

ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULA INORGÂNICA EM FLUOROELASTÔMERO

Heloísa A. Zen^{1*} e Ademar B. Lugão¹

¹IPEN-CNEN/SP (helozen@ipen.br)

Resumo – Neste trabalho foi estudada a interação de nanopartícula inorgânica (argila), em diferentes porcentagens, incorporada em fluoroelastômero. Como matriz, foi utilizado o fluoroelastômero Viton F, um terpolímero com 70% de flúor em sua composição. Esse tipo de elastômero é utilizado como selante devido à sua resistência à permeação de combustível, anel (*O-ring*), gaxeta, entre outras aplicações em ambientes agressivos química e termicamente. Devido à sua resistência química também é muito utilizado para melhorar o processamento e as propriedades reológicas e físicas de novos materiais. A incorporação das nanopartícula inorgânica na matriz elatomérica foi realizada para prevenir o excesso do inchamento da matriz, melhorar as propriedades mecânicas e físicas, bem como a resistência térmica e à oxidação da matriz. A argila utilizada foi a Montmorilonita em concentrações de 0,5; 1 e 2% em peso. Para a caracterização do material desenvolvido foram feitas análises de infravermelho, DSC, MEV e DR-X para avaliar suas mudanças físicas e químicas.

Palavras-chave: nanopartícula, fluoroelastômero, incorporação.

Introdução

Nanocompósito polimérico é um material formado por uma matriz polimérica e outro material geralmente inorgânico, disperso nesta matriz e que possua pelo menos uma de suas dimensões inferior a 100nm. Neste trabalho será estudado o efeito da nanopartícula inorgânica em uma matriz de fluoroelastômero.

O fluoroelastômero do tipo Viton é um terpolímero de hexafluoropropileno (HFP), fluoreto de vinilideno (VF₂) e tetrafluoroetileno (TFE) com 70% de flúor em sua composição. Este material contém ligações C – C, C – H e C – F, sendo que esta última a responsável pela resistência térmica do polímero [1]. Este tipo de polímero possui outras características como: resistência à chama, à oxidação, ao intumescimento em óleos e solventes e também devido ao processo de cura, este elastômero cria uma estrutura tridimensional que faz com o material seja adequado para suportar longos períodos de estresse e de tensão. Suas principais aplicações são como anéis de vedação (*O-ring*), gaxetas, em ambiente com fluidos quimicamente agressivos e em alta temperatura [1-3], por esta razão estes tipos de elastômeros são muito utilizados nas indústrias petroquímicas e de manufatura.

A incorporação de pequenas quantidades de argila em matrizes poliméricas tem sido muito estudada devido à melhora de propriedades que o compósito apresenta, tais como: maior controle de permeação a gases, decréscimo da inflamabilidade, aumento de resistência mecânica, entre outros [4-6].

O estudo da interação de nanopartículas inorgânicas em elastômero tem sido realizado por diversos pesquisadores que avaliam o efeito no processamento do elastômero, o aumento ou decréscimo no inchamento da matriz, estabilidade dimensional, as consequências nas propriedades mecânicas e térmicas. Valsecchi et. al [7] comparam duas técnicas de processamento: no estado fundido e em solução (por evaporação rápida e lenta) de um terpolímero (Tecnoflon[®] P959) com a argila montmorilonita organomodificada. Eles concluíram que para o processamento em solução, a velocidade de evaporação do solvente é o fator que determina a morfologia do nanocompósito obtido. E para o outro processamento ocorre a difusão do polímero através da estrutura das argilas alargando o espaço entre as camadas de sílica, o que confirmado pelo aumento do espaçamento basal na análise de difração de raios-X.

Maiti e Bohwmick [8] estudaram o efeito da incorporação de argila montmorilonita (modificada e não modificada) em elastômero (vulcanizados e não vulcanizados). Comparando os resultados dos dois tipos de argilas, eles observaram que houve melhora nas propriedades mecânicas (tensão, alongamento e módulo de elasticidade) em ambas as condições dos elastômeros quando foi incorporada a argila não modificada. Pela técnica de difração de raios-X foi verificado que a nanoargila estava exfoliada em todas as matrizes não vulcanizadas e as argilas não modificadas apresentaram menor tamanho de articular quando comparadas com as modificadas.

Parte Experimental

Para este trabalho foi utilizado um composto do fluoroelastômero Viton® F da Dupont e a argila sódica Montmorilonita - Cloisite® 15A da Southern Clay, não modificada, nas concentrações de 0,5%; 1% e 2% em massa.

A incorporação foi feita em um cilindro de dois rolos e após esse processamento o material foi vulcanizado em termoprensa com a obtenção de filmes de 0,2mm de espessura.

Caracterização

A análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) foi realizada sob atmosfera de nitrogênio na vazão de 50 ml.min⁻¹ com programa de aquecimento de 25 a 400 °C a razão de 10 °C.min⁻¹. As amostras foram pesadas (entre 3 e 3,5 mg) e acondicionadas em cadinho de alumínio.

Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier

Esta análise foi realizada em um aparelho Nexus 670 FTIR da Thermo Nicolet S.A por atenuada por reflectância (FTIR - ATR) com amostras alocadas diretamente abaixo da ponteira do acessório.

Difração de Raios-X

Esta análise foi realizada em um Difratorômetro de raios-X Rigaku Miniflex II, λ (CuK α - 1,54Å) na configuração θ/θ de 0,5 - 80°, a 0,05°.s⁻¹. A variação do espaço interplanar dos materiais em função de cada etapa de modificação foi verificada por esta análise.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta análise foi realizada no equipamento Hitachi, modelo Tabletop TM3000, acoplado ao detector de energia dispersiva de raios-x (EDX) para determinação da composição do elastômero.

Resultados e Discussão

Os resultados da análise de DSC estão representados na Fig. 1 e é possível verificar que para a amostra vulcanizada e sem a incorporação da argila confirma-se a estrutura amorfa do elastômero. Para as amostras com a incorporação de argila verifica-se em torno de 320°C um pico de fusão correspondente à parte da cadeia de tetrafluoroetileno.

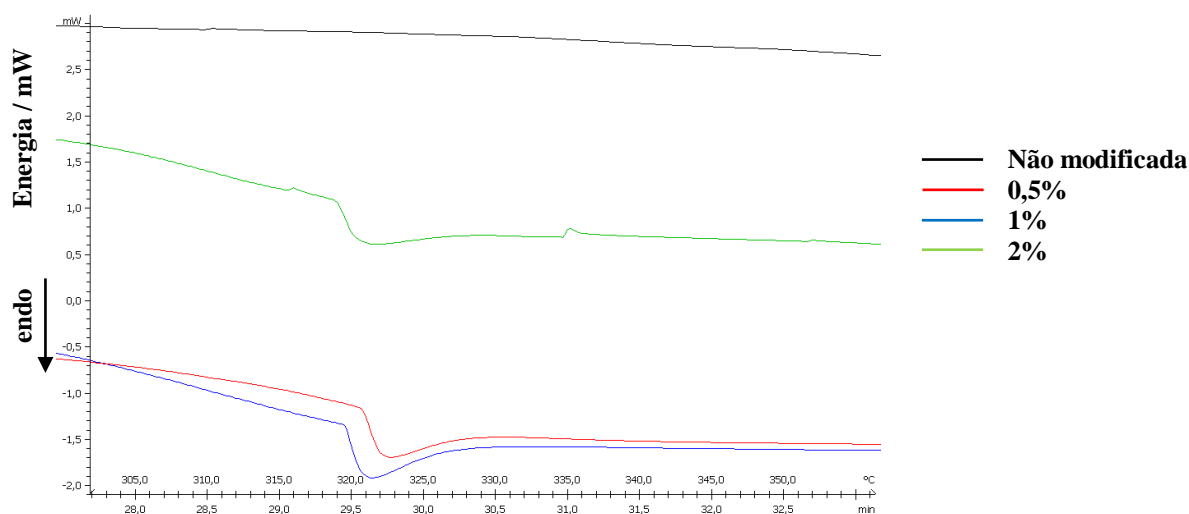


Figura 1 – Curva de calorimetria diferencial exploratória das amostras não modificada e modificada.

Na Fig. 2 estão os espectros resultantes da análise de FTIR-ATR. Por esta análise foi possível confirmar a presença de grupos da cadeia polimérica de fluoreto de vinilideno (VF₂) em torno de 1392cm⁻¹.

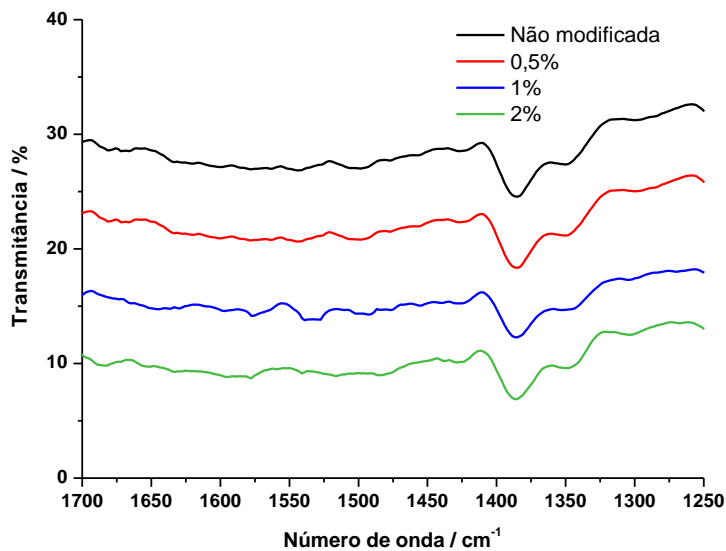


Figura 2 – Espectros de FTIR-ATR das amostras não modificada e modificada.

A análise de difração de raios-X foi realizada em todas as amostras vulcanizadas e na Fig. 3 estão representados estes difratogramas e representado em barra os valores da argila montmorilonita-15A (ICCD número: 00-029-1498). Observa-se que para a amostra de elastômero incorporado com 1% de argila a presença do espaçamento basal em $2\theta \sim 54,33^\circ$, d_{210} : 1,7Å característico da argila, relacionado a $2\theta \sim 54,23^\circ$ e d_{210} : 1,690 [9, 10]. Para todas as amostras de fluoroelastômero, o pico de maior intensidade em $2\theta \sim 17^\circ$ e d : 5,2Å permaneceu inalterado e o mesmo aconteceu para o espaçamento basal característico do VF₂ em a $2\theta \sim 42,4^\circ$ e d_{400} : 2,2 (ICCD número: 00-042-1649).

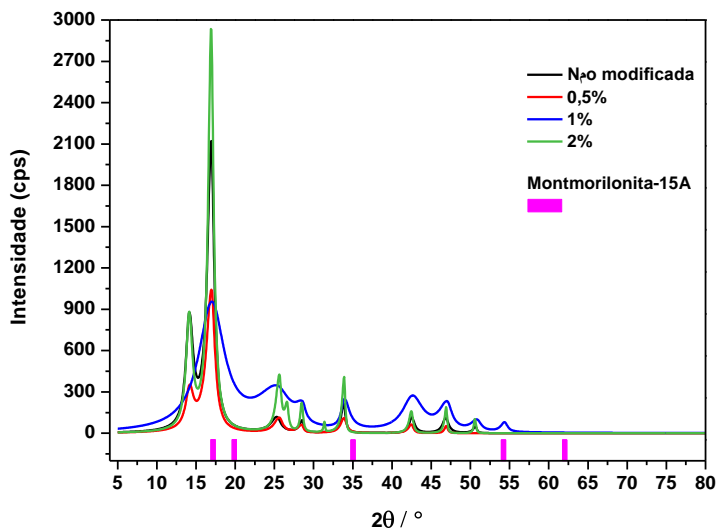


Figura 3 – Análise de difração de Raios-X das amostras não modificada e modificada.

De acordo com os resultados obtidos pela análise de MEV com EDX (Fig. 2 e 3) foi possível confirmar a incorporação da argila no elastômero pela presença do elemento químico Silício (Si) nas amostras modificadas. As quantidades determinadas de carbono (C), flúor (F), oxigênio (O), magnésio (Mg) e cálcio (Ca), são condizentes com a formulação estabelecida para o composto fluorado.

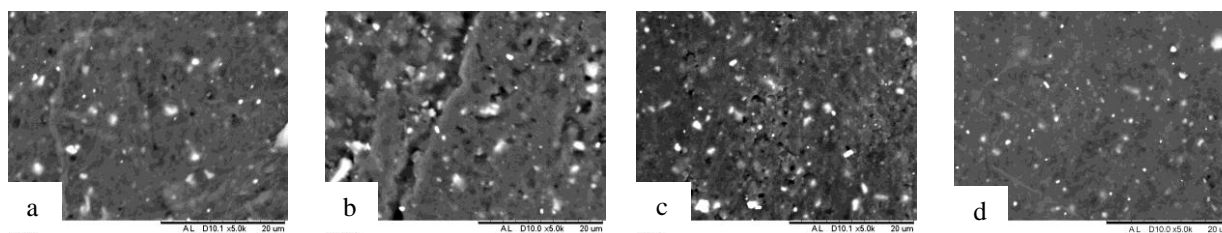


Figura 4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, aumento de 5000x, das amostras a) não modificada; b) com 0,5% de argila; c) com 1% de argila; d) 2% de argila

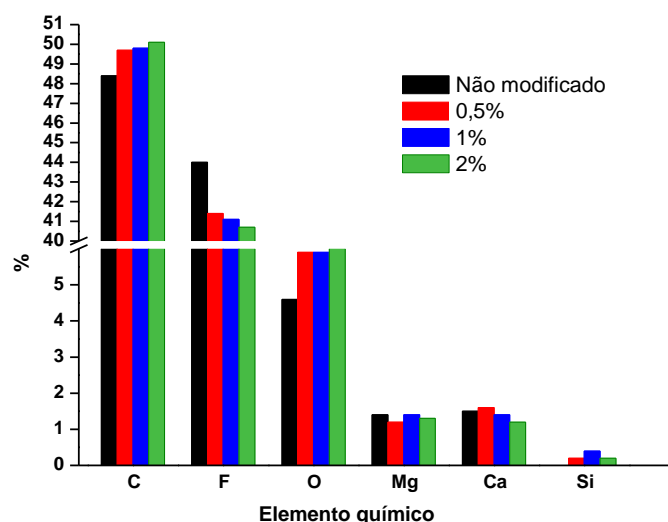


Figura 5 – Resultados da determinação de composição química por EDX das amostras não modificada e modificada

Conclusão

Pelas análises térmica e de infravermelho não foi possível confirmar a incorporação da argila, porém observou-se a presença dos monômeros VF₂ e TFE da matriz elastomérica. Apesar da técnica de difração de raios-X ser muito utilizada para identificar as mudanças cristalográficas e estruturais em polímeros, neste caso observou-se mudança apenas nas amostras com 1% de argila incorporada. Pela análise de EDS foi possível confirmar a incorporação de argila em todas as amostras modificadas.

Agradecimentos

À CNEN pela bolsa de estudo, ao Sr. Marcelo Eduardo da Silva da empresa Flexlab, ao Sr. Eleosmar Gasparin do CQMA-IPEN, ao Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do CQMA-IPEN.

Referências

As referencias devem ser numeradas conforme indicado no texto em Times New Roman 10, espaço simples, segundo os exemplos a seguir:

1. J. Guo; X. Zeng; H. Li; Q. Luo *J. of Elastomers & Plastics* 2012, 44, 145.
2. B. Ameduri; B. Boutevin; G. Kostov *Prog Polym Sci* 2001, 26, 105.
3. G. Tillet; B. Boutevin; B. Ameduri *Prog Polym Sci* 2011, 36, 191.
4. G. Ramorino; F. Bignotti; S. Pandini; T. Riccò *Composites Science and Technology* 2009, 69, 1206.
5. R. S.C. Woa; H. Zhu; M. M. K. Chow; C. K. Y. Leung; J. K. Kim *Composites Science and Technology* 2008, 68, 2828.
6. A. Akbari; S. Talebanfard; A. Hassan *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2010, 49, 1433.
7. R. Valsecchi; M. Vigano; M. Levi; S. Turri *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102, 4484.
8. M. Maiti; A. K. Bhowmick *Journal of Applied Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006, 44, 162.
9. G. Chigwada; D. D. Jian; C. A. Wilkie *Thermochimica Acta*, 2005, 436, 113
10. I. F. Leite; C. M. O. Raposo; S. M. L. Silva *Cerâmica* 2008, 54, 303

