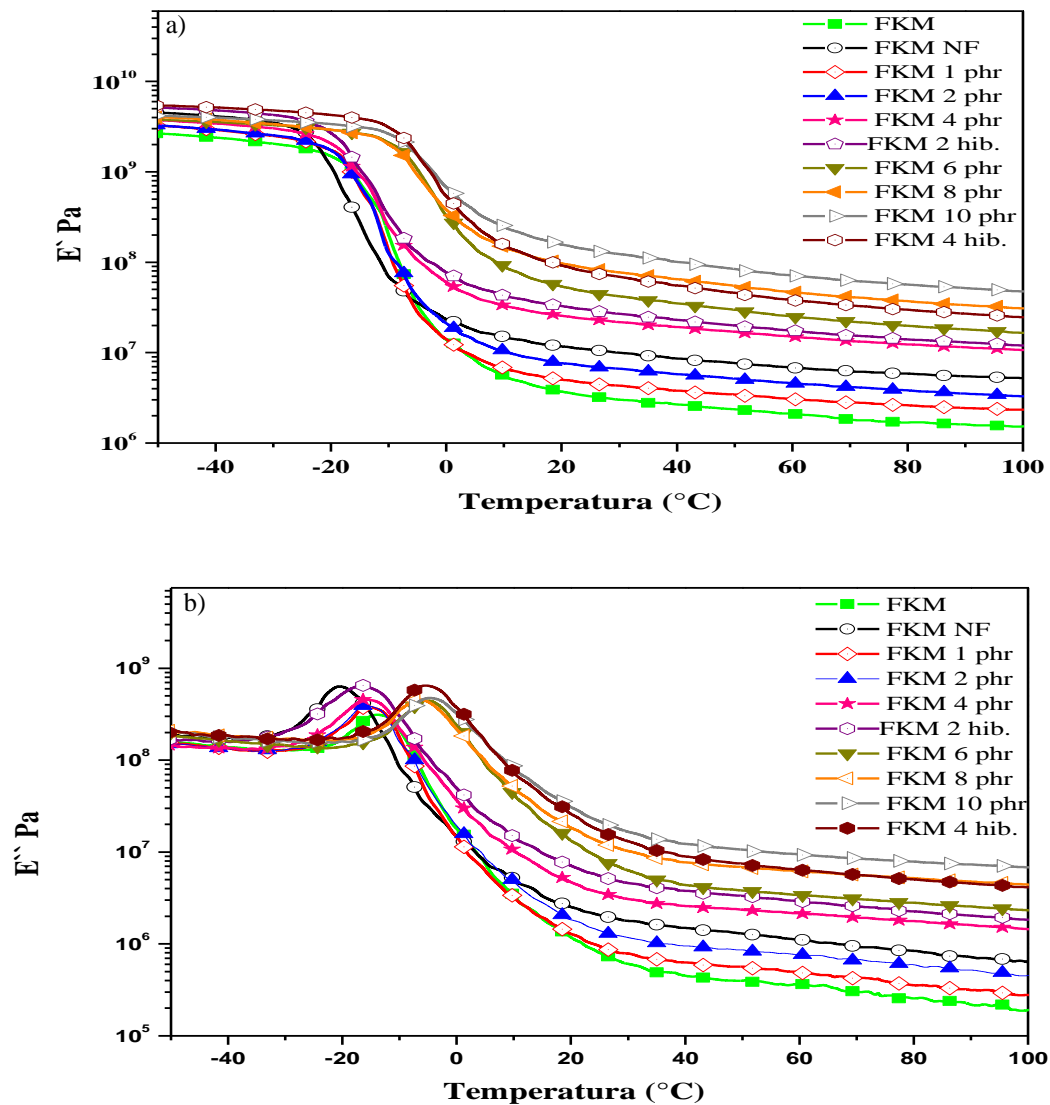


Figura 35. Variação do módulo de a) armazenamento (E') e b) perda (E'') obtidos por análise de DMA em frequência de 1 Hz para os compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.

Para o módulo de armazenamento, que corresponde à resposta elástica a deformação⁶⁹, nas três regiões analisadas (região vítrea, região de transição vítrea e no platô elástico) o valor do módulo aumenta com o teor de nanotubos de carbono, tendo o mesmo comportamento observado nas medidas de tensão-deformação. Os maiores valores de módulo abaixo da T_g foram notados para os materiais híbridos, o que corrobora os resultados anteriores e o fato do módulo ser maior um indicativo do efeito reforçante da carga⁷⁰⁻⁷⁴. Quanto mais alto o valor de

E' , menor a perda de energia sob deformação. Com o aumento da temperatura, o E' decai como consequência do aumento da mobilidade dos segmentos moleculares das cadeias poliméricas. Inicia o processo de relaxação com expansão térmica e diminuição das forças intermoleculares e, conseqüentemente, um decréscimo dos módulos^{74, 75}. A amostra FKM NF apresenta o decaimento mais abrupto, fato que pode ser atribuído a muitos aglomerados e tamanhos de partículas grandes e a carga não ser uma carga tão rígida quanto os MWCNT.

Os menores valores do módulo nas três regiões são das amostras FKM, com negro de fumo e com baixo teor de nanotubos de carbono incorporadas (1 e 2 phr), visto que no caso da amostra FKM não existe interface para transferir a aplicação do esforço da matriz para a carga e as amostras 1 e 2 phr estarem abaixo do limite de percolação, ou seja, não chegam a formar uma rede de carga, conforme já visto pelos dados reológicos. A amostra com negro de fumo apresenta este comportamento devido a ser uma carga de enchimento, não de reforço. A formação de cargas híbridas mostram-se favoráveis, pois os MWCNTs são capazes de envolverem-se e juntar-se aos agregados de NF, ajudando na esfoliação dos nanotubos de carbono. Espera-se que as nanopartículas dispersas como camadas individuais formem redes híbridas com o negro de fumo mais facilmente do que com os agregados das nanocargas².

Ainda é possível visualizar que as amostras mostram um comportamento semelhante. As curvas apresentam um decréscimo com o aumento da temperatura, sendo atribuído este fenômeno a movimentação molecular maior ocorrer pelo efeito do aumento da temperatura. Como ambas as cargas utilizadas neste trabalho restringem a movimentação molecular, é esperado então este comportamento de maiores valores de módulos de armazenamento para maiores quantidades de nanotubos de carbono. O fato do efeito dos nanotubos ser mais acentuado deve estar relacionado com a sua própria natureza rígida, pois o módulo dos MWCNTs tem valores da ordem de 103 GPa enquanto o NF apresenta valores da ordem de 10 GPa⁶. Isto fica evidenciado pela Tabela 10, onde foi obtido um grande incremento de módulo a temperatura de 40°C em comparação ao negro de fumo. A amostra FKM NF apresenta um valor de 8,3 E`Pa, enquanto a amostra 4 phr apresenta um valor de 18,2 E`PA, com valor máximo alcançado para a amostra com 10 phr, 96,7 E`PA. Isto ocorre pelo fato do teor de borracha estar efetivamente incorporado, como visto por MEV-FEG, e como a razão de aspecto dos nanotubos de carbono é de até 104, isto o torna eficaz quando comparado com o negro de fumo. Para efeito de comparação, Endo⁴ obteve a partir de 10 phr um efeito de reforço no módulo de armazenamento, enquanto nas amostras deste trabalho isso já é visível a partir de 4 phr.

Quanto aos valores de módulo de perda, E'' , os mesmos comportam-se da maneira similar ao módulo de armazenamento, ou seja, os valores acima da transição vítrea são maiores para os maiores teores de carga. O valor máximo de E'' se deslocou para temperaturas mais altas nas amostras contendo maior teor de carga. A transição observada nesta faixa de temperatura é corroborada com o módulo de armazenamento, essas amostras (FKM 6, FKM 8, FKM 10 e FKM 4H) também apresentam comportamento semelhantes no gráfico de E'' , o que corresponde a parte viscosa do material, visto que o módulo de perda corresponde à resposta plástica a deformação, relacionada à resposta viscosa do material⁶⁹. Conforme observado no módulo de armazenamento, os nanotubos estão restringindo o movimento da cooperação molecular, retendo muita energia, e como a energia é dissipada na forma de calor, quando ocorre essa dissipação, isso ocorrerá de forma mais intensiva.

O que fica evidente nos módulos de perda e armazenamento é que, apesar de o negro de fumo incorporado ao sistema, são os nanotubos de carbono que apresentam maior influência nas curvas, onde sempre quando ocorre um aumento em ambos os módulos, é devido a maiores quantidades de MWCNTs, pois estes materiais são muito mais rígidos e apresenta uma maior razão de aspecto em comparação a carga NF.

A Figura 36 e a Tabela 10 apresentam os resultados de $Tan \delta$ em função da temperatura e a temperatura de transição vítrea das amostras de FKM com diferentes teores de carga, respectivamente. A temperatura de transição vítrea é conhecida como uma transição regida pela mobilidade molecular de segmentos, e a $Tan \delta$ é utilizada para determinar esta ocorrência⁶⁹.

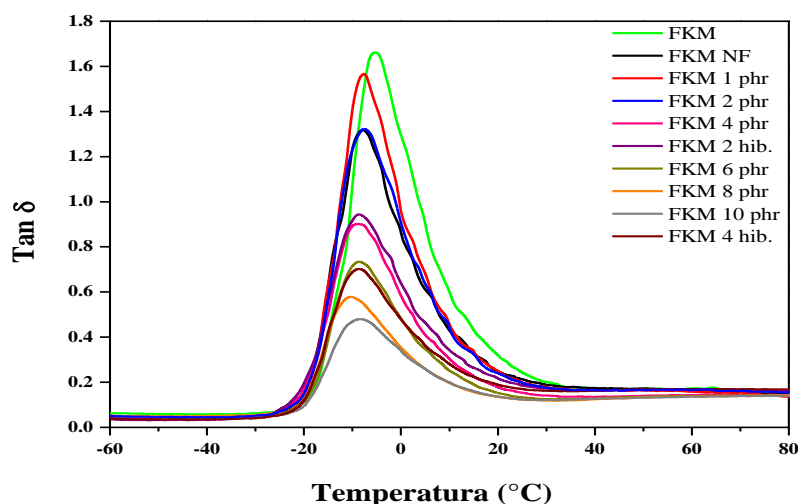


Figura 36. Curvas de $Tan \delta$ (fator de perda) obtidas pela razão dos módulos apresentados na Figura 35.

Tabela 10. Valores de T_g obtidos pela tan delta e valores de módulo obtido pelo E'' .

Amostra	Transição vítrea	Platô a 40°C E' Pa
FKM	-5	2,5
FKM NF	-8	8,3
FKM 1phr	-7	3,9
FKM 2phr	-7	5,5
FKM 4phr	-8	18,2
FKM 6phr	-8	33,4
FKM 8phr	-10	62,6
FKM10phr	-8	96,7
FKM 2hib	-8	23,2
FKM 4hib	-8	51,6

A transição vítrea é um fenômeno que ocorre em uma faixa de temperatura, não em uma temperatura absoluta, que se manifesta quando a estrutura do material sofre um aumento de amplitude de vibração molecular, ocasionando movimentos de translação, rotação e longitudinais na conformação molecular. O grau de liberdade das interfaces estruturais irá ditar os efeitos de conformação e aumento da vibração molecular dos fenômenos de relaxação que ocorrem no estado vítreo. O comportamento visto na faixa próxima a -8°C , a temperatura de transição vítrea do material, que não sofre alteração com a incorporação de nanotubos de carbono, demonstra que com o aumento da quantidade de MWCNTs, ocorre uma diminuição da altura dos picos. Outros autores constataram essa pequena influência na T_g na presença de MWCNTs⁶⁰ ou até mesmo negro de fumo⁵⁶. A literatura também cita que quando o material é submetido a uma variação de frequência, sua estrutura começa a vibrar em amplitudes cada vez maiores, pois os níveis de energia absorvidas aumentam a energia interna do sistema. Isto ocasiona um aumento do volume livre da cadeia, e esta vibração pode ainda levar as cadeias graus de liberdades suficientes para ocorrer alterações em sua conformação e rearranjo molecular. Como a T_g é caracterizada pelo aumento de vibração molecular e quebra de forças de interações⁷⁶, os nanotubos de carbono podem aumentar a distância entre as cadeias, reduzindo as forças de interação secundárias. Quanto maior o limite de percolação da rede, em uma estrutura reticulada, mais força será necessário para mover a sua estrutura, dado que o fenômeno de relaxação molecular ocorre pela cooperatividade, sendo totalmente dependentes da topologia e das forças entre as ligações químicas⁷⁵.

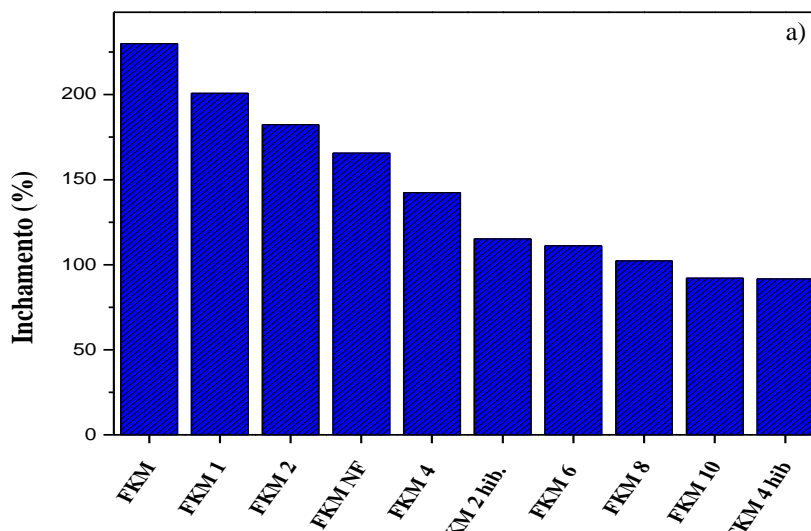
Os compósitos vão apresentando uma diminuição da sua área conforme o aumento do teor de MWCNTs. Como esta área está associada com a homogeneidade no sistema, ampla área reflete grande diferença nos tempos de relaxação e pequena área significa pouca diferença no tempo de relaxação dos segmentos de cadeia, fica evidente que os nanotubos de carbono afetam a mobilidade dos compósitos, visto que um sistema mais homogêneo

necessitará de menor cooperatividade molecular, e como os compósitos estão apresentando um menor ampliamto da curva, indica estar precisando de mais esforço para este fenômeno acontecer pelo fato dos MWCNTs estarem incluso no sistema. Isto também é um indicativo de um possível menor tempo de relaxação para os compósitos devido à presença dos MWCNTs no sistema, que dificulta a relaxação dos segmentos de cadeia.

Nos gráficos de $Tan \delta$ os compósitos estão dissipando menos energia do que as demais amostras. Isto se deve pela característica da carga utilizada, e também pela reação efetiva entre matriz polimérica e carga, além da boa dispersão e distribuição. Estes resultados confirmaram a melhoria substancial nas propriedades físicas e mecânicas com a introdução dos nanotubos de carbono. A temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos, porém não mostra alteração considerável quando introduzida cargas de qualquer espécie.

4.8 COMPORTAMENTO FRENTE MEDIDAS DE INCHAMENTO DOS COMPÓSITOS FKM/MWCNT

O grau de inchamento no equilíbrio de amostras de borracha reticuladas depende da afinidade da matriz com o solvente, da densidade de reticulação e no caso de amostras contendo cargas, também depende da interação das cadeias do polímero com a carga, assim como da geometria (forma) das partículas de carga⁷⁷. A Figura 37 apresenta os valores do a) grau de inchamento propriamente dito, e b) grau de inchamento reduzido ao mesmo teor de borracha, haja visto que a medida que aumenta o teor de carga, diminui o teor de borracha e quem sofre a ação do solvente é a fração de FKM e não a carga.



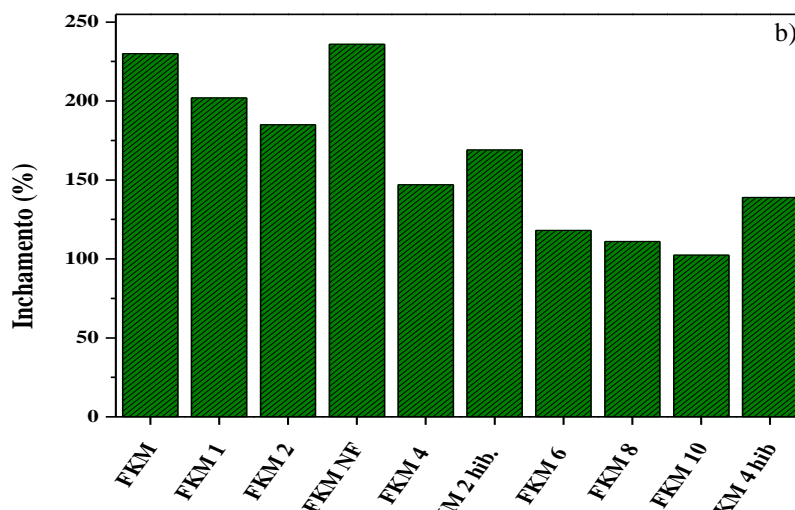


Figura 37. Teor de inchamento dos comósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT a) inchamento e b) grau de inchamento reduzido calculando somente o percentual de borracha.

Pela Figura 37 a) constata-se que o grau de inchamento diminui com o aumento do teor de nanotubos de carbono. No entanto, ao se analisar a Figura 37 b), a amostra contendo NF, dentro da precisão da medida, apresenta igual comportamento ao da amostra pura, enquanto para as demais o valor decresce com o aumento do teor de MWCNTs. Partindo do princípio que a carga não interage com o solvente (não incha), que todas as amostras contêm o mesmo teor de agente reticulante, portanto, o tamanho médio das cadeias do reticulado deve ser similar, a diminuição do grau de inchamento deve estar associada à interação da matriz elastomérica com os MWCNT. Já todas as amostras contendo os nanotubos apresentam grau de inchamento inferior, com destaque às amostras com 6, 8 e 10 phr que apresentam valores próximos a 100%, portanto, 120% menor que da amostra pura. Isto é um forte indicativo da interação dos nanotubos com a matriz.

O efeito da presença dos nanotubos frente ao inchamento das amostras observa-se, também, na velocidade do inchamento e, conseqüentemente, no tempo necessário para que as amostras atinjam o equilíbrio. A Figura 38 apresenta o grau de inchamento em função do tempo. Constata-se que quanto maior o teor de nanotubos, menor a velocidade de difusão do solvente na amostra, parâmetro proporcional à inclinação da reta (Tabela 11). Consideramos que este fenômeno é consequência e indicativo do grau de dispersão da carga, de uma maior área superficial disponível para uma interação com a matriz e da capacidade da matriz interagir com a carga.

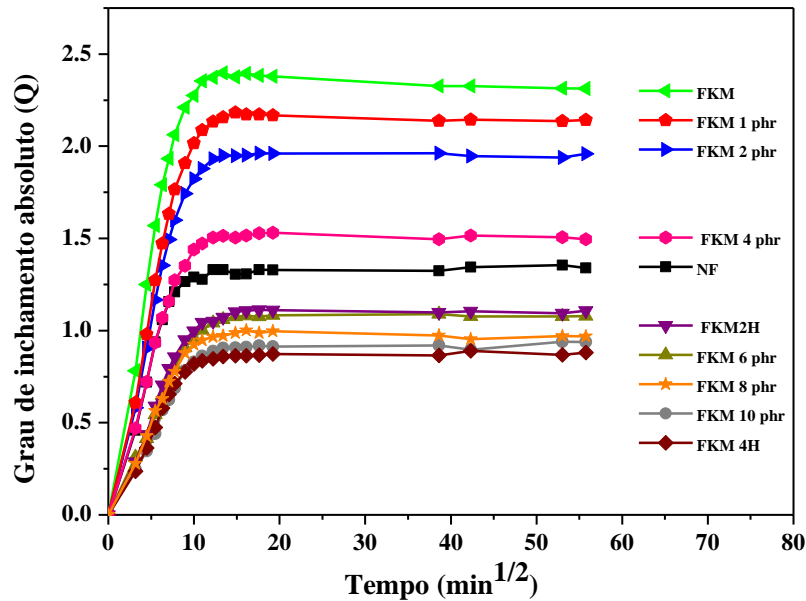


Figura 38. Equilíbrio do inchamento a 30°C em função do tempo para as amostras FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.

Tabela 11. Valores de inclinação das restas obtidas pela Figura 38.

Amostra	Inclinação
FKM	0.27
FKM NF	0.23
FKM 1phr	0.25
FKM 2phr	0.22
FKM 4phr	0.18
FKM 6phr	0.11
FKM 8phr	0.10
FKM10phr	0.08
FKM 2hib	0.17
FKM 4hib	0.16

Este efeito é mais bem ilustrado e fica mais evidente, se aplicarmos a teoria de Kraus²⁵, no qual se relaciona a diminuição do inchamento das amostras com a carga em relação à amostra sem carga e em função da fração volumétrica da carga, visto que as cargas diferenciam-se pelas densidades. Ainda existe a oclusão das cadeias dos polímeros nos agregados da carga⁶⁰.

A Figura 39 apresenta a fração volumétrica relativa do polímero no gel para os compósitos com MWCNT e NF, em função da expressão $\phi/(1-\phi)$, onde ϕ é a fração volumétrica da carga, no compósito. Segundo a teoria proposta, quanto menor o percentual de inchamento do polímero, maior será a interação polímero-carga na composição^{25, 78} e é avaliada pela inclinação da reta resultante. É possível observar que, das cargas avaliadas, a adição de MWCNT resultou em maiores restrições ao inchamento do polímero (maior inclinação da reta), com o coeficiente de inclinação da reta (m) apresentando um valor de 1,0, sendo também um indicativo de um menor grau de mobilidade para estas composições. As amostras com MWCNTs seguem o comportamento até certo teor, desviando-se, posteriormente, da teoria. Com os dados disponíveis não é possível avaliar o efeito do NF.

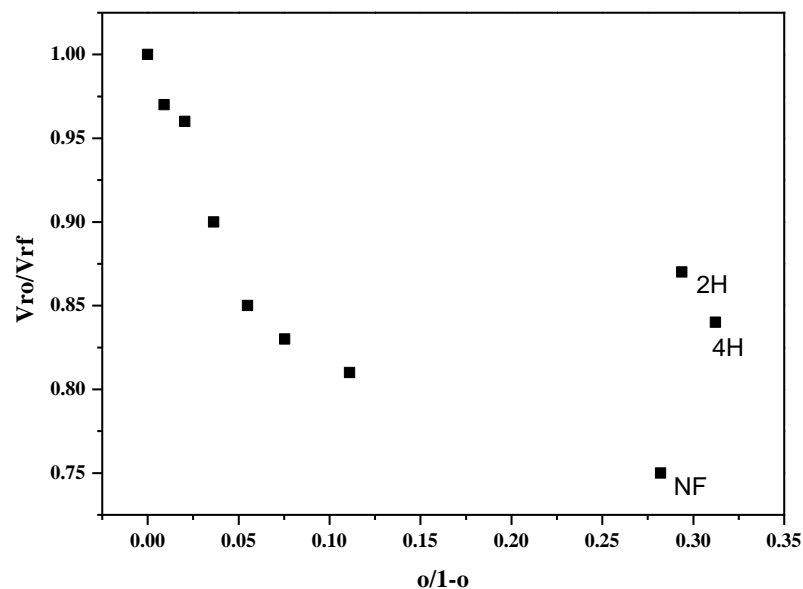


Figura 39. Aplicação da relação de Kraus a partir do inchamento em metil-eil-cetona dos compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.

Estes resultados de inchamento obtidos ajudam a corroborar com os outros resultados vistos neste trabalho, levando a um indicativo de que as interações entre a matriz fluorelastômerica e a carga MWCNTs são mais eficientes do que as NF.

A Figura 40 apresenta os valores do grau de inchamento em gasolina e óleo de motor. Os resultados confirmam a baixa afinidade da matriz de FKM por estes solventes. O inchamento em óleo de motor pode ser considerado zero, pois as diferenças estão dentro da faixa de precisão da metodologia. Os valores um pouco mais elevados na gasolina deve-se ao

fato da gasolina conter um percentual significativo de etanol, mais polar, e, portanto com maior afinidade com a borracha fluorada.

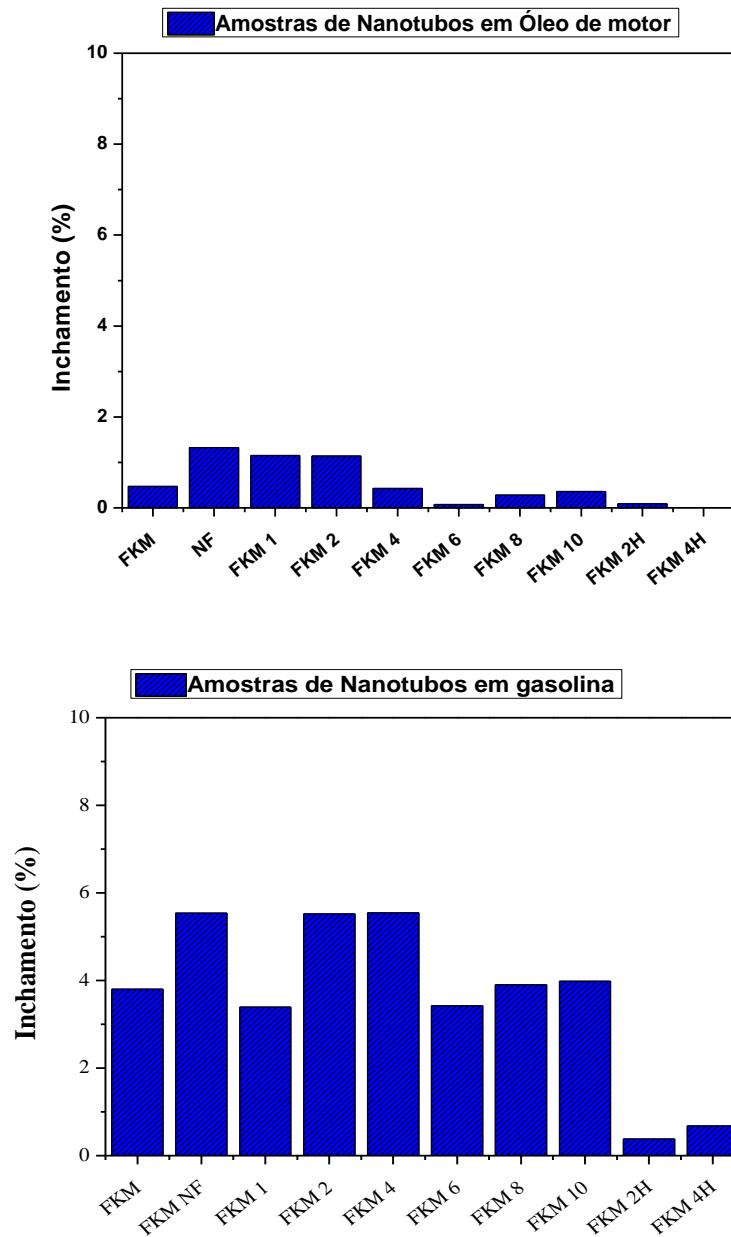


Figura 40. Grau de inchamento dos compostos FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT em a) óleo de motor e b) gasolina.

4.9 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS COMPÓSITOS FKM/MWCNT

Uma das principais propriedades buscadas nos compostos com MWCNTs é a condutividade elétrica. As Figuras 41 a) e b) registram os valores de resistividade e condutividade elétrica, determinado em um equipamento cujo limite de detecção desta

propriedade é da ordem de $1 \times 10^6 \text{ R}(\Omega)$, em função de phr e fração volumétrica da carga, respectivamente.

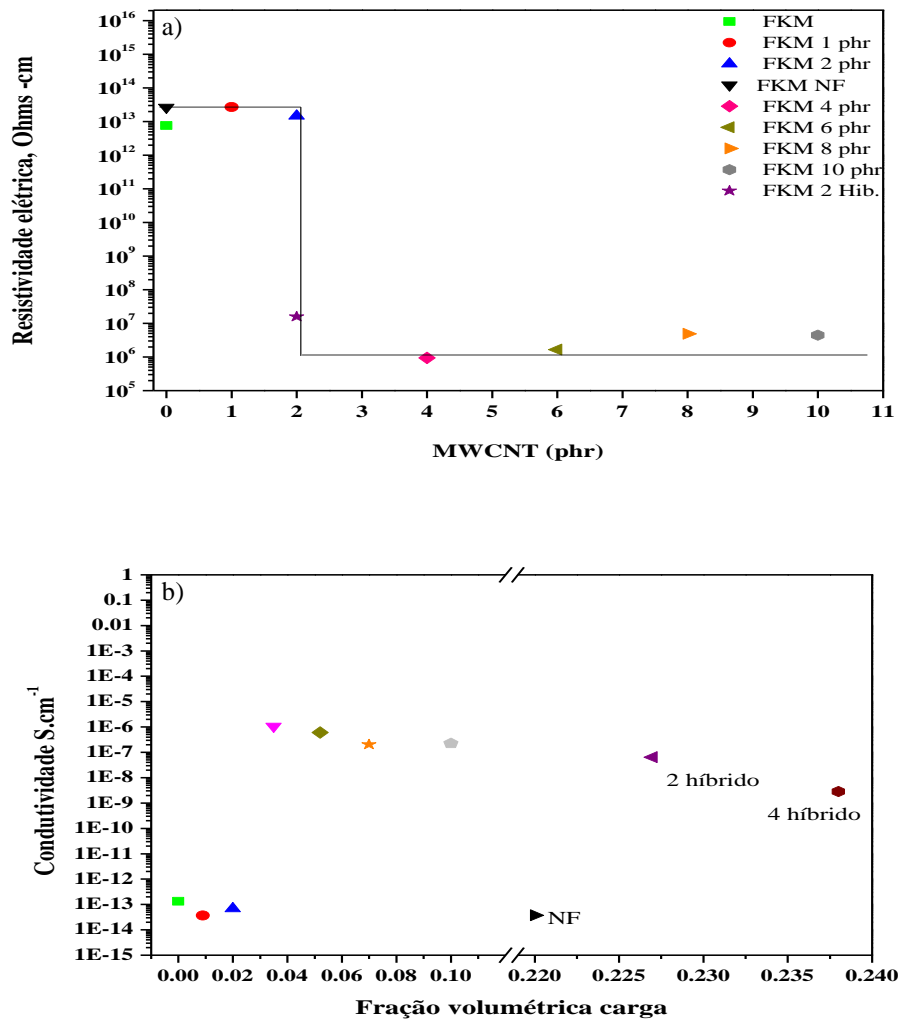


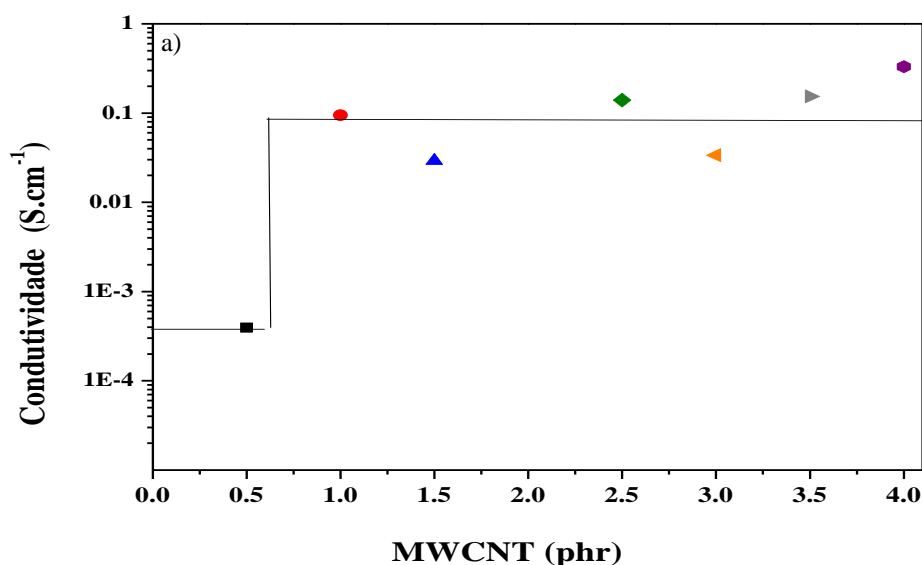
Figura 41. Resistividade e condutividade elétrica de compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT em a) phr e b) fração volumétrica.

O que se constata é que a partir da amostra híbrida 2 phr há uma variação brusca da resistividade e para as amostras com nanotubos de carbono a partir de 4 phr determinou-se uma resistividade da ordem de 1×10^6 coincidindo com a deteção do aparelho. A literatura^{79, 80} considera que uma resistividade desta ordem equivale a uma amostra condutora.

Em amostras de borrachas isolantes contendo NF determina-se o limite de percolação desta carga nas mesmas, através de medidas de resistividade. O limite de percolação de uma carga em uma borracha não condutora depende da concentração da carga, da morfologia,

tamanho de partícula, alinhamento e estrutura, bem como das interações carga-carga e carga-matriz que determinarão o estado da dispersão⁶⁰. Há a necessidade de se formar um caminho de contatos entre as partículas de carga, para a movimentação das cargas elétricas. No caso, em particular, o NF 900, utilizado neste trabalho, além de apresentar um tamanho de partícula muito grande (400 nm) o seu teor de 30 phr, deve ter sido muito baixo, visto que valores acima de 40% em peso são exigidos para borrachas começarem a atingir algum grau de condutividade⁸¹. Os menores teores de MWCNTs (1 e 2 phr) não foram suficientes para criar uma rede de conexões. Com somente esta etapa de processamento, as partículas provavelmente situam-se muito afastadas umas das outras, o que dificulta o caminho de percolação e será a matriz que ditará as propriedades de condutividade elétrica⁶¹. No caso dos outros materiais, acreditamos terem potencial para maiores valores de condutividade, pois aqueles valores alcançados são o limite do equipamento utilizado.

As Figuras 42 a) e b) apresentam os resultados da nova série de amostras em misturador aberto e determinados em equipamento mais sensível, em phr e fração volumétrica, respectivamente. Nota-se que com apenas 0,5 phr de MWCNT existe condutividade e com 1 phr o limite de percolação é atingido. A resistividade obtida para 1 phr das amostras com nanotubos de carbono foi de 10^{-1} , valor este alcançado por Endo⁴ para 10 phr de nanotubos de carbono. Valores de $\phi \sim 0,05-0,07$ foram já reportados na literatura como suficiente para se atingir o limite de percolação com *flakes* de grafite em matrizes termoplásticas⁸² e elastoméricas⁴⁷, pela dispersão das cargas no polímero em solução⁸² ou via polímero fundido⁴⁷. Observa-se um rápido aumento na condutividade a partir de $\phi \geq 0,05$ (~0,5phr).



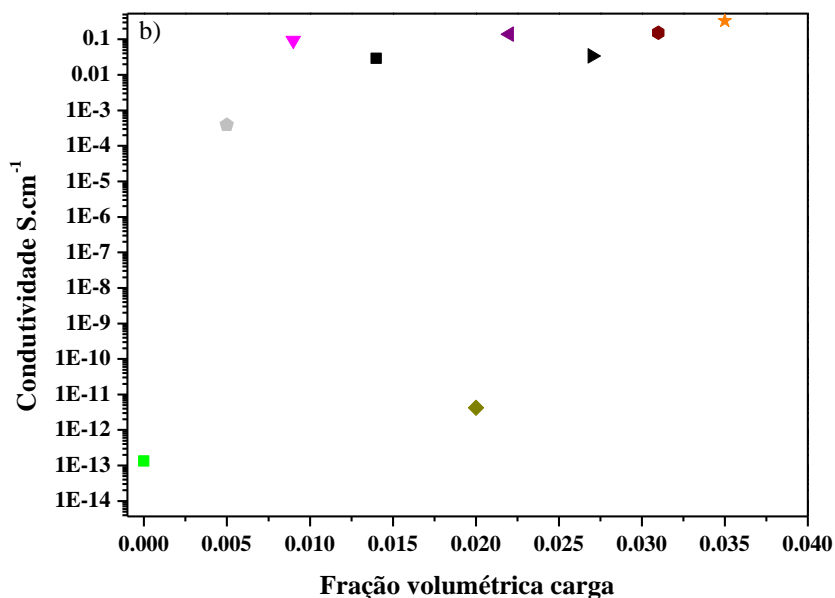


Figura 42. Condutividade elétrica das amostras orientadas no misturador aberto a) phr e b) fração volumétrica.

Quanto aos sistemas nanotubos de carbono/matriz polimérica, estudos apontam para a teoria da percolação como mudanças na condutividade elétrica, com três interações possíveis: nanotubos-nanotubos, nanotubos-polímero e polímero-polímero. Isso ajuda a explicar o fato de que quando em baixas concentrações de nanotubos, a condutividade elétrica é ditada basicamente pela matriz isolante, onde interações polímeros-polímeros serão sobressalentes às outras duas. O fato de quantidades maiores de nanotubos apresentarem melhores propriedades deve-se ao fato de aumentarem as interações nanotubos-nanotubos e polímero-nanotubos de carbono. Como observado por MEV-FEG, a boa distribuição dos MWCNTs ajuda nesta condutividade. Atingindo-se este limite de percolação, que seria a concentração crítica de nanotubos, uma transição isolante-condutora vai acontecer já a baixas concentrações. A literatura registra¹⁹ que nanotubos são mais fáceis de dispersar em matrizes poliméricas de baixa massa molecular, pois é fácil o desemaranhamento das cadeias curtas. No caso de polímeros de alta massa molecular, o que é o caso de elastômeros, o processo é mais difícil, e ainda deve-se levar em consideração que depois do processamento o elastômero precisa passar pela etapa de reticulação a altas temperaturas, o que pode contribuir para os MWCNTs virem a se reaglomerar, por isso o processo de dispersão é um fator chave.

Nanotubos de carbono têm como maior qualidade incrementar propriedades elétricas em matrizes poliméricas mesmo com baixos teores, devido a sua condutividade elétrica

intrínseca associada a alta razão de aspecto, pois facilita a probabilidade de contato entre partícula partícula, ajudando no efeito de caminho percolado⁶⁰. Notamos que os MWCNTs apresentam um enorme potencial na condutividade elétrica dos materiais.

4.10 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS FKM/MWCNT

A degradação térmica de FKM foi descrito por Banick et all⁸³, os quais afirmam ser um processo complexo que pode ser resumido por decomposição ligações carbono-carbono e por cisão e liberação da molécula de fluoreto de hidrogênio. O esquema proposto pelos autores é mostrado na Figura 43:

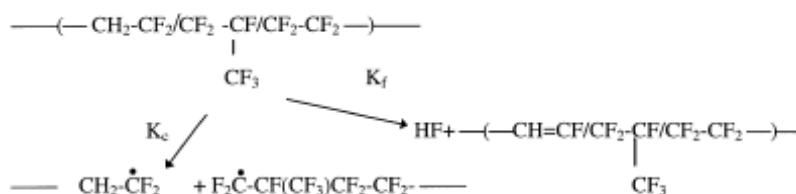


Figura 43. Esquema de degradação do FKM terpolímero⁸³.

Se o polímero decompuser pelo processo K_c , cisão de cadeia com formação de macrorradicais, envolverá todas as etapas deste mecanismo, ou seja, iniciação aleatória de decomposição com formação de radicais, propagação dos macrorradicais, transferência intermolecular de radicais e terminação por desproporcionamento ou combinação de radicais. Se a decomposição for pelo mecanismo K_f , haverá geração do resíduo finito, fluoreto de hidrogênio. Os autores observaram por FTIR que a intensidade da banda referente aos grupos funcionais C-F decai com o aumento da temperatura, enquanto a intensidade banda em 1632 cm^{-1} , referente às ligações C=C, não mostra variação significativa, concluindo que a degradação acontece com liberação de HF. No entanto, a cisão de ligações C-C da cadeia principal envolve a quebra de ligações C-F de grupos laterais bem como da cadeia principal, levando a formação de voláteis como trifluormetano (a degradação de grupo lateral) normalmente junto com fração de vinilideno fluorado (cisão da cadeia principal)⁵⁷.

A Figura 44 apresenta a perda de massa em função da temperatura e a Tabela 12 os respectivos valores decorrentes das análises termogravimétricas conduzidas a uma velocidade

de 10°C por minuto. Os materiais que apresentaram melhor estabilidade térmica foram os que contem negro de fumo. A incorporação dos MWCNTs não aumentou a estabilidade térmica dos compósitos, conforme relatado por outros autores^{5, 84}.

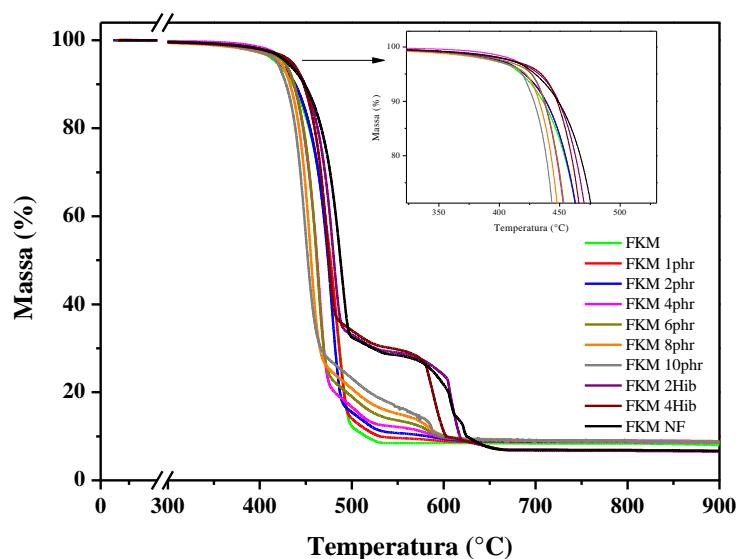


Figura 44. Perda de massa em função da temperatura dos compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e MWCNT.

Tabela 12. Resultados da análise termogravimétrica (TGA) das amostras.

Amostra	*DTG _{máx} (°C)	**T _{di} (°C)	Massa Residual (%)	Valor Teórico Resíduo (%)
FKM	484	451	8,0	7,3
FKM NF	488	463	6,7	5,5
FKM 1phr	484	454	8,6	7,0
FKM 2phr	478	455	8,6	7,0
FKM 4phr	464	445	8,9	6,8
FKM 6phr	462	445	8,8	6,6
FKM 8phr	454	438	8,7	6,5
FKM10phr	449	432	8,6	6,4
FKM 2hib	479	459	6,5	5,4
FKM 4hib	473	455	6,7	5,3

*DTG_{lmax}(°C) = temperatura máxima da taxa de degradação

**T_{di} (°C) = temperatura de degradação inicial

O alto teor de resíduos justifica-se pela presença dos aditivos minerais, MgO e Ca(OH)₂ na formulação. A Tabela 12 apresenta os valores teóricos calculados em função destes teores, lembrando que o hidróxido de cálcio irá se transformar em óxido. Todas as amostras apresentam um comportamento similar, que consiste em uma variação brusca de massa, até uma perda de aproximadamente 70% de sua massa, quando a sua velocidade de

decomposição torna-se lenta. Além, disso, ocorre um comportamento diferenciado a partir de 600°C tendo em vista que houve troca do gás de arraste de N₂ para ar sintético.

Fluorelastômeros são conhecidos por sua estabilidade térmica muito superior às demais borrachas sintéticas, devido à sua polaridade oriunda das fortes energias de ligações C-F e estrutura helicoidal da cadeia principal⁵. As interações físicas e/ou químicas, em polímeros menos resistentes à degradação térmica, capazes de formar ligações cruzadas intermoleculares, podem ter a estabilidade térmica aumentada pela presença dos nanotubos de carbono, ou ainda se beneficiariam da natureza antioxidante dos nanotubos, o que também poderia ajudar no aumento da estabilidade térmica do material⁵. No caso em estudo, a adição de MWCNTs desestabiliza os compósitos e inicia uma degradação precoce. Toda degradação polimérica ocorre por cisão e é autocatalítica, quando começa a degradação ela não é interrompida. Os nanotubos de carbono também começam a oxidar, porque existem metais residual em sua composição, então maiores teores de nanotubos de carbono tendem a diminuir a estabilidade térmica. Ainda existe o fato de que nanotubos de carbono de paredes múltiplas apresentam mais defeitos em sua estrutura do que os nanotubos de parede simples, sendo menos estáveis. A transferência de calor em MWCNT ocorre através de um mecanismo de condução de fônons. A transferência de fônons de tubo para tubo é possível somente quando eles estão em contato próximo entre si. No entanto, isso é extremamente difícil em compósitos elastoméricos, pois existe sempre uma fina camada de borracha (na faixa de nanômetros) entre os tubos⁸⁵. Esperava-se que as cargas utilizadas neste trabalho, isoladas ou em conjunto, apresentem pouca ou nenhuma alteração na estabilidade térmica. Ao contrário da condutividade elétrica, onde o caminho de percolação formado a partir das cargas é o maior responsável, a condutividade térmica aparenta ser mais sensível a ligações interfaciais entre polímero-carga⁶¹. Uma redução nesta propriedade para maiores teores de nanotubos de carbono pode ser devido à presença de ligações químicas covalentes entre os MWCNTs e a matriz polimérica, o que diminui a condutividade intrínseca dos tubos, atuando como centro de espalhamento para a propagação de fônons ao longo dos tubos⁸⁶. A estabilidade térmica dos compósitos é afetada devido a dispersão, quantidade carga e interação polímero-carga.

4.11 PROCESSAMENTO DE FKM/NANOFIBRAS DE CARBONO (FKM/CNF)

As Figuras 45 e 46 apresentam as curvas de torque em função do tempo e da fração volumétrica, respectivamente, das amostras FKM/CNF. De certa maneira, todas as amostras

apresentam um perfil semelhante, com um torque final proporcional ao seu teor de carga, comportamento semelhante ao observado para os nanotubos de carbono, com o valor máximo de torque final registrado em 38 dNm para a amostra híbrida com 2 phr.

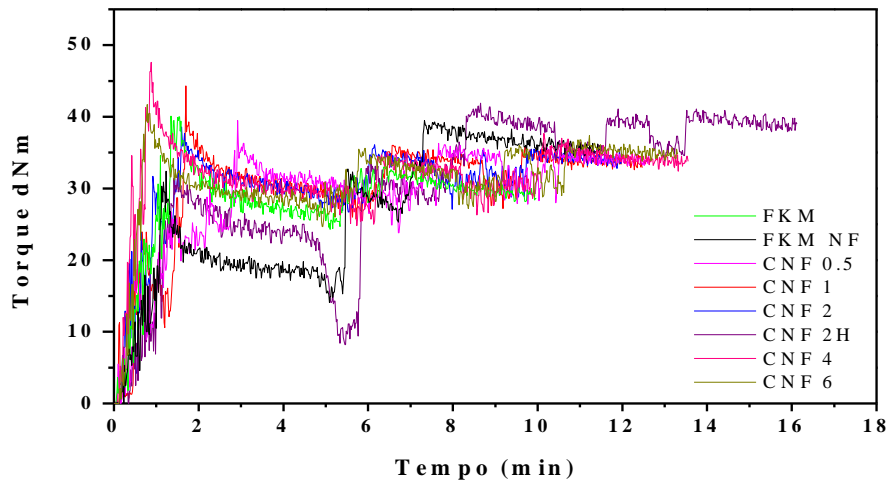


Figura 45. Evolução do torque em função do tempo para os compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF.

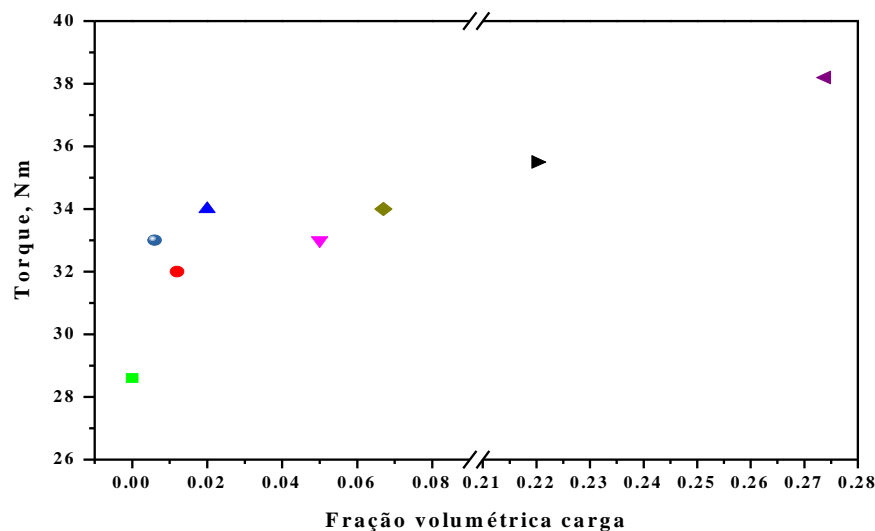


Figura 46. Evolução do torque final em função da fração volumétrica de compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF.

Observa-se um aumento progressivo do torque em função do aumento da fração volumétrica de nanofibras de carbono. O comportamento de fluxo no misturador é complexo devido à complexa geometria dos rotores, que permite cisalhamento e incorporação. Cabe destacar que a dispersão da carga em câmara de mistura fica prejudicada pelo tipo de rotores disponíveis para a realização deste trabalho. Espera-se uma melhor dispersão utilizado-se

rotores em forma de rolos. Vale ressaltar que esses tempos de processamento foram ajustados para tentar reproduzir um processo industrial, sendo visando diminuir os tempos de mastigação e atingir o resultado de dispersão das cargas na matriz polimérica.

4.12 CARACTERÍSTICAS DE CURA DOS COMPÓSITOS FKM/CNF

Podemos notar pela Figura 47 e Tabela 13 que os compósitos com nanofibras de carbono apresentam um menor tempo ótimo de cura, T_{90} , maior tempo de segurança e maiores valores de torque máximo em relação à amostra sem carga. Avaliando estas mesmas propriedades, a influência do misturador aberto é obtido para a amostra CNF 0.5 phr em relação ao T_{90} , onde maior valor é obtido. Provavelmente, é um indicativo de uma melhor dispersão, presença de um maior número de partículas por unidade de área, capazes de influenciar o processo.

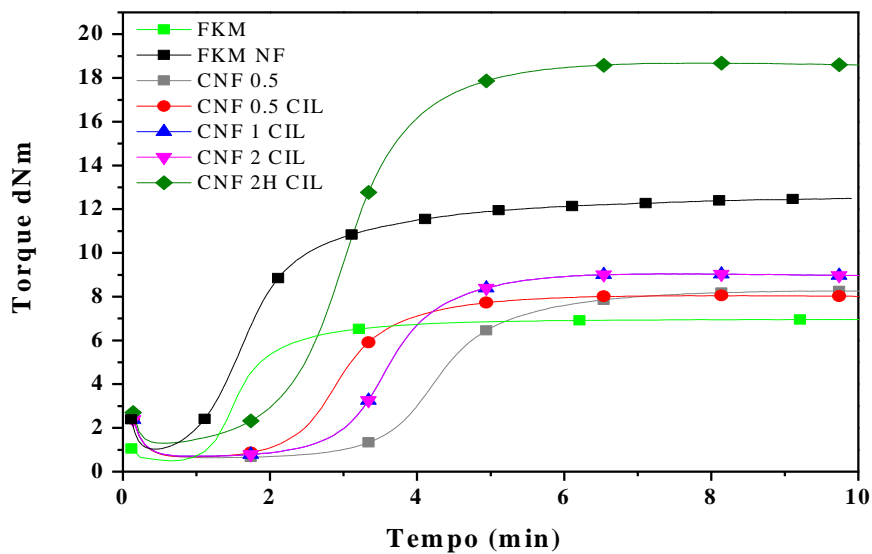


Figura 47. Curvas reométricas de compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF a temperatura de cura de 177 °C.

Tabela 13. Características de reticulação dos compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF.

Amostra	Ts ₁ , min	T50, min	T ₉₀ , min	ML, torque mínimo (N*M)	MH, torque máximo (N*M)	Δtorque(MH- ML)
FKM	1,2	1,6	5,4	0,4	6,9	6,5
FKM CB	1	1,7	3,7	1	12,4	11,4
CNF 0.5	3,5	4,3	5,8	0,6	8,2	7,6
CNF0.5CIL	2,3	2,9	4,2	0,6	8	7,4
CNF 1 CIL	3	3,7	4,9	1,1	7,8	6,7
CNF 2 CIL	2,8	3,6	4,7	0,7	9	8,3
CNF2HCIL	1,7	3	4,3	1,2	18,6	17,4

Cargas de reforço à base de carbono (nanofibra de carbono, negro de fumo e grafite expandida) podem atuar absorvendo parte do acelerador básico, tornando estas espécies indisponíveis para curar, o que atrasa a reticulação em geral, ou acelerando o processo de reticulação, sempre dependendo de fatores como tipos de agentes de cura e cargas utilizadas, como também teores usados^{52, 53}. As nanofibras de carbono, neste sistema, apresentam uma diminuição dos valores de T₉₀ em comparação a amostra sem carga e aos sistemas com nanotubos de carbono. Pode ser visto que a exemplo dos nanotubos de carbono, as nanofibras de carbono, com o aumento do teor, ocasiona uma modificação nos formatos da curvas reométricas e um aumento do torque máximo.

A Figura 48 apresenta a diferença entre o torque máximo (MH) e o torque mínimo (ML), em função da fração volumétrica, com destaque à amostra híbrida com 2phr de CNF.

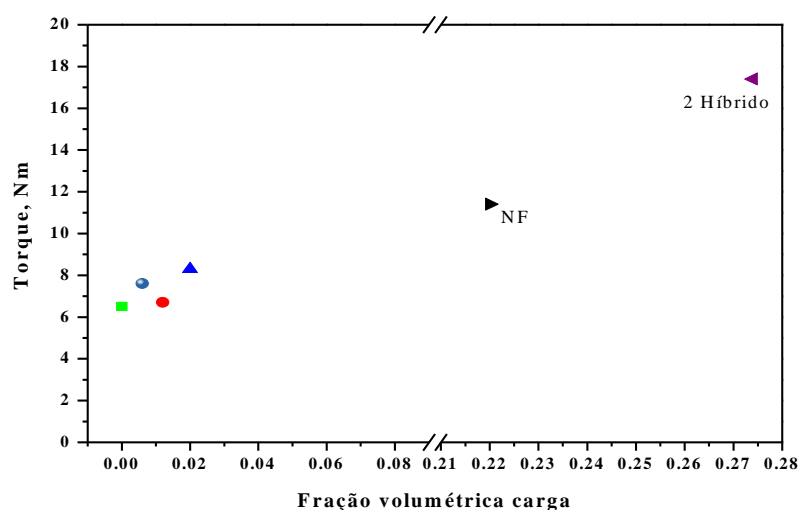


Figura 48. Δtorque(MH-ML) de compósitos FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF determinados a partir da curva reométrica em função da fração volumétrica.

4.13 PROPRIEDADES REOLÓGICAS POR RPA DOS COMPÓSITOS FKM/CNF

Na Figura 49 a) é apresentada a dependência não linear de módulo de armazenamento (G') para as amostras FKM não curadas contendo diferentes teores de carga e b) o logaritmo do módulo elástico G' reduzido, (G'/G'_0) onde G'_0 é a amostra sem carga, em função da fração em volume de carga.

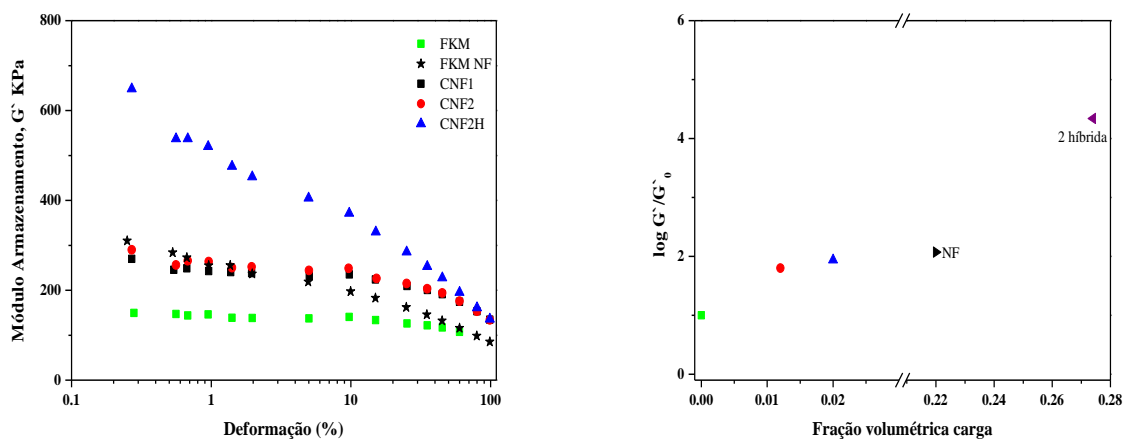


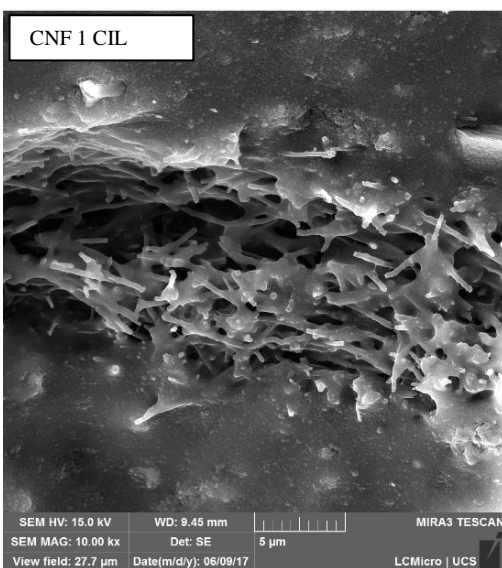
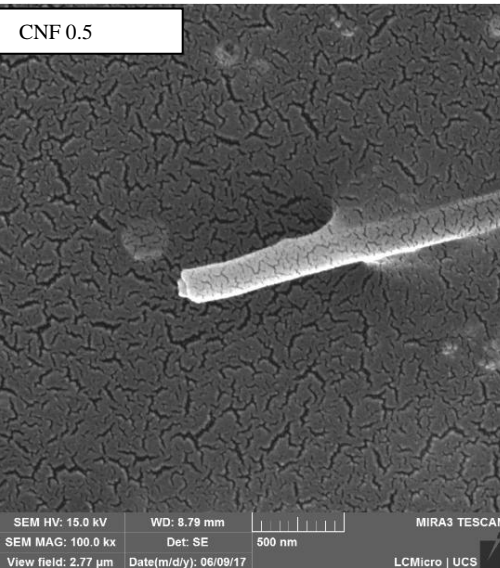
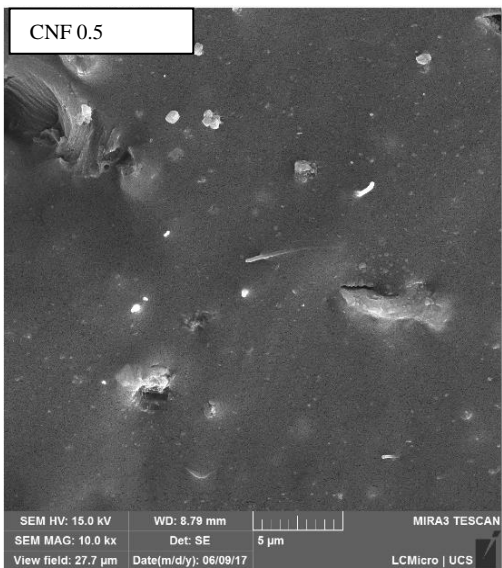
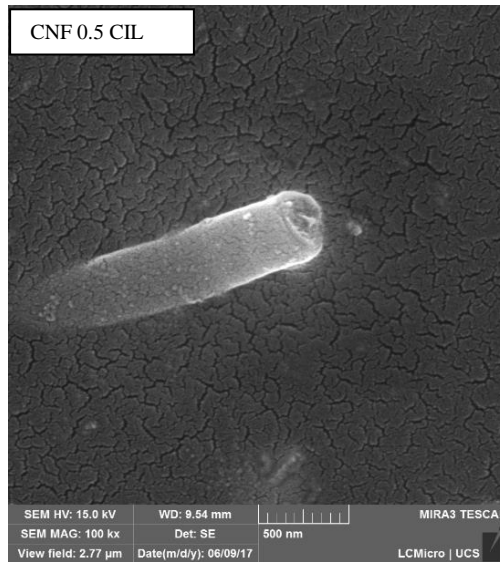
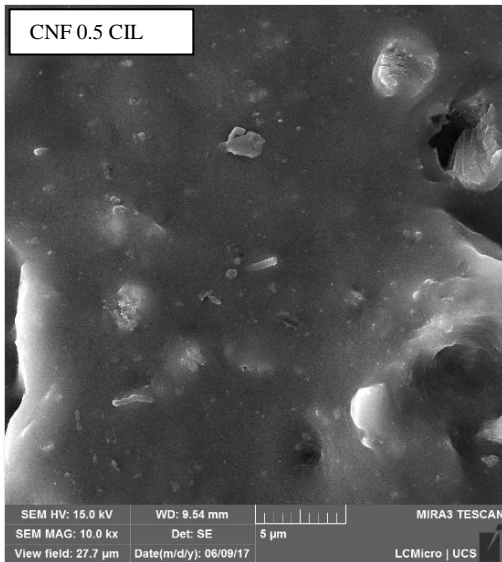
Figura 49. a) Módulo de armazenamento (G' , em kPa) em função do % de deformação e b) \log do módulo reduzido, em função da fração volumétrica da carga para os compósitos FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF.

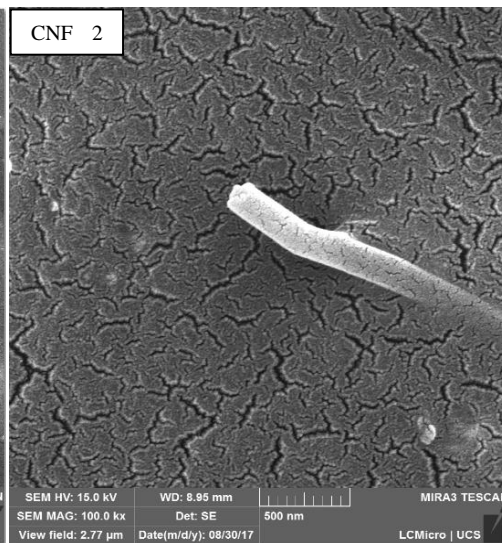
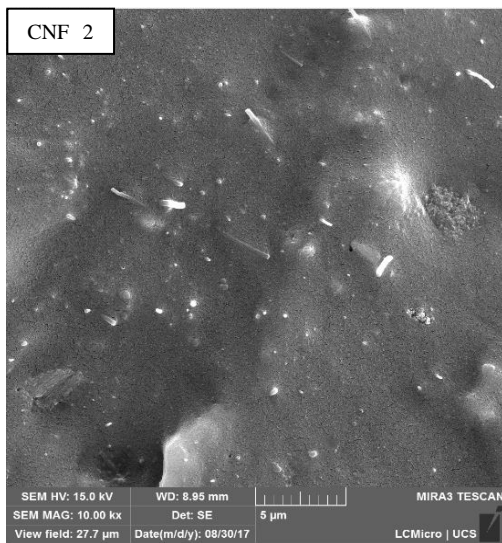
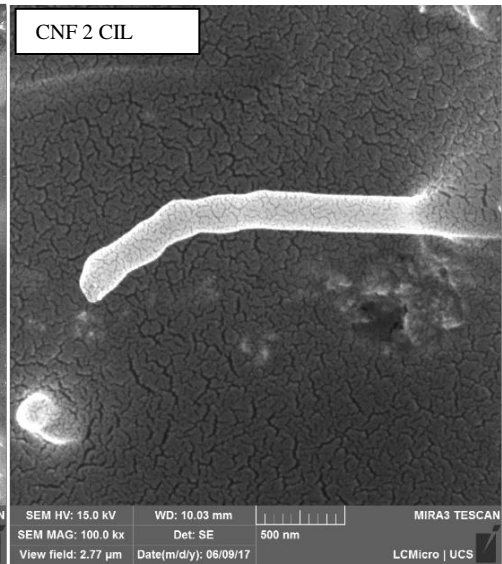
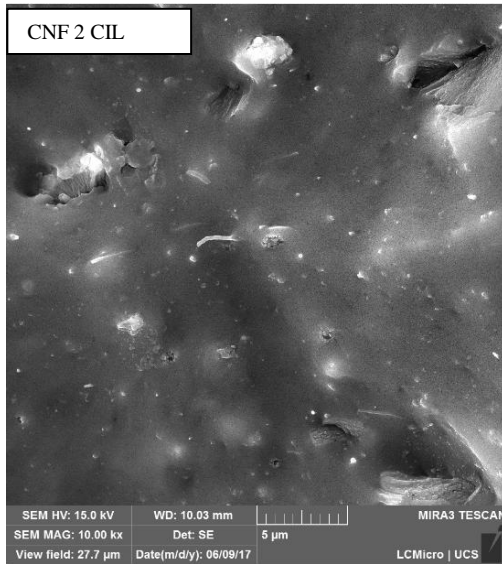
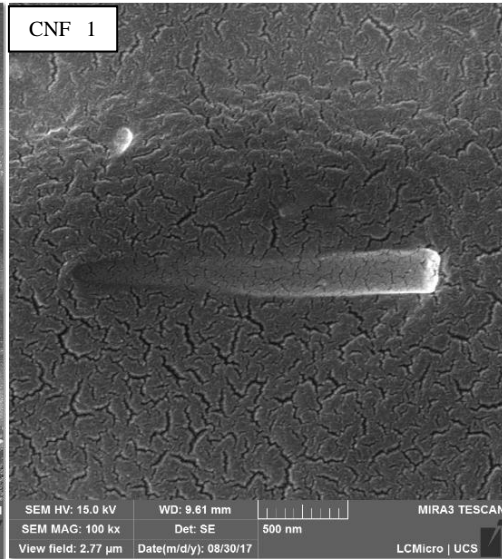
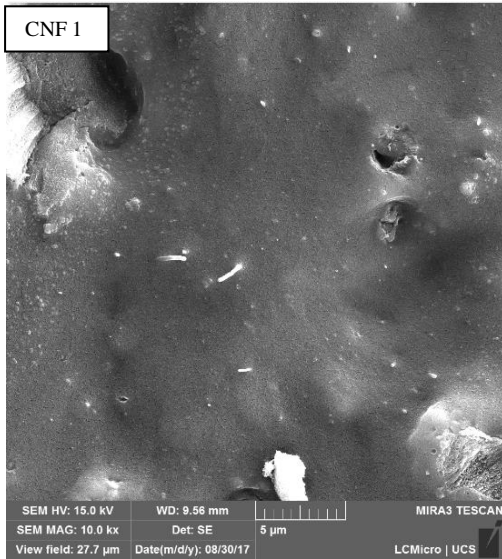
O módulo de armazenamento apresenta um aumento em toda a faixa de deformação conforme maiores teores de CNF. As propriedades mecânicas, reológicas e muitas outras propriedades físicas dos polímeros refletem a dinâmica subjacente das cadeias e dos segmentos da cadeia. Essas dinâmicas, por sua vez, são regidas pela estrutura química e por quaisquer cargas presentes no compósito. O enorme tamanho das macromoléculas, que pode ser duas ordens de grandeza maior que a distância entre segmentos, dá origem a movimentos que abrangem uma enorme gama de escalas de tempo. Com a adição de cargas de reforço como as nanofibras de carbono, um aumento do módulo de elasticidade é observado nos compósitos devido ao reforço hidrodinâmico (a presença de partículas rígidas numa matriz menos rígida) e a borracha oclusa (aprisionamento de cadeias de borracha entre os agregados ou aglomerados da carga). Normalmente, com um aumento no teor destas cargas nanométricas, o módulo e a resistência à tração dos compósitos devem aumentar

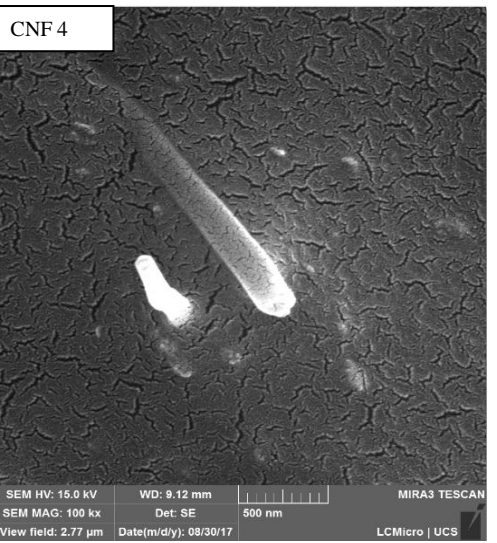
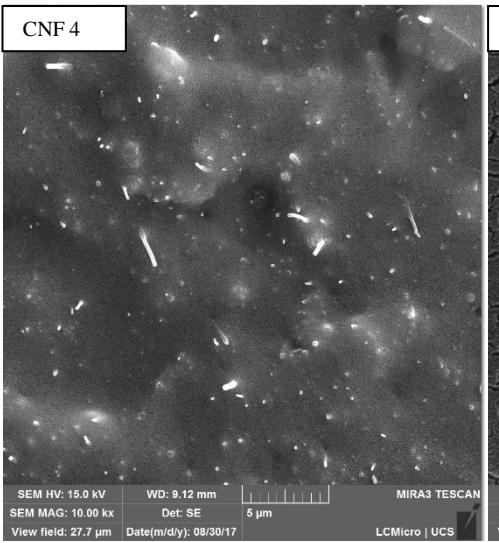
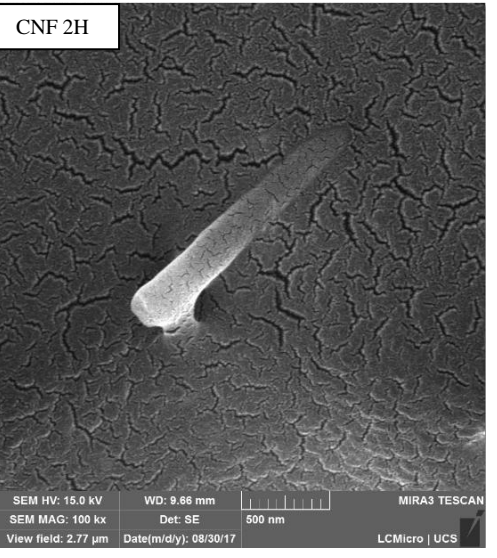
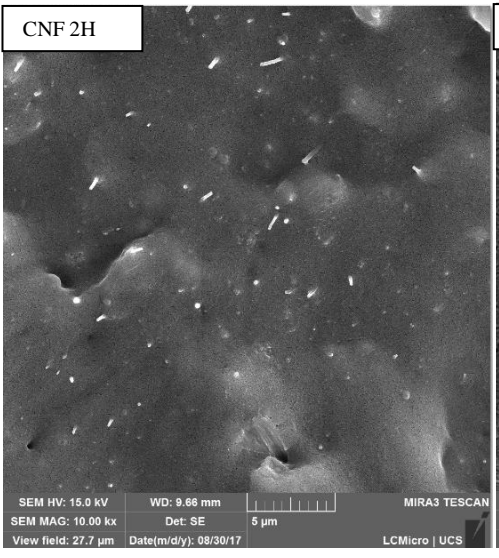
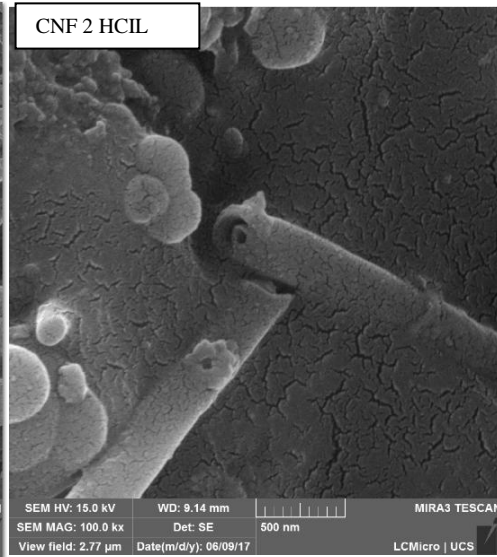
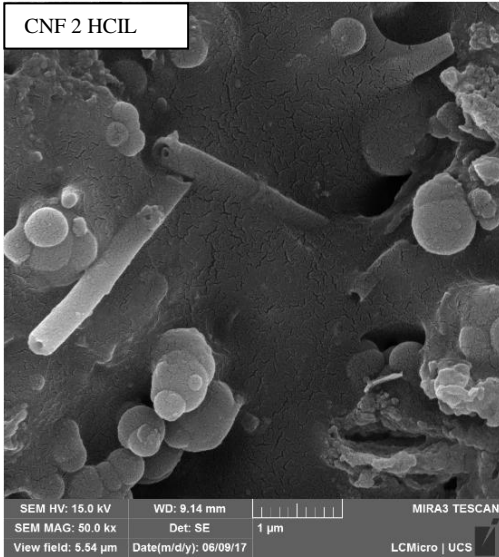
correspondentemente. Além das condições estáticas, o desempenho de compósitos de elastômeros em condições dinâmicas é importante. Os elastômeros com cargas são geralmente considerados materiais viscoelásticos não-lineares, uma vez que suas propriedades mecânicas dinâmicas dependem da tensão e amplitude além da temperatura e frequência³⁰. A diminuição no módulo de armazenamento de baixas deformações para altas deformações é atribuída à quebra das redes de carga formados devido ao fenômeno chamado efeito Payne, o que depende da concentração de carga, da temperatura, das características de superfície das cargas e do tamanho de partícula. O efeito Payne não se observa para os compósitos que não possuem qualquer rede de percolação. No entanto, foi relatado que o efeito Payne também pode ocorrer em baixos teores de cargas de negro de fumo em elastômeros⁵⁶. A magnitude do efeito Payne é diretamente proporcional à concentração de CNF e inversamente proporcional à temperatura de medição, apesar do mecanismo de reforço não ser bem entendido em compósitos de elastômero baseados em nanocargas a base de carbono. Diferente do negro de fumo, que exibe comportamento de reforço a níveis muito altos, nas nanocargas este comportamento é observado a níveis bem menores, tanto mais baixos quanto melhor for a dispersão dos aglomerados. O incremento no módulo G' observado a 0,5 phr para os nanotubos de carbono processados por misturador aberto só é alcançado com nanotubos no misturador fechado a partir de mais que 4 phr e as nanofibras de carbono não alcançam o valor, observando-se um efeito Payne bem pronunciado para os compósitos de FKM/MWCNTs CIL.

4.14 MORFOLOGIA DOS COMPÓSITOS FKM/CNF

A Figura 50 apresenta as imagens de MEV-FEG das amostras para as diferentes composições das amostras com nanofibras de carbono.







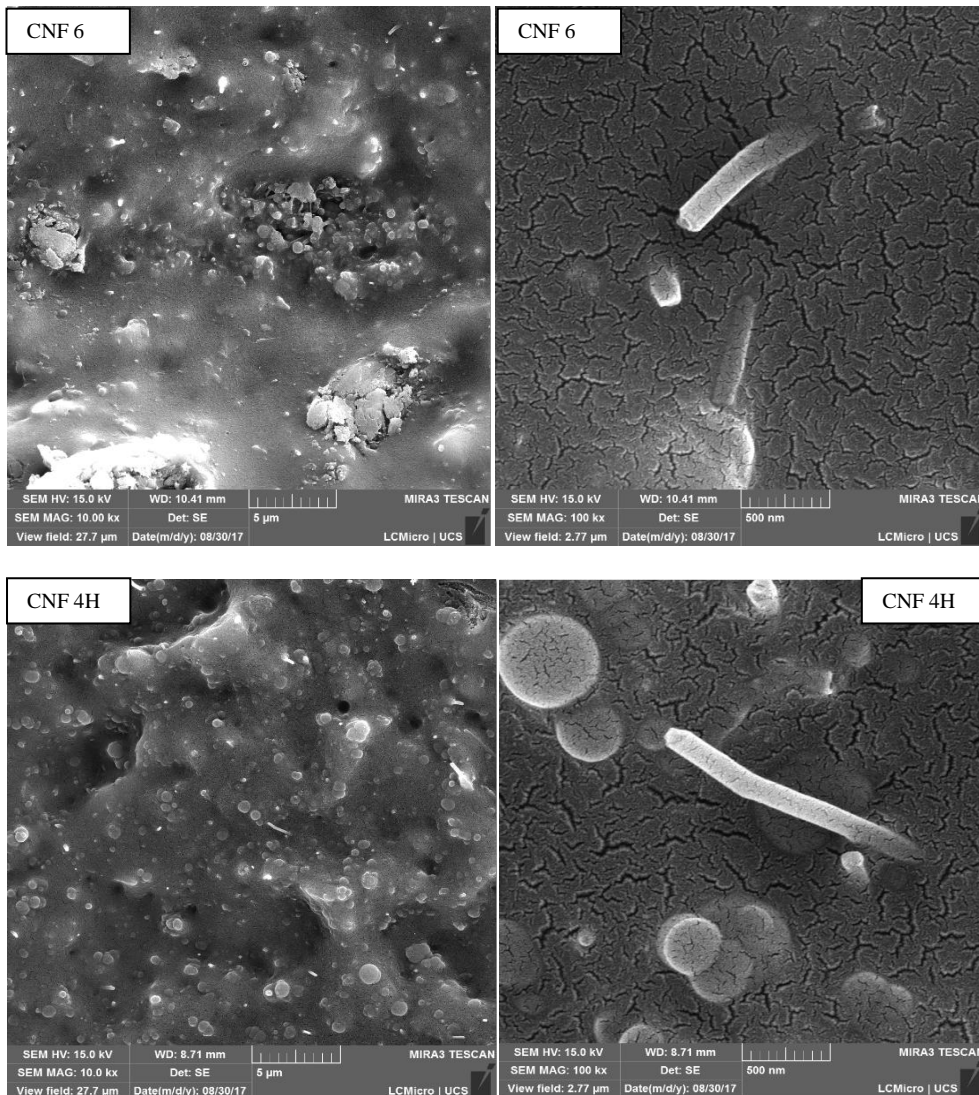


Figura 50. MEV-FEG dos compósitos de FKM/CNF.

Para um dado polímero e carga, se a mesma não estiver bem dispersa na matriz polimérica, o compósito irá falhar devido à separação das ligações da carga ou aglomerados ao invés de falhar pela carga por si mesma. Excelente distribuição das cargas minimiza a concentração de centros de tensão e aumenta a uniformidade da distribuição da tensão. Conforme visto pelas imagens de MEV-FEG, as nanofibras de carbono aparecem distribuídas uniformemente na matriz. Pode ser visto em alta ampliação que diâmetro do CNF é de maior do que os dos nanotubos de carbono. Essa técnica fornece uma idéia sobre grandes aglomerados, mas não pode ser usadas para determinar o nível real de dispersão. As imagens indicam uma boa interação desta carga com a matriz de fluorelastômero, a exemplo dos nanotubos de carbono. Uma boa adesão entre a fibra e a matriz é necessário para ocorrer a

transferência de tensão, o que não ocorrerá se uma fraca adesão interfacial ocorrer, levando a uma falha no compósito.

4.15 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS FKM/CNF

As Figuras 51 e 52 apresentam as curvas das medidas de tensão-deformação e a Tabela 14 os valores extraídos das mesmas para os compósitos FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF.

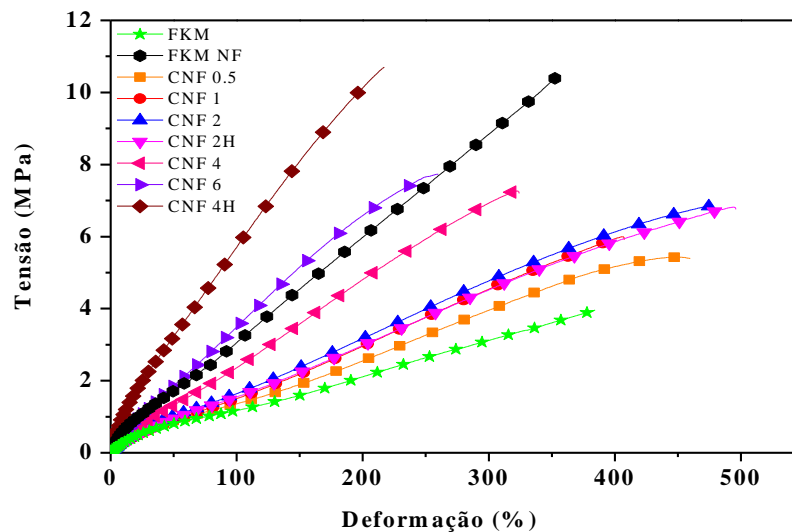


Figura 51. Resistência mecânica de compósitos FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF.

Tabela 14. Parâmetros extraídos das curvas tensão x deformação.

Amostra	Módulo a 50%, MPa	Módulo a 100%, MPa	Módulo a 200%, MPa	Tensão na Ruptura, MPa	Alongamento na Ruptura, %
FKM	0,8	1,1	2,2	4,4	375
FKM NF	1,7	3,0	6,0	10,5	354
CNF 0.5 CIL	0,7	1,0	1,9	5,3	491
CNF 0.5	0,8	1,3	2,5	5,3	454
CNF 1 CIL	0,8	1,3	2,8	6,4	433
CNF 1	0,9	1,5	2,9	6,0	406
CNF 2 CIL	1,0	1,7	3,4	6,7	405
CNF 2	1,0	1,6	3,1	6,8	474
CNF 2H CIL	2,3	3,8	6,7	8,6	286
CNF 2H	0,9	1,5	2,9	6,8	493
CNF 4	1,2	2,3	4,7	7,2	322
CNF 6	1,8	3,5	6,5	7,7	256
CNF 4H	3,2	5,6	10	10,6	216

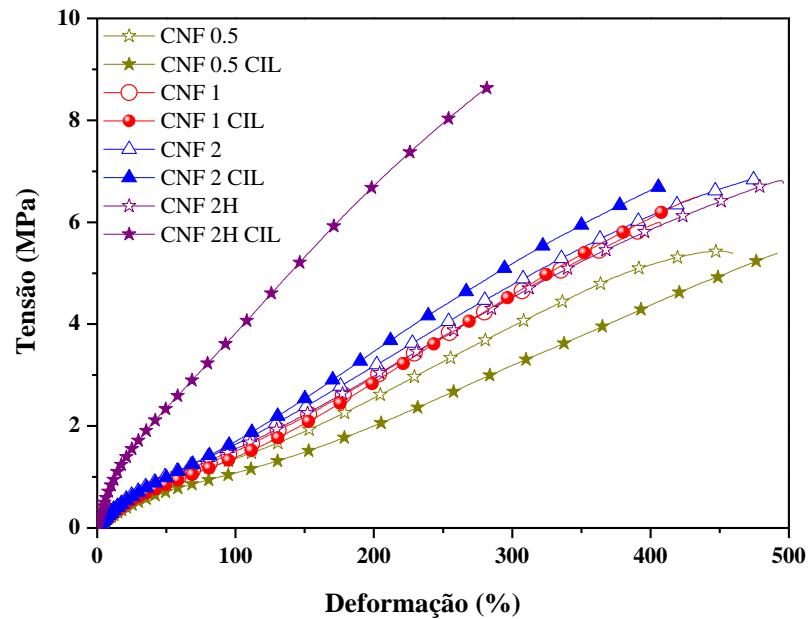


Figura 52. Influência do processamento na resistência mecânica de compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF.

O processamento não teve influência considerável nas propriedades mecânicas dos compósitos com nanofibras de carbono como obtidas para os nanotubos de carbono. É observada uma tendência de aumento nas propriedades conforme maior o teor de CNFs. As nanofibras de carbono com diâmetro de várias centenas de nanômetros e os nanotubos de carbono, com dimensões menores na ordem de dezenas de nanômetros, são cada vez mais usadas como cargas em compósitos de polímeros avançados, porque essas cargas melhoram significativamente o desempenho dos artefatos^{33, 40, 60, 87, 88}. É geralmente aceito que as propriedades compostas são dominadas pelo grau de dispersão das cargas, teor de carga, grau de reticulação da matriz e da interação carga-matriz³⁰. A área de contato entre a carga e a matriz de polímero aumenta com a redução do tamanho devido a um aumento na relação superfície/volume da fibra. Os polímeros preenchidos com nanofibras, por exemplo, têm um melhor acabamento superficial do que aqueles preenchidos com microfibras devido ao menor tamanho de carga^{87, 89}. Foi observado que melhores resultados foram alcançados para as amostras a partir de 6 phr e para a amostra híbrida com 4 phr de CNF. A amostra CNF 4H apresentou o melhor resultado devido a partir deste teor de carga, ambas as cargas forneceram uma provável melhor dispersão do negro de fumo e das nanofibras de carbono, além da criação de uma rede híbrida homogênea. A boa afinidade entre esses tipos de família de cargas é responsável pelo aumento da performance em propriedades mecânicas como notado neste trabalho^{51, 64}.

Quando comparadas às cargas entre si (nanotubos e nanofibras de carbono), notamos que os nanotubos de carbono apresentam propriedades superiores, conforme suportado pela literatura³³, principalmente quando co-processadas pelo misturador aberto, o que ocasiona em um grande incremento de propriedades, indicando uma melhor dispersão destas cargas nanométricas quando submetidas a uma etapa adicional de processamento. A depender do tipo de processamento, as nanofibras de carbono a baixos teores apresentam resultados próximos aos MWCNTs, sendo uma alternativa viável e mais econômica, principalmente no caso da amostra híbrida com 4 phr de CNF. As amostras com CNF apresentaram maiores elongações do que as amostras com nanotubos de carbono, conforme esperado, devido aos nanotubos de carbono serem responsáveis por uma menor elasticidade da cadeia devido ao seu efeito reforçante mais efetivo. Visto que conforme segmentos de cadeia polimérica estão firmemente atrelados à superfície da carga, estas têm a sua mobilidade reduzida. Como partículas rígidas transferem parte de sua resistência mecânica à matriz, se a carga de reforço for mais efetiva, acabará reduzindo a elasticidade⁶⁰.

Aplicando-se o modelo de Halpin-Tsai a estes compósitos, obteve-se uma boa correlação entre os resultados numéricos e os experimentais para os compósitos à base de CNF.

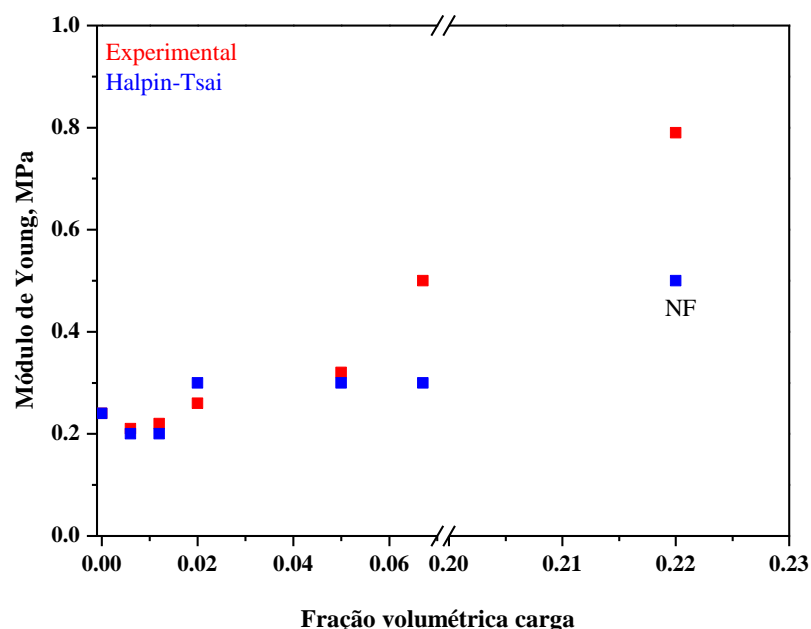


Figura 53. Módulo de Young experimental e calculados por Halpin-Tsai de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF.

Também foi avaliado se um tempo maior de processamento nas nanofibras de carbono influenciaram as medidas de tensão x deformação, Figura 54, sendo processadas as fibras por 5, 15 e 30 minutos, misturador fechado. Nota-se uma diferença nos módulos iniciais, indicando que o tempo de processamento muito longo pode prejudicar as propriedades mecânicas, pela quebra das fibras³³. O sentido de corte também mostra uma influência, o que ser resultado de uma provável orientação das fibras.

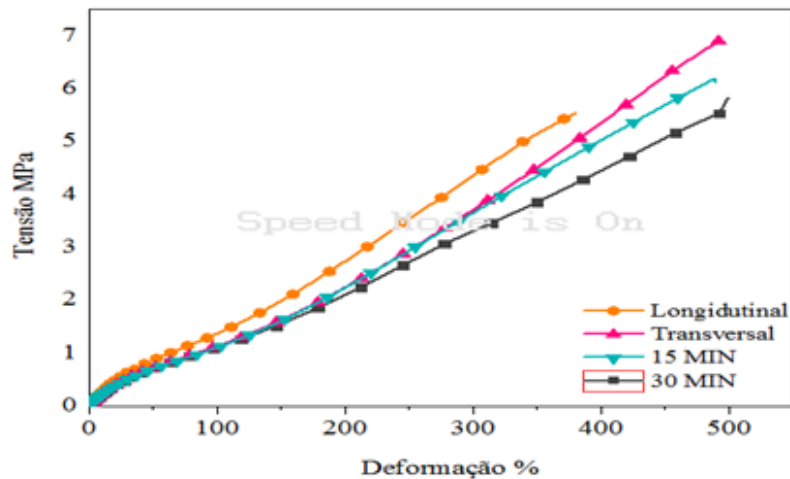


Figura 54. Resistência mecânica de compósitos FKM/CNF em função do tempo do tempo de processamento e sentido de corte dos corpos de prova.

A Figura 55 apresenta os valores de dureza das amostras de FKM/CNT e, a exemplo, dos nanotubos de carbono, os resultados mais altos foram encontrados para as amostras híbridas, com destaque para a amostra CNF4H, apresentando um valor de 75 shore A.

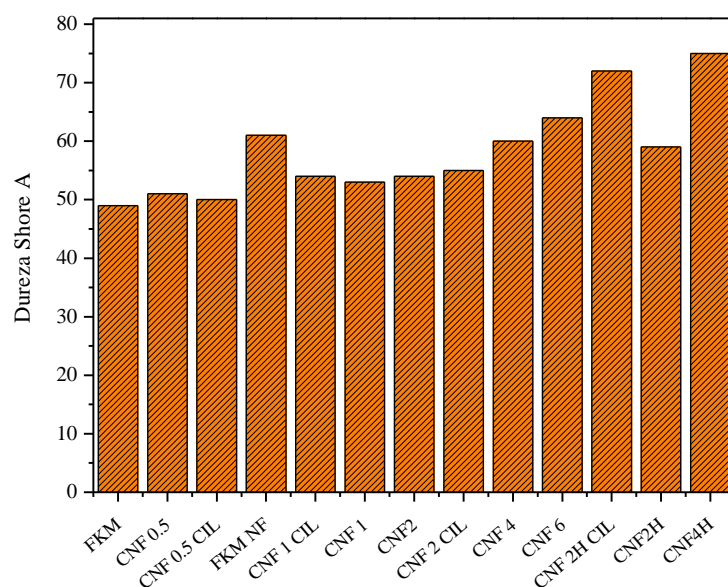
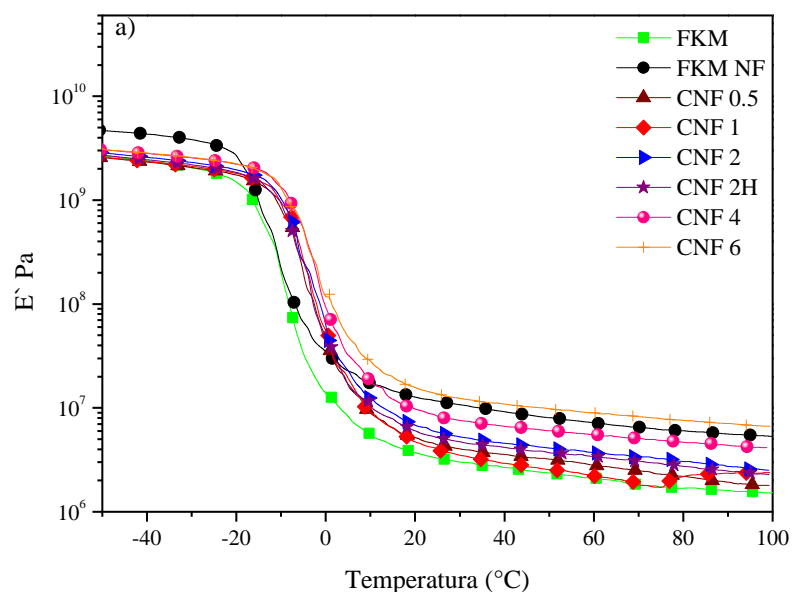


Figura 55. Resultados de dureza Shore A das amostras FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF.

O processamento não teve grande efeito, com valores semelhantes aos nanotubos de carbono, visto que esta propriedade é ditada pelo teor, área de superfície específica e atividade e estrutura da carga³⁰.

4.16 PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DOS COMPÓSITOS FKM/CNF

A Figura 56 apresenta os valores de módulos de armazenamento e perda, e a Figura 57 a tangente delta obtidos através dos módulos para as amostras de FKM/CNF. Observamos o mesmo comportamento visto para os nanotubos de carbono, aumento dos módulos com o teor de carga, o que deve ser decorrência da morfologia similar das cargas. A exemplo das propriedades mecânicas, a partir de 6 phr alcançamos propriedades melhores que a da amostra padrão, com 30 phr de negro de fumo, sendo este o limite de percolação para os compósitos contendo nanofibras de carbono. Conforme maiores teores de CNFs um incremento nos módulos é alcançado, visto que as cargas em dimensões nanométricas apresentam este aumento dos módulos devido ao efeito hidrodinâmico e formação de ligações físicas⁴. As nanofibras de carbono também apresentam uma área superficial grande, grande razão de aspecto e boa interação com a matriz FKM. Uma alteração na Tg foi notada, conforme Tabela 15, provavelmente devido aos grupos químicos específicos nas nanofibras capazes de estabelecerem interações com os átomos de flúor presentes na cadeia principal do polímero.



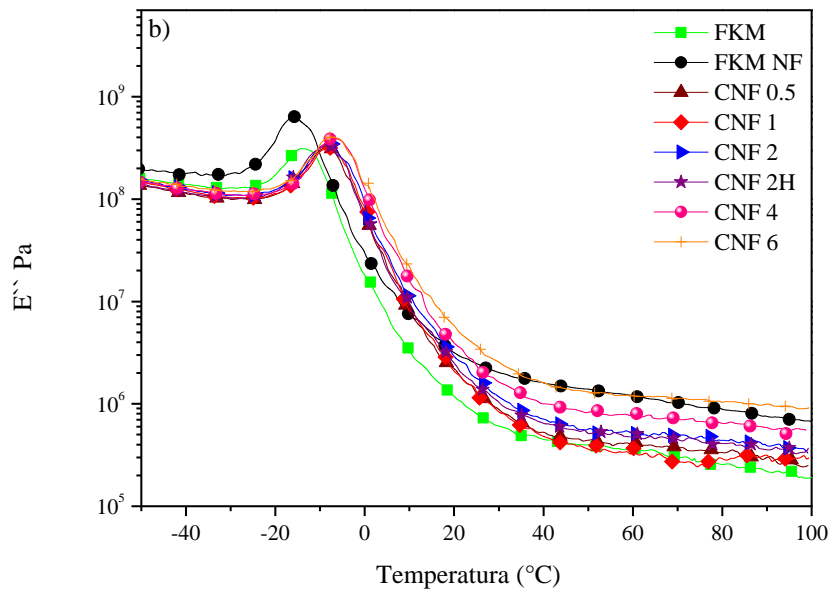


Figura 56. Variação do módulo de a) armazenamento (E') e b) perda (E'') obtidos por análise de DMA em frequência de 1 Hz para os compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF.

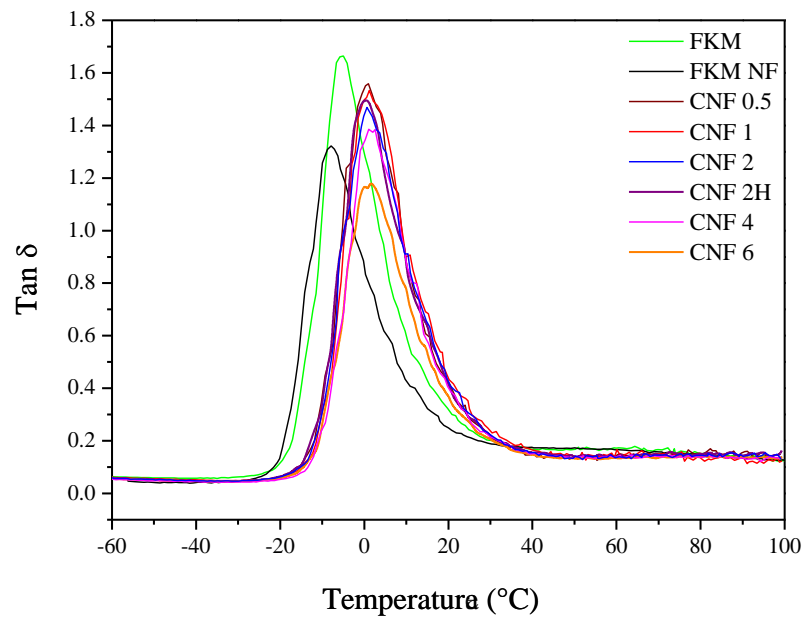
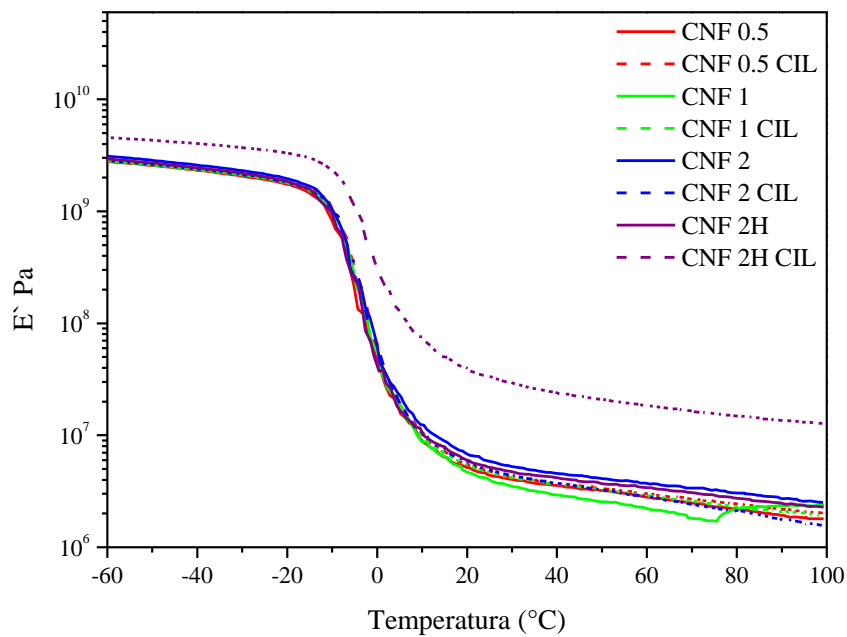


Figura 57. Curvas de $Tan\delta$ (fator de perda) obtidas pela razão dos módulos apresentados na Figura 56.

Tabela 15. Valores de T_g obtidos pela tan delta

Amostra	Transição vítrea
FKM	-5
FKM NF	-8
CNF 1	1
FKM 2phr	1
FKM 4phr	1
FKM 6phr	1
FKM 8phr	1
FKM10phr	1
FKM 2hib	1
FKM 4hib	1

A Figura 58 apresenta os valores dos módulos e da tangente delta para os compósitos com nanofibras de carbono em função do processamento. Somente a amostra híbrida apresentou uma alteração, melhorando significativamente, provavelmente associada ao negro de fumo dispersar melhor ambas as cargas com uma etapa a mais de processamento, conforme visto neste trabalho e na literatura^{2, 51}.



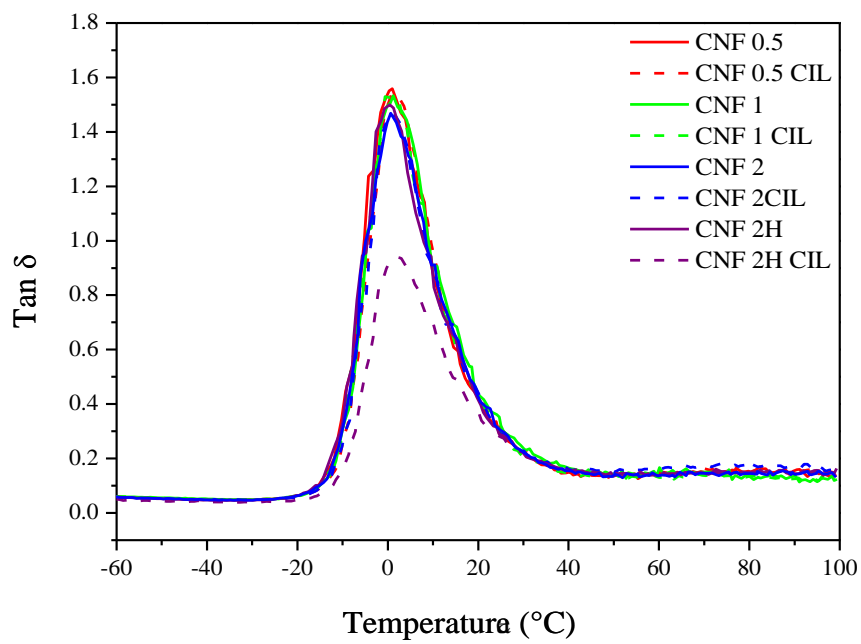
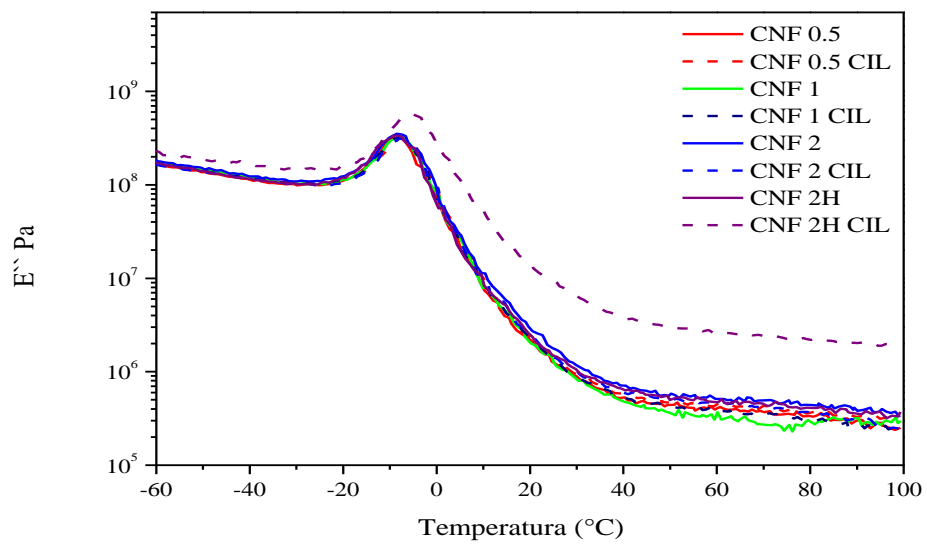


Figura 58. Influência do processamento nas curvas de módulos de armazenamento, perda e $\tan \delta$ (fator de perda) das amostras FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF.

4.17 COMPORTAMENTO FRENTE MEDIDAS DE INCHAMENTO DOS COMPÓSITOS FKM-MWCNT

A Figura 59 apresenta os valores do a) grau de inchamento propriamente dito, e b) grau de inchamento reduzido ao mesmo teor de borracha, e a Figura 60 o inchamento em função do tempo dos compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF.

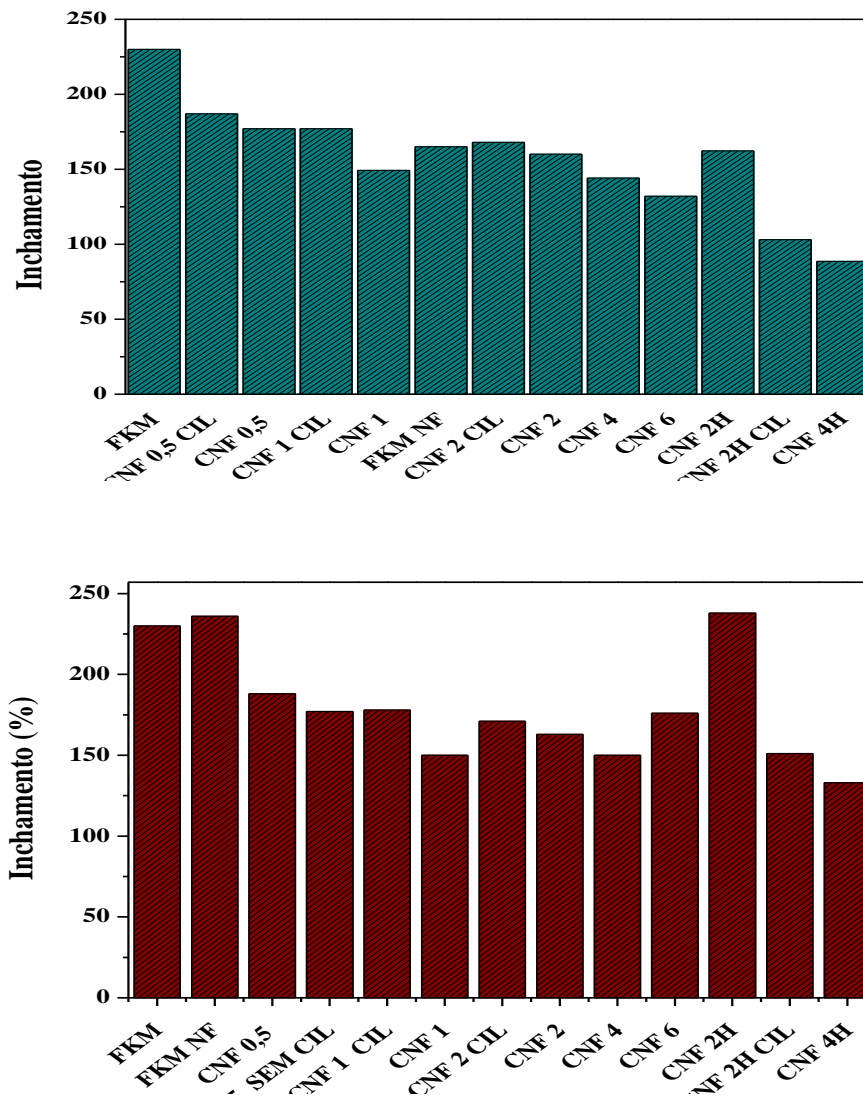


Figura 59. Teor de inchamento dos compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF a) inchamento da amostra propriamente dito e b) grau de inchamento reduzido em função do teor de FKM presente no compósito.

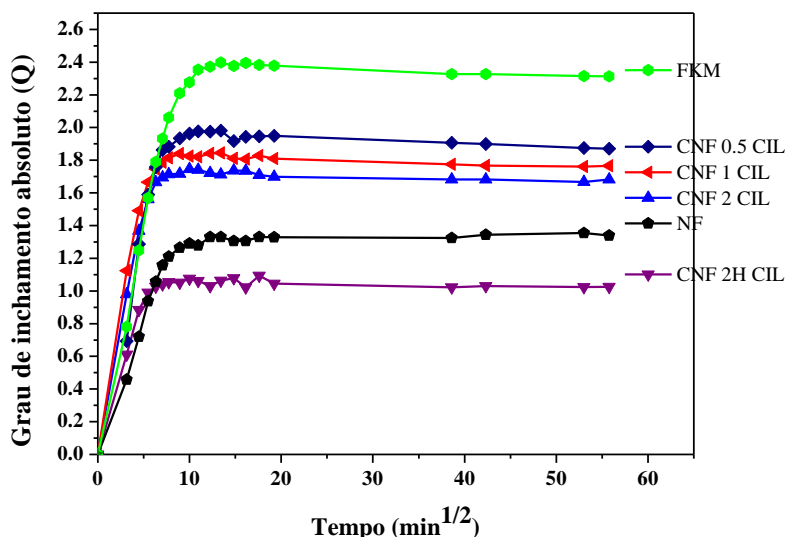


Figura 60. Inchamento até o equilíbrio em função do tempo. Temperatura de 30°C, em solvente MEK.

Compósitos reforçados apresentam algumas particularidades, como a restrição a deformação resultante de partículas rígidas na matriz elastomérica e os parâmetros de Huggins, obtidos para composições puras⁹⁰. Kraus⁹¹ apresentou que a densidade de reticulação aparente de polímeros reforçados é efeito das interações polímero-carga, resultando então que o inchamento em solvente indica também a reticulação física existente. Lorenz⁹² já afirma que o inchamento da borracha é essencialmente o mesmo independente de ter ou não reforço, soma-se o efeito da inclusão de uma região interfacial entre o polímero e a carga que apresentara um inchamento diferenciado do restante do polímero. Nesta região, o polímero sofrerá uma restrição máxima no inchamento por causa da aderência da borracha a carga por meio do processo conhecido por *bound rubber*.

Um efeito semelhante aos nanotubos de carbono para as nanofibras de carbono é notado, ou seja, o grau de inchamento diminui com o aumento do teor de carga, indicando uma eficiente interação da matriz elastomérica com a carga. A velocidade do inchamento apresenta menor velocidade de difusão do solvente na amostra com a incorporação das nanofibras de carbono, sendo atribuído ao bom grau de dispersão da carga, ou seja, a oclusão do polímero. Quando a área superficial específica aumenta, o teor de borracha ligada também aumenta devido ao nível de desenvolvimento de estrutura e atividade superficial da carga, razões pelas quais os valores de borracha ligada tendem a se correlacionar com a ação reforçante da carga²⁹.

A Figura 61 apresenta os valores do grau de inchamento em gasolina e óleo de motor das amostras FKM/CNF. Notamos pelos resultados que ambas as cargas comportam-se muito bem nestes meios, apresentando praticamente nenhum inchamento.

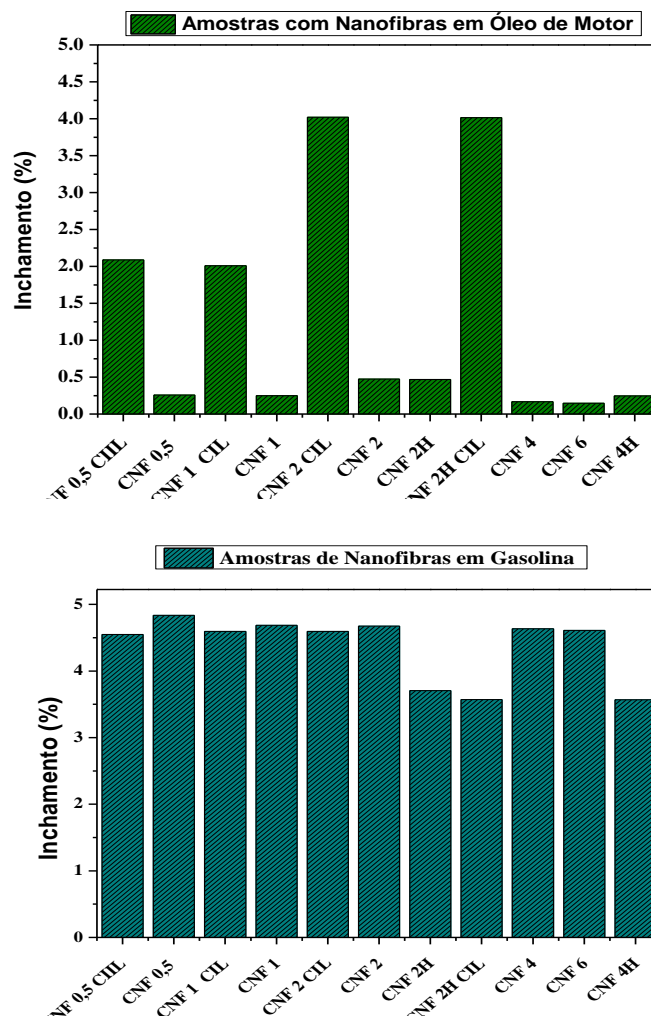


Figura 61. Grau de inchamento de compósitos de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF até o equilíbrio a 30 °C em óleo de motor e gasolina.

4.18 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS COMPÓSITOS FKM/CNF

As nanofibras de carbono apresentaram-se como uma carga promissora para obter condutividade elétrica, Figura 62, visto que a partir de baixos teores (0,5 phr) já apresenta condutividade elétrica. A forma de processamento não apresentou influenciar esta

propriedade, ao qual apresenta valores maiores do que os nanotubos de carbono quando obtidos somente por misturador fechado.

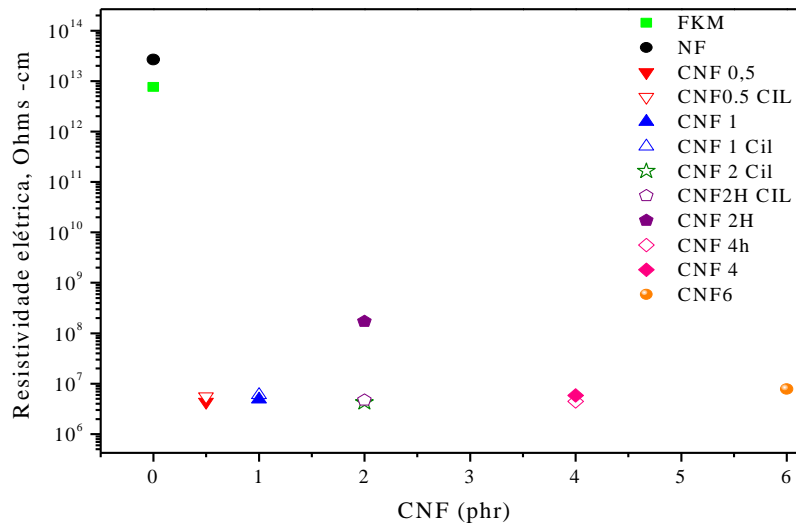


Figura 62. Condutividade elétrica de amostras de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF.

A condutividade elétrica depende criticamente do teor de volume da carga utilizada, porém para as nanofibras de carbono, neste caso em estudo, isto não foi observado. O limite de percolação para a condutividade elétrica talvez já esteja no menor teor utilizado, e maiores teores acabam por não afetar esta propriedade. Para frações muito baixas, a distância média entre as partículas condutoras é grande, tornando a condutância limitada pela matriz polimérica. Quando uma quantidade suficiente de carga é posta na matriz, essas partículas se aproximam se bem dispersas e formarão um vínculo que resultara em um caminho inicial direto através de todo o material. Isso é o chamado limite de percolação¹⁴. Nessa faixa de concentração, a condutividade pode mudar drasticamente por várias ordens de magnitude para pequenas variações do teor de carga, conforme vimos nos nanotubos de carbono. Finalmente, ao alto teor de carga, o aumento do número de caminhos condutores forma uma rede tridimensional. Nessa faixa, a condutividade é alta e menos sensível a pequenas mudanças na fração volumétrica, o que foi visto para as nanofibras de carbono.

Para criar um compósito de polímero bem condutor, a condutividade da carga deve ser muito superior à matriz. O limiar de percolação é afetado pelo tamanho e forma das

partículas, pelo estado de dispersão e pela geometria. Esta geometria pode ser complexa, uma vez que as vias condutoras não são retas e paralelas, mas sim meandro através do meio de polímero isolante. Os contatos de partículas se desenvolvem durante o processo de dispersão, assim, a condutividade elétrica reflete o grau de aglomeração das partículas, incluindo a ruptura de qualquer rede de partículas pela tensão. No entanto, se uma diminuição notável na resistividade elétrica do composto for notada com o aumento do teor de carga acima do limiar de percolação, isso significa que a rede condutora tridimensional ainda não foi formada na concentração de percolação e, portanto, a condutividade composta é devida a tunelamento além do contato direto entre as partículas. Em alguns casos, o tunelamento pode ser o mecanismo dominante. A condução de tunelamento ocorre quando a distância entre as partículas de carga é suficientemente próxima, aproximadamente inferior a 10 nm para propriedades elétricas, a adesão entre a carga e a matriz polimérica não é um fator importante, conforme visto pela Figura 63⁸⁷.

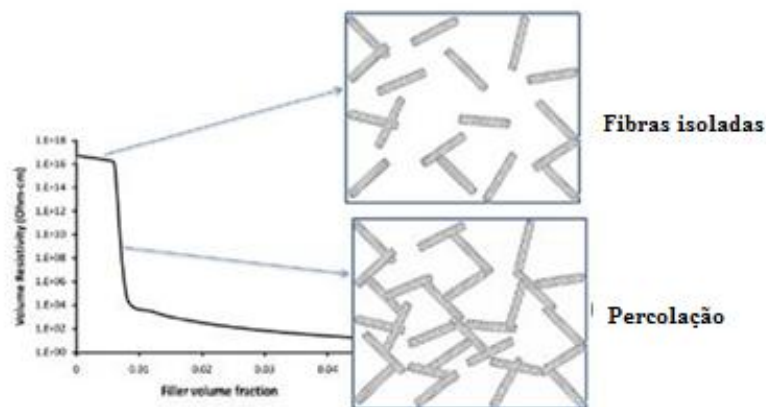


Figura 63. Resistividade elétrica esquemático ilustrando a quantidade de carga no sistema carga/polímero, adaptado de⁸⁷.

A percolação elétrica é de dois tipos: estatística, onde o caminho condutor é criado pela distribuição aleatória de cargas condutoras e cinéticas, onde o caminho condutor é criado pelo movimento livre das partículas de carga causadas pela difusão, cisalhamento ou por campos externos. Uma comparação entre CNTs e outras cargas de carbono é necessário para entender a eficiência das mesmas. Verificou-se que o negro de fumo, nestes teores e métodos utilizados, não apresentaram condutividade, e para os nanotubos de carbono, a rede condutora foi formada a 4 phr quando utilizado misturador fechado e quando processado pelo misturador

aberto a 0,5 phr já alcançados uma condutividade, a exemplo das nanofibras de carbono, porém para as nanofibras de carbono o processamento adicional não alterou essa propriedade.

4.19 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS FKM/CNF

A Figura 64 apresenta a perda de massa em função da temperatura e a Tabela 16 os respectivos valores decorrentes das análises termogravimétricas conduzidas a uma velocidade de 10°C por minuto para as amostras de FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF.

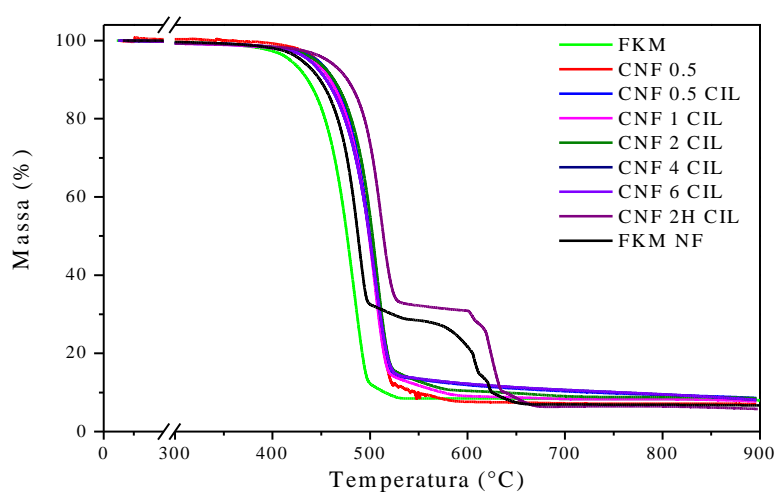


Figura 64. Perda de massa em função da temperatura para o FKM sem carga e com diferentes teores de NF e CNF.

Tabela 16. Resultados da análise termogravimétrica (TGA) das amostras da figura 64.

Amostra	*DTG _{máx} (°C)	**T _{di} (°C)	Massa Residual (%)	Valor Teórico Resíduo (%)
FKM	484	451	8.0	7.3
FKM NF	488	463	6.7	5.5
CNF 0.5	509	477	7.6	7,0
CNF 0.5 CIL	505	476	8.5	7,0
CNF 1 CIL	504	477	7.7	7,0
CNF 2 CIL	506	481	8.5	7,0
CNF 4 CIL	505	474	8,0	6.7
CNF 6 CIL	507	480	12	6.6
CNF 2H CIL	511	489	5.7	5.4

*DTG_{1max}(°C) = temperatura máxima da taxa de degradação

**T_{di} (°C) = temperatura de degradação inicial

As nanofibras de carbono, ao contrário dos nanotubos de carbono, aumentaram a estabilidade térmica do material. O elastômero sem carga começa a degradação na temperatura de 451 graus, quando adicionado 30 phr de negro de fumo, notamos um aumento na estabilidade em 12 graus, e somente 0.5 phr de nanofibras de carbono fornece um aumento de 16 graus. Como as nanofibras de carbono aparentam estarem dispersas em tamanhos maiores que os nanotubos de carbono, essa redução considerável na decomposição térmica deve-se ao decréscimo da mobilidade segmentar das cadeias do elastômero ao redor das moléculas da nanocarga. O decréscimo na mobilidade dos segmentos reduz a amplitude de vibração e conseqüentemente limita o processo de degradação³⁹. Os CNFs podem impor uma restrição à mobilização de macromoléculas de polímeros termoplásticos⁹³, e efeito semelhante pode estar ocorrendo aqui. Além disso, os CNFs possuem alta condutividade térmica, e os CNFs dispersos em uma matriz de FKM podem conduzir calor homogeneamente e evitar a concentração de calor. Portanto, a estabilidade térmica do FKM foi melhorada pela adição de CNFs.

5 CONCLUSÕES

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas e nanofibras de carbono foram incorporados como cargas em fluoroelastômeros através de técnicas de mistura de borracha convencional: misturador interno e pós-processado por misturador aberto. Uma dispersão homogênea para ambas as cargas na matriz elastomérica foi alcançado como observado por MEV-FEG. Como esperado, a natureza de reforço dos MWCNTs e CNFs no fluoroelastômero combinados com uma etapa adicional de processamento melhoraram algumas características como resistência à tração, módulo, dureza, módulo de Young e inchamento. Além disso, o limite de percolação para compósitos contendo nanotubos de carbono depende das etapas do processamento. Por outro lado, o processamento não influenciou o limiar de percolação para compósitos contendo nanofibras de carbono.

Os compósitos contendo nanotubos de carbono não alteraram significativamente as propriedades térmicas do material, ao contrário dos compósitos contendo nanofibras de carbono, onde ocorreu um aumento da estabilidade térmica.

Os compósitos contendo nanotubos de carbono quando comparado a outros compósitos apresentam maiores valores na região vítrea, região de transição vítrea e no platô elastomérico. A temperatura de transição vítrea (T_g) de compósitos contendo nanofibras de carbono aumentou quando comparado aos compósitos contendo nanotubos de carbono ou somente negro de fumo.

Os melhores resultados obtidos foram alcançados com os chamados compósitos híbridos. O efeito sinérgico de negro de fumo/nanotubo de carbono e negro de fumo/nanofibra de carbono permite que estes compósitos híbridos sejam adequados para aplicações onde são exigidas boas propriedades elétricas, juntamente com bom desempenho mecânico (dureza, *compression set*) e baixo grau de inchamento. Ambas as nanocargas apresentam enorme potencial para serem usadas como aditivo na composição elastomérica.

Na avaliação comparativa entre MWCNTs e CNFs, ambas apresentaram resultados satisfatórios, e a escolha de qual ser usada vem a depender das propriedades desejadas para o artefato a ser produzido, mas no contexto geral, são encontradas similaridades no desempenho destas cargas em borracha de FKM.

Com base nos resultados alcançados pode-se concluir que é possível obter compósitos elastoméricos de alto desempenho partindo-se da matriz de FKM e cargas a base de carbono

de diferentes morfologias. Fica evidente, a potencialidade destas cargas nanométricas na indústria elastomérica, 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. Groves, S.; In Meeting the Increased Demands of Offshore Development, 5th Internacional MERL Conference **2006**, Rapra.
2. Galimberti, M., et al.; Recent Advancements in Rubber Nanocomposites *Rubber Chemistry and Technology*, **2014**, 87, 417.
3. Moni, G., et al.; Development and performance analysis of fluoroelastomer-graphite nanoplatelet nanocomposites *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, **2017**, 24, 194-200.
4. Endo, M., et al.; Extreme-Performance Rubber Nanocomposites for Probing and Excavating Deep Oil Resources Using Multi-Walled Carbon Nanotubes *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, 18, 3403-3409.
5. Pham, T. T.; Sridhar, V.; Kim, J. K.; Fluoroelastomer-MWNT Nanocomposites-1: Dispersion, Morphology, Physico-Mechanical, and Thermal Properties *Polymer Composites*, **2009**, 30, 121-130.
6. Heidarian, J.; Hassan, A.; Microstructural and thermal properties of fluoroelastomer/carbon nanotube composites *Composites: Part B* **2014**, 58, 166-174.
7. Pal, K.; Kim, J. K.; Role of Fillers on Dispersion of MWCNT/Fluoroelastomeric Composites for High Performance Dielectric Energy Storage Application *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2015**, 15, 3641-3651.
8. Meng, X., et al.; Strategy of Tailoring the Interface Between Multiwalled Carbon Nanotube and Fluoroelastomer *Polymer Composites*, **2014**, 1-7.
9. Heidarian, J.; Acid Surface modified carbon nanotube-filled fluoroelastomers aging test in oil-based *Journal of Elastomers & Plastics*, **2017**, 49, 706-737.
10. Moore, A. L.; Fluorelastomers handbook: The Definiitive User's Guide and Databook 2006, Nova York: William Andrew.
11. Elastomers for Fluid containment in offshore oil and gas production: guidelines and review **2005**, Research Report 320 Merl.
12. Nygard, H.; Compatibility Between Elastomers and Oilfield Chemicals on the Kristin Subsea Wellhead Structure **2006**, In 5th Internacional MERL Conference, Rapra, Ed. ,
13. Chang, J. I.; Lin, C. C.; A study of storage tank accidents *Journal of Loss Prevention in the Industries*, **2006**, 19, 51-59.
14. C>M.Roland; ELECTRICAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF RUBBER *Rubber Chemistry and Technology*, **2016**, 89, 32-53.
15. Chandsekar, C.; Rubber Seals for Fluid and Hydraulic Systems **2010**, 1, Elsevier, pág. 64-66, 86, 89-90.
16. Schweitzer, P. A.; Corrosion of Polymers and Elastomers *CRC Press, Corrosion Engineering Handbook*, **2006**, 2, pág. 530-531.
17. Schweitzer, P. A.; Mechanical and Corrosion-Resistant Properties of Plastics and Elastomers **2000**, 13, pág. 357-366.
18. Ciesielki, A.; An Introduction to Rubber Technology **1999**, Rapra, pág. 22-23.
19. Derry, C. D.; CARBON NANOTUBE/GRAPHENE COMPOSITE SEMICONDUCTORS FOR HIGH PERFORMANCE POLYTHIOPHENE ORGANIC THIN FILM TRANSISTORS *Tese de Doutorado, McMaster University*, **2011**,
20. <http://www.elastomersunion.it/en/fkm-fpm-compounds/applications>, (acesso em 27/10/2014).
21. <http://www.ihs.com/products/chemicals/planning/ceh/fluorelastomers.aspx#tab-1>, (acessado em 27/10/2014).
22. <http://www.polycomp.nl/fkm-advantages/>, (acessado em 03/02/2016).

23. Garbim, V. J.; http://pt.slideshare.net/borrachas/borracha-fluorcarbonicas?qid=5b9a11f8-55df-4872-9726-a1ed737901d5&v=qf1&b=&from_search=21 borrachas fluorcabônicas, (acessado em 05/05/2015).
24. Silva, M. E.; Avaliação do Efeito do 1,3 Bis (citraconimidometil) benzeno em fluorelastômeros *Tese de Doutorado, Universidade São Francisco*, **2008**,
25. Kraus, G.; Reinforcement of Elastomers *John Wiley & Sons*, **1965**, Estados Unidos,
26. Payne, A. R.; A note on the existence of a yield point in the dynamic modulus of loaded vulcanizates *Journal of Applied Polymer Science*, **1960**, 3, 127.
27. Wolff, S.; Donnet, J. B.; Characterization of fillers in vulcanizates according to the Einstein-Guth-Gold equation *Rubber Chemistry and Technology*, **1990**, 63, 32-45.
28. Kluppel, M.; Shuster, R. H.; Heinrich, G.; Structure and properties of reinforcing fractal filler network in elastomers *Rubber Chemistry and Technology*, **1997**, 70, 243-255.
29. Eirich, F. R.; Science and Technology of rubber *Academic Press*, **1978**, New York,
30. Leblanc, J. L.; Filled Polymers Science and Industrial Applications *CRC Press*, **2010**,
31. <http://www.mdpi.com/1424-8220/10/1/526/htm> (acesso em 07/05/2016)
32. Breuer, O.; Sundararaj, U.; Big Returns from Small Fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composite *Polymer Composites*, **2004**, 25, 630-645.
33. Al-Saleh, M. H.; Sundararaj, U.; Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer composites *Composites: Part A*, **2011**, 42, 2126-2142.
34. Iijima, S.; Helical microtubules of graphitic carbon *Nature*, **1991**, 354, 50-58.
35. acessado em www.pyrografproducts.com/carbon-nanotubes.html (acesso em 18/04/17)
36. Al-Yamani; Oettler, L. A.; Nanoscale Rubber Reinforcement: A route to enhanced in rubber-silicate nanocomposites *Rubber Chemistry and Technology*, **2007**, 80, 100.
37. Bhowmick, A. K.; Choudhury, A.; Soddemann, M.; Effect of organo-modified clay on accelerated aging resistance of hydrogenated nitrile rubber nanocomposites and their life time prediction *Polymer Degradation and Stability*, **2010**, 95, 2555.
38. Wei, J.; Qiu, J.; Allyl-Functionalization enhanced thermally stable graphene/fluorelastomer nanocomposites *Polymer*, **2014**, 55, 3818-3824.
39. Rybinski, P.; Janowska, G.; Thermal properties and flammability of nanocomposites based on nitrile rubbers and activated halloysite nanotubes and carbon nanofibers *Thermochimica Acta*, **2012**, 549, 6-12.
40. Zhu, J., et al.; Strain-Sensing Elastomer/Carbon Nanofiber "Metacomposites" *The Journal of Physical Chemistry*, **2011**, 115, 13215-13222.
41. Kellarakis, A., et al.; Uniaxial deformation of an elastomer nanocomposite containing modified carbon nanofibers by in situ synchrotron X-ray diffraction *Polymer*, **2005**, 46, 5103-5117.
42. Frogley, M. D.; Ravich, D.; Wagner, D.; Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers *Composites Science and Technology*, **2003**, 63, 1647-1654.
43. A Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Rotorless Cure Meters *American Society for testing and materials ASTM D5289-07*, **2007**,
44. Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension *ASTM D412 American Society for Testing and Materials*, **1969**, 21 CFR 801.410(d)(2),
45. Gent, A. N.; Engineering with Rubber. How do Design Rubber Components *Hanser, Munique, 3a Edição*, **2012**,
46. Guth, E.; Theory of Filler Reinforcement *Journal of Applied Physics*, **1945**, 16, 20.
47. Das, A., et al.; Rubber composites based on graphene nanoplatelets expanded graphite, carbon nanotubes and their combination: a comparative study *Composites Science and Technology*, **2012**, 72,
48. Donnet, J.-B.; Carbon Black *Nova Iorque*, **1993**,

49. Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness *American Society for Testing and Materials - ASTM D 2240-05*, **2005**,
50. Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials *American Society for Testing and Materials - ASTM D257-14*, **2014**,
51. Alicia, I.; Carbon Nanotubes/Rubber Solutions for Automotive, Oil and Gas and Tyre Industries *Apresentação congresso - Rubbercon - Manchester, UK*, **2014**,
52. Sui, G., et al.; Curing kinetics and mechanical behavior of natural rubber reinforced with pretreated carbon nanotubes *Materials Science and Engineering A*, **2008**, 485, 524-531.
53. Das, A., et al.; Coupling activity of ionic liquids between diene elastomers and multi-walled carbon nanotubes *Carbon*, **2009**, 47, 3313-3321.
54. Coran, A. Y.; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering **1989**, 2 edição,
55. Kumar, V., et al.; Graphene filled nitrile butadiene rubber nanocomposites *Elastomers and plastics*, **2015**, 6, 69-79.
56. Payne, A. R.; Kraus, G.; Reinforcement of elastomers *Interscience publishers*, **1965**, 69.
57. Das, A., et al.; The role of thiophosphoryl disulfide on the co-cure of CR-EPDM blends *Polymers For Advanced Technologies*, **2004**, 15, 197-208.
58. Fröhlich, J.; Niedermeier, W.; Luginsland, H.-D.; The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement *Composites: Part A*, **2005**, 36, 449-460.
59. Leblanc, J. L.; Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27, 627-687.
60. Bokobza, L.; Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review *Polymer*, **2007**, 48, 4907-4920.
61. Bokobza, L., et al.; Blends of Carbon Blacks and Multiwall Carbon Nanotubes as Reinforcing Fillers for Hydrocarbon Rubbers *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2008**, 46, 1939-1951.
62. RUL, D. I. A.; Carbon NanoTubes/Rubber Solutions for Automotive, Oil And Gas and Tyre Industries *Apresentação congresso - Rubbercon - Manchester, UK*, **2014**,
63. Zhu, J., et al.; Reinforcing Epoxy Polymer Composites Through Covalent Integration of Funcionalized Nanotubes *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, 14, 643-648.
64. Galimberti, M.; all, e.; Interactive effects between carbon allotrope fillers on the mechanical reinforcement of polyisoprene based nanocomposites *eXPRESS Polymer Letters*, **2014**, 8, 436-449.
65. Halpin, J. C.; Stiffness and Expansion Estimates for Oriented Short Fiber Composites *Journal of Composites Materials*, **1969**, 3, 732-734.
66. 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, 847.
67. Pierson, H. O.; Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. Properties, processing and applications *Ed. Noyes, Estados Unidos*, **1993**,
68. Omnés, B., et al.; Effective Properties of Carbon Black Filled Natural Rubber: Experiments and Modeling *Composites: Part A*, **2008**, 39, 1141.
69. Barick, A. K.; Tripathy, D. K.; Effect of organoclay on thermal and dynamic mechanical properties of novel thermoplastic polyurethane nanocomposite prepared by melt intercalation technique *Polymers Advanced Technologies*, **2010**, 21, 835.
70. Findley, W. N.; Lai, J. S.; Onaran, K.; Creep and Relaxation of nonlinear viscoelastic materials *North-holland publishing company - amsterdam-new york-oxford*, **1976**,
71. Shaw, M. T.; MacKnight, W. J.; Introduction to polymer viscoelasticity *Wiley-interscience- John wiley & sons, inc., publication*, **2005**,

72. Idicula, M., et al.; Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites *Composites Science and Technology*, **2005**, 65, 1077-1087.
73. Joseph, P., V., et al.; Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites *Composites: Part A*, **2003**, 34, 275-290.
74. Menard, K. P.; Dynamic Mechanical Analysis - a practical introduction *CRC Press, Boca Raton, london, new york, washington, D.C.*, **1999**,
75. Ferry, J. D.; Viscoelastic properties of polymers *John Wiley & Sons Press, New York*, **1980**,
76. Riande; Polymer viscoelasticity: stress and strain **2000**,
77. Bokobza, L.;Kolodziej, M.; On the use of carbon nanotubes as reinforcing fillers for elastomeric materials *Polymer Internacional*, **2006**, 55, 1090-1098.
78. Flory, P. J.;Rehner, J. J.; Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks *The Journal of Chemical Physics*, **1943**, 11, 11.
79. Fernandez, D. R.;Marzocca, A. J.; Analysis of resistivity in a rubber compound *Rubber Chemistry and Technology*, **1991**, 501,
80. Robinson, J. G.; Eletrical resistivity in rubber compounds *Rubber Chemistry and Technology*, **1942**, 15, 128-141.
81. Aminabhavi, T. M.; Cassidy, P. E.;Thompson, C.; Electrical Resistivity of Carbon-Black-Loaded Rubbers *Rubber Chemistry and Technology*, **1990**, 63, 451-471.
82. Li, J., et al.; Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites *Composites Science and Technology*, **2007**, 67, 296-305.
83. Banik, I., et al.; Thermal degradation studies of electron beam cured terpolymeric fluorocarbon rubber *Polymer Degradation and Stability*, **1999**, 63, 413-421.
84. Heidarian, J.;Hassan, A.; Improving Thermal Properties of Fluorelastomer Using Carbon Nanotubes in Presence of Air and under Nitrogen Flow *Asian Journal of Chemistry*, **2015**, 27, 1235-1239.
85. Subramaniam, K., et al.; Elastomer Composites Based on Carbon Nanotubes and Ionic Liquid *Rubber Chemistry and Technology*, **2013**, 86, 367-400.
86. Shenogin, S., et al.; Effect of chemical functionazilation on thermal transport of carbon nanotube composites *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 2229-2231.
87. Mohammed H. Al-Saleh;Sundararaj*, U.; A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites *Carbon*, **2009**, 47, 2-22.
88. Rahmat, M.;Hubert, P.; Carbon nanotube–polymer interactions in nanocomposites: A review *Composites Science and Technology*, **2011**, 72, 72-84.
89. Bhat, G.; Structure and Properties of High-Performance Fibers *Woodhead Publishing*, **2016**, 79-109.
90. 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.
91. Kraus, G.; Swelling of filler-reinforced vulcanizates *Journal of Applied Polymer Science*, **1963**, 7, 861-871.
92. Lorenz, O.;Parks, C. R.; The crosslinking efficiency of some vulcanizing agents in natural rubber *Journal Polymer Science*, **1961**, 50, 299-312.
93. G. Sui, et al.; Crystalline Structure and Properties of Carbon Nanofiber Composites Prepared by Melt Extrusion *Macromol Chem Phisy*, **2007**, 208, 1928-1936.

SUMÁRIO DE ANEXOS

Página

Anexo I

Cálculos do Módulo de Young Utilizando Modelos Preditivos Micromecânicos_____ 106

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

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

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 Gold ⁴⁶ (Equação 1) e correlaciona o módulo elástico (ou módulo de Young) como uma consequência do efeito de um agente de enchimento.

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

Onde, E e E_0 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.

Para a determinação do fator de forma f utiliza-se o modelo de Guth e Gold (Equação 2), 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.

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

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 FKM com MWCNT

Teor de carga, phr	0	1	2	4	6	8	10
Fração de volume da carga, ϕ	0	0,009	0,02	0,04	0,05	0,07	0,10
Módulo de Young experimental, MPa	0,2	0,3	0,5	1,3	1,8	2,3	4,0
$R2 = f$	-	70,7	79,8	55,1	37,0	29,4	30,3

2. 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 3).

$$E_c = E_m \left[\frac{1 + \eta_L \xi V_c}{1 - \eta_L V_c} \right] \quad \text{Equação 3}$$

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 4

$$\eta = \frac{\frac{E_g}{E_m} - 1}{\frac{E_g}{E_m} + \xi} \quad \text{Equação 4}$$

E_g : módulo de Young da carga ($\sim 10^6$ MPa para o MWCNT);

ξ : parâmetro de forma, calculado através da Equação 5

$$\xi = \frac{2}{3}f \quad \text{Equação 5}$$

f : fator de forma, calculado para cada composição e apresentados na Tabela 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 2)

Tabela 2. 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	4	6	8	10
Módulo de Young experimental, MPa	0,2	0,3	0,5	1,3	1,8	2,3	4,0
Módulo de Young calculado - E_c , MPa	-	0,3	0,4	0,4	0,6	0,7	1

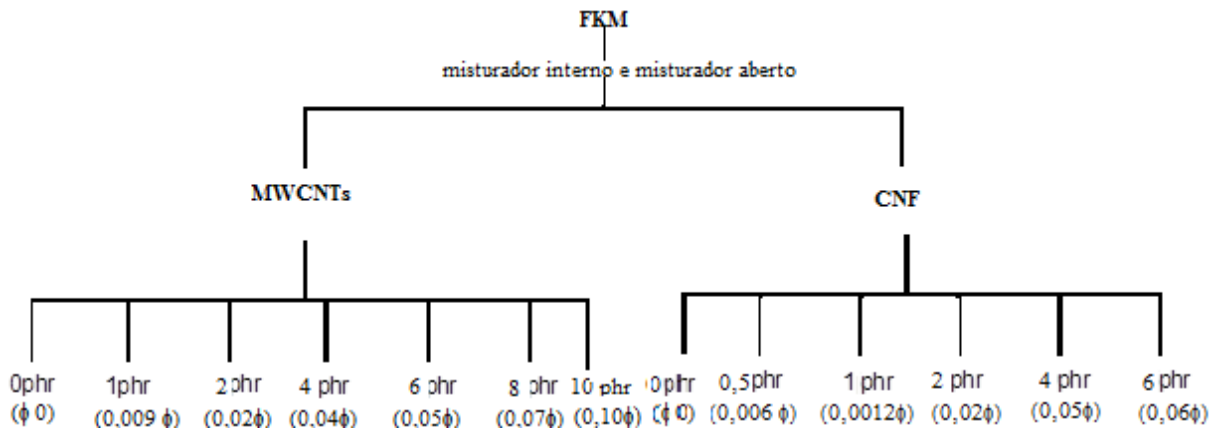


Figura 1. Plano de experimentos aplicado com as quantidades (em phr) e fração de volume da carga (ϕ) de cada carga.

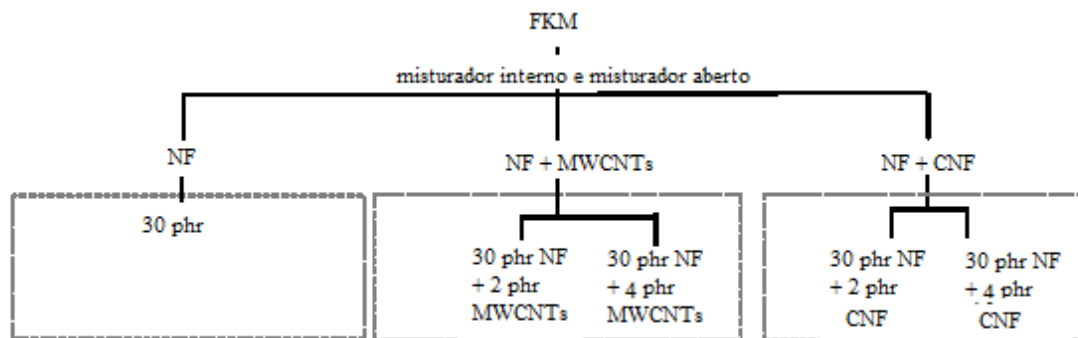


Figura 2. Plano de experimentos aplicado com as quantidades (em phr) da amostra negro de fumo e amostras híbridas.

3. Trabalhos publicados

Artigos em Periódicos

Fluoroelastomers reinforced with carbon nanofibers: A survey on rheological, swelling, mechanical, morphological, and prediction of the thermal degradation kinetic behavior

FG Ornaghi, O Bianchi, HL Ornaghi Jr, MAM Jacobi, Polymer Engineering & Science 59 (6), 1223-1232

Apresentação em Congressos

O efeito de nanocargas em borracha fluorada

FG Ornaghi, Apresentação Oral, 14 CBPOL, 2017

Influência da adição de nanotubos de carbono e nanofibras de carbono nas propriedades de borracha fluorada

FG Ornaghi, Apresentação Oral, XV Jornadas Latinoamericanas de Tecnologia Del Caucho, 2017

Fluorinated rubber nanocomposites: processing and characterization

FG Ornaghi , pôster, XVI SBPMAT, 2017

O efeito de nanocargas em borracha fluorada

FG Ornaghi , pôster, XVI, 1º MultiMAT-RS, 2016

Trabalhos não relacionados ao plano da tese

Properties of High Performance Rubbers Reinforced by carbon based nanofillers

Apresentado por MAM Jacobi, Apresentação oral, 12th Fall Rubber Colloquium, 2016

Nanofillers as an alternative for high performance rubber compounds

Apresentado por MAM Jacobi, Apresentação oral, XII Jornadas Latinoamericanas de Tecnologia Del Caucho, 2015

Obtenção de Formulações de Borrachas de Alto Desempenho

Apresentado por C Rapacki, FEIRA DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA DA UFRGS - FINOVA, 2017

Nanotubos como carga para borracha fluorada

Apresentado por AC Santos, FEIRA DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA DA UFRGS - FINOVA, 2016

