AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FINAIS DE NANOCOMPÓSITOS DE NBR REFORÇADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

Gaike, D.L.; Simon, D.A.; Bischoff, E.
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia
do Rio Grande do Sul – IFRS - Campus Farroupilha
Av. São Vicente, 785 | CEP: 95174-274 | Farroupilha/RS
Autor correspondente: eveline,bischoff@farroupilha.ifrs.edu.br

RESUMO

A borracha nitrílica (NBR) é utilizada na indústria automotiva, aviação e refino do petróleo em razão de sua excelente resistência química a óleos e solventes. Neste trabalho, com o intuito de expandir sua faixa de aplicações, foi testado o uso de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) em conjunto com um agente compatibilizante. As amostras foram preparadas utilizando-se um moinho aberto de dois rolos, sendo então caracterizadas com relação as suas propriedades mecânicas, morfologia e parâmetros reométricos. Os resultados mostraram que a adição do rGO, sem compatibilizante, apresentou aumento na tensão máxima de 26%, atribuído ao maior nível de dispersão ao longo da matriz de NBR. A partir dos parâmetros de cura observou-se que as partículas de rGO interferiram na resistência ao fluxo das cadeias poliméricas antes da vulcanização, assim como na rigidez e na formação de ligações cruzadas, evidenciando uma boa interação entre as fases.

Palavras-chave: NBR, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, propriedades mecânicas

INTRODUÇÃO

A borracha nitrílica (NBR) é um elastômero sintético amplamente utilizado em aplicações que exigem alta resistência a óleos, combustíveis, e outros produtos químicos, além de boa durabilidade em ambientes severos. Tais características são consequência de sua estrutura química composta por copolímeros de butadieno e acrilonitrila. No entanto, apesar de suas vantagens, a NBR apresenta limitações em termos de resistência térmica e propriedades mecânicas, especialmente em temperaturas elevadas, o que pode restringir seu uso em algumas aplicações industriais [1].

Para melhorar as propriedades da NBR e expandir suas possibilidades de aplicação, a obtenção de nanocompósitos, como óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), tem se mostrado uma abordagem promissora. O grafeno é um material constituído por uma única camada de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal bidimensional, e é amplamente reconhecido por suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. O óxido de grafeno, derivado da oxidação do grafite, possui grupos funcionais oxigenados em sua superfície, o que facilita a interação química com matrizes poliméricas. Já o óxido de grafeno reduzido é obtido pela remoção parcial desses grupos oxigenados, resultando em uma estrutura com propriedades elétricas melhoradas e manutenção de características mecânicas superiores [2-4].

Para otimizar a interação entre o NBR e as nanopartículas de grafeno, a utilização de agentes compatibilizantes, como o anidrido maleico, torna-se essencial. A função do compatibilizante foca-se em aumentar a adesão interfacial entre o polímero e a nanopartículas, promovendo uma dispersão mais uniforme e melhorando as propriedades mecânicas e térmicas do nanocompósitos [5, 6]. Portanto, neste estudo, o efeito da incorporação de GO e rGO em NBR, juntamente com o uso de um agente compatibilizante, será investigado, com o objetivo de melhorar o desempenho do elastômero e expandir suas aplicações em ambientes industriais exigentes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os materiais utilizados na preparação das amostras foram:

- NBR – com 30% de acrilonitrila, fabricado por Nitriflex,
- Óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), comercializados por Boomatech,
- Óxido de zinco (ZnO) (99% pureza), fabricado por Minerais Pedra Branca,
- Ácido esteárico (AE) produzido por Basile Química,
- Enxofre (S), com 80% de produto ativo, produzido por Rhein Chemie,
- Dissulfeto de Tetrametil Tiuram (TMTD) e Dissulfeto de dibenzotiazol (MBTS), produzido por Rhein Chemie,
- Agente compatibilizante Fusabond N416, elastômero de etileno quimicamente modificado com anidrido maleico (E-g-MA), produzido por Du Pont.

Preparo dos nanocompósitos

As amostras foram produzidas baseadas nas formulações apresentadas na Tabela 1, utilizando-se um misturador aberto (fabricado por Luxor), com abertura dos rolos de 1 mm, por um período de 20 minutos. A sequência de alimentação dos aditivos iniciou-se pelo elastômero, seguidos pelas nanopartículas e agente compatibilizante, finalizando com a adição dos aceleradores de vulcanização. A preparação das placas, para a confecção dos corpos de prova, foi realizada em uma prensa (marca Luxor), com 2 mm de espessura, seguindo a norma ASTM D412, na temperatura de 160°C por 15 minutos.

Tabela 1: Composição das amostras, considerando-se as quantidades em partes por cem do elastômero

Amostras (phr)	NBR	ZnO	AE	S	TMTD	MBTS	E-g-MA	GO	rGO
NBR	100	5	1,5	2	0,5	0,5	-	-	-
NBR/0.5E-g-MA	100	5	1,5	2	0,5	0,5	0,5	-	-
NBR/0,5GO	100	5	1,5	2	0,5	0,5	-	0,5	-
NBR/0,5rGO	100	5	1,5	2	0,5	0,5	-		0,5
NBR/0,5E-g-MA/0,5GO	100	5	1,5	2	0,5	0,5	0,5	0,5	-
NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO	100	5	1,5	2	0,5	0,5	0,5	-	0,5

Caracterização dos Nanocompósitos

O ensaio de tração foi conduzido conforme a norma ASTM D412, utilizando uma máquina de ensaios universal da marca EMIC, modelo DL-3000. A velocidade de teste foi fixada em 500 $mm.min^{-1}$. Antes do ensaio, as amostras foram acondicionadas segundo a norma por 24 horas. Durante o ensaio, os dados de força e alongamento foram coletados para a construção de curvas tensão-deformação, das quais foram extraídos os valores de resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura.

As medidas de dureza foram realizadas utilizando um durômetro da marca Kori Seik, seguindo a norma ASTM D2240. Para assegurar a precisão das medições, cada amostra foi preparada com uma espessura mínima de 6 mm. Foram realizadas cinco medições por amostra, e os valores obtidos foram analisados estatisticamente para determinar a média e o desvio padrão.

As análises de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV) foram realizadas utilizando um microscópio da marca Tescan, modelo

FEG Mira 3, fabricado na República Tcheca. As amostras foram previamente fraturadas criogenicamente para preservar a morfologia interna e recobertas com uma fina camada de ouro para melhorar a condução elétrica e a qualidade da imagem. A tensão de aceleração utilizada foi de 15 kV.

Os parâmetros reométricos foram determinados utilizando um reômetro de disco oscilatório da marca HP do Brasil. O ensaio foi conduzido a uma temperatura de 180°C por um período de 20 minutos, conforme a norma ASTM D2084. A partir dos reogramas obtidos, foram calculados os valores de torque máximo (Mh) e torque mínimo (Ml), que indicam, respectivamente, a resistência máxima e mínima à deformação. Além disso, foram determinados o tempo de pré-cura (ts2), que corresponde ao tempo necessário para o início da cura, e o tempo ótimo de cura (t90), que indica o momento em que a vulcanização está completa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades Mecânicas

A adição de nanopartículas a matrizes poliméricas promove melhorias em suas propriedades mecânicas [7]. Contudo, um efeito do reforço está diretamente relacionado com as características da interface, assim como da natureza das interações específicas existentes entre os materiais, o polímero e as cargas de reforço [8]. A Tabela 2 apresenta os resultados referentes a tensão máxima, alongamento na ruptura e dureza. A adição de rGO na matriz de NBR promoveu aumento na tensão máxima de 26% quando comparada a amostra sem nanopartículas. Esse aumento pode ser atribuído a um melhor nível de dispersão das partículas de rGO na matriz de NBR, conforme será discutido nas imagens de MEV (Figura 1).

A adição de GO na matriz de NBR além de não ter promovido aumento na tensão máxima e dureza também mostrou resultados inferiores quando comparadas as amostras preparadas com rGO (Tabela 2). De acordo com a literatura, uma maior interação entre o GO e a matriz de NBR deveria ter sido observada, uma vez que ambos apresentam caráter polar [8]. Sendo assim, as cadeias elastoméricas e seus domínios de insaturação não foram capazes de interagir com os sítios ativos presentes na superfície do GO [9].

Tabela 2 – Resultados dos ensaios de resistência a tração, alongamento na ruptura e dureza.

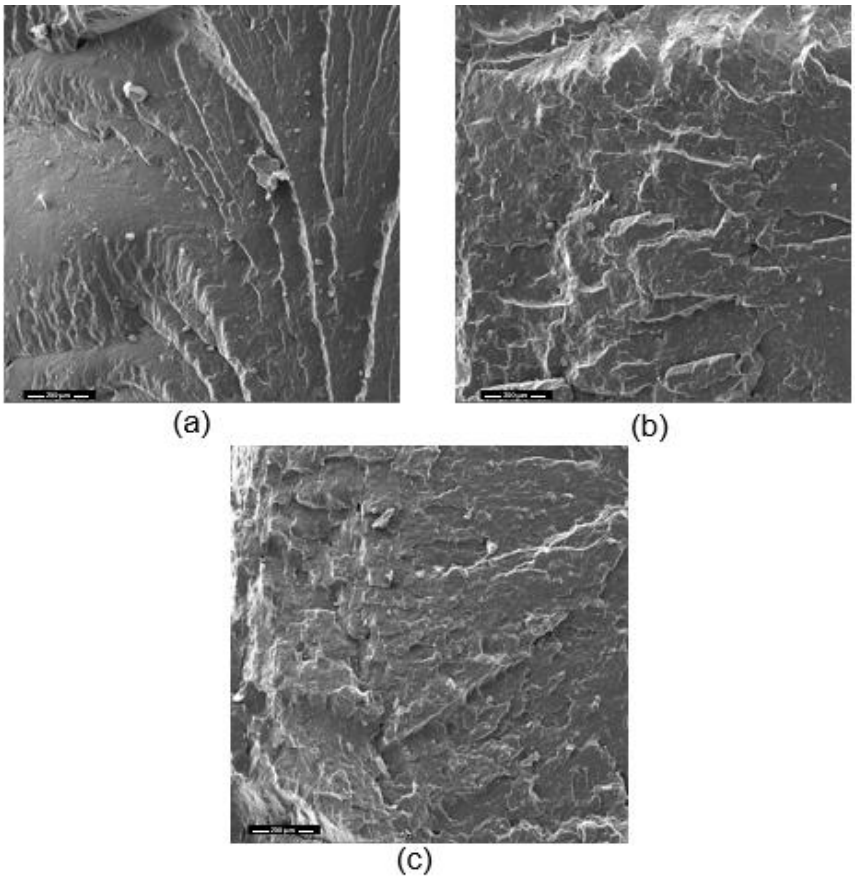
Amostras	Tensão máxima (Mpa)	Variação (%)	Alongamento na ruptura (%)	Variação (%)	Dureza
NBR	2,8±0,46	-	520±45	-	50
NBR/0.5E-g-MA	2,5±0,3	-11	512±39	-1	54
NBR/0,5GO	2,7±0,3	-4	449±32	-13	50
NBR/0,5rGO	3,5±0,32	26	472±24	-9	52
NBR/0,5E-g-MA/0,5GO	2,7±0,24	-4	464±37	-12	51
NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO	3,2±0,11	16	466±7	-10	53

O uso do agente compatibilizante não ocasionou maior aumento na tensão máxima dos nanocompósitos independentemente do tipo da nanopartícula utilizada, mas mostrou uma tendência de aumento na dureza dos nanocompósitos. Este aumento na rigidez pode ser atribuída à quantidade de ligações cruzadas formadas durante o processo de vulcanização [10]. Em virtude do aumento na rigidez da matriz de NBR, já era esperado uma redução no alongamento na ruptura, em razão das restrições na mobilidade da cadeia oriundas da presença das partículas de rGO.

Morfologia

As imagens de MEV, referentes as superfícies fraturadas das amostras de NBR com rGO, podem ser visualizadas na Figura 1. Uma superfície com aspecto mais liso pode ser observada na imagem de NBR pura (Fig. 1a). A partir da adição do rGO, um aspecto mais rugoso pode ser visualizado, característico da presença de nanopartículas (Fig. 2a) [7]. No entanto, a adição do agente compatibilizante não promoveu diferenças na superfície quando comparadas as amostras NBR/0,5rGO e NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO, figura 1b e c, respectivamente. Tais observações apontam que o agente compatibilizante não foi eficaz em melhorar a interação química entre o rGO e a matriz de NBR.

Figura 1 - Micrografias de MEV para os compósitos de NBR: (a) NBR (b) NBR/0,5rGO (c) NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO



Parâmetros de Cura

Os parâmetros de vulcanização das amostras de NBR podem ser visualizadas na Tabela 3. Os valores para ts2 (índice de segurança da reação de vulcanização) e t90 (90% da taxa de vulcanização) reduziram pela adição do rGO e pela adição do compatibilizante. Dessa forma, as partículas de rGO não somente atuaram como carga de reforço, no aumento das propriedades mecânicas, mas também mostraram-se como agentes aceleradores no processo de cura [11].

A incorporação de rGO em matrizes elastoméricas pode promover um processo de reticulação adicional, ou seja, as porções de oxigênio (-OH ou COOH) presentes na superfície podem reagir com os agentes de cura (TMTD, ZnO) possibilitando a sua ligação através de redes de enxofre com as cadeias da NBR [8]. Dhanasekar e coautores [12] também observaram aumento no índice da taxa de cura (ITC) em blendas equimolares de NBR/EPDM ao adicionar diferentes concentrações de haloisita (2-10 phr), a qual promoveu o aumento dos sítios ativos de vulcanização.

Os valores de torque mínimo e o torque máximo das amostras aumentaram pela presença do compatibilizante e rGO quando comparadas a matriz pura. Tal comportamento pode indicar que as partículas de rGO interferiram na resistência ao fluxo das cadeias poliméricas antes da vulcanização, assim como na rigidez e na formação de ligações cruzadas, evidenciando uma boa interação entre as fases. No trabalho de Hoikkanen e colaboradores [13], houve diminuição nos valores de torque mínimo e máximo quando diferentes concentrações de nanotubos de carbono foram adicionados mesmo com o preparo de um masterbatch NBR/nanotubos de carbono e posterior incorporação ao EPDM. Segundo os autores, essa redução foi atribuída a morfologia heterogênea observada em razão da diferença de polaridade entre os elastômeros.

Tabela 3. Parâmetros de vulcanização das amostras de NBR

Amostras	Parâmetros de vulcanização				
	M_I (Lb.in)	M_H (Lb.in)	t_{s2} (min)	t_{90} (min)	ITC (100/ t_{90} - t_{s2})
NBR					
NBR	0,48	10,8	1,65	4,59	34,0
NBR/0,5rGO	0,56	10,97	1,58	4,16	38,7
NBR/0,5E-g-MA/0,5rGO	0,69	11,7	1,44	3,8	42,4

CONCLUSÃO

Neste trabalho investigou-se o efeito da incorporação de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) nas propriedades dos nanocompósitos de borracha nitrílica (NBR). Os resultados indicam que a adição de rGO, mesmo sem o uso de um agente compatibilizante, melhorou a resistência à tração da NBR. Essa melhoria foi atribuída à melhor dispersão das partículas de rGO na matriz de NBR. Por outro lado, a adição de GO não trouxe melhorias significativas nas propriedades mecânicas, sugerindo uma menor interação com a matriz de NBR.

Além disso, a presença de rGO impactou positivamente os parâmetros de cura, atuando como agente acelerador no processo de vulcanização e aumentando a rigidez da borracha. Embora o uso do agente compatibilizante tenha aumentado a rigidez dos nanocompósitos, ele não foi eficaz em melhorar a dispersão das nanopartículas, o que foi evidenciado pelas micrografias de MEV.

Portanto, a adição de rGO à matriz de NBR se mostra uma estratégia promissora para melhorar as propriedades mecânicas e os parâmetros de cura do material, podendo expandir sua faixa de aplicações industriais, especialmente na fabricação de componentes automotivos e de aviação.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS).

REFERÊNCIAS

1 - Utrera-Barrios, S., R. V. Manzanares, A. M. Grande, R. Verdejo, M. Á. López-Manchado and M. H. Santana. New insights into the molecular structure and dynamics of a recyclable and ionically crosslinked carboxylated nitrile rubber (XNBR). Materials & Design. v. 233, n. p. 112273, 2023.

2 - Guezzout, Z., A. Boublia and N. Haddaoui. Enhancing thermal and mechanical properties of polypropylene-nitrile butadiene rubber nanocomposites through graphene oxide functionalization. Journal of Polymer Research. v. 30, n. 6, p. 207, 2023.

3 - Liu, X., M. Song, H. Wang, S. Chen, W. Zheng and X. Wang. Hydrogen bond networks and wrinkles in graphene oxide/nitrile butadiene rubber composites for enhancement of damping capability: Molecular simulation and experimental study. Composites Science and Technology. v. 240, n. p. 110083, 2023.

4 - Yang, B., Y. Li, S. Wang, R. Nie and Q. Wang. Aminosilane modified graphene oxide for reinforcing nitrile butadiene rubber: Experiments and molecular dynamic simulations. Composites Science and Technology. v. 235, n. p. 109956, 2023.

5 - Fu, Q., Z. Yang, H. Jia, Y. Wen, Y. Luo and L. Ding. Integration of experimental methods and molecular dynamics simulations for a comprehensive understanding of enhancement mechanisms in graphene oxide (GO)/rubber composites. Journal of Polymer Research. v. 30, n. 7, p. 277, 2023.

6 - Zhao, J., M. Yu, C. Qian, S. Wang and Z. Wang. Thermal-oxidative aging behavior of graphene and graphene oxide-filled nitrile butadiene rubber: A molecular simulation approach. Polymer Engineering & Science. v. 63, n. 2, p. 660-671, 2023.

7 - Paran, S. M. R., G. Naderi, F. Javadi, R. Shemshadi and M. R. Saeb. Experimental and theoretical analyses on mechanical properties and stiffness of hybrid graphene/graphene oxide reinforced EPDM/NBR nanocomposites. Materials Today Communications. v. 22, n. p. 2020. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2019.100763
8 - Mensah, B., S. I. Kang, W. Wang and C. Nah. Effect of graphene on polar and nonpolar rubber matrices. Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes. v. 4, n. 1, p. 2018. DOI: 10.1186/s40759-017-0034-0
9 - Jovanović, V., S. Samaržija-Jovanović, J. Budinski-Simendić, G. Marković and M. J. C. P. B. E. Marinović-Cincović. Composites based on carbon black reinforced NBR/EPDM rubber blends. v. 45, n. 1, p. 333-340, 2013.
10 - Oliveira, M. G. and B. G. Soares. Influência do sistema de vulcanização nas propriedades da mistura NBR/EPDM. Polímeros. v. 12, n. p. 11-19, 2002.
11 - Azizli, M. J., M. Barghamadi, K. Rezaeeparto, M. Mokhtary and S. Parham. Compatibility, mechanical and rheological properties of hybrid rubber NR/EPDM-g-MA/EPDM/graphene oxide nanocomposites: Theoretical and experimental analyses. Composites Communications. v. 22, n. p. 2020. DOI: 10.1016/j.coco.2020.100442
12 - Dhanasekar, S., S. Baskar and S. Vishvanathperumal. Halloysite Nanotubes Effect on Cure and Mechanical Properties of EPDM/NBR Nanocomposites. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. v. n. p. 1-13, 2023.
13 - Hoikkanen, M., M. Poikelispää, A. Das, M. Honkanen, W. Dierkes and J. Vuorinen. Effect of multiwalled carbon nanotubes on the properties of EPDM/NBR dissimilar elastomer blends. Polymer-plastics technology and engineering. v. 54, n. 4, p. 402-410, 2015.

EVALUATION OF THE FINAL PROPERTIES OF NBR NANOCOMPOSITES REINFORCED WITH GRAPHENE OXIDE AND REDUCED GRAPHENE OXIDE

ABSTRACT

Nitrile butadiene rubber (NBR) is used in the automotive, aviation, and petroleum refining industries due to its excellent chemical resistance to oils and solvents. In this work, to expand its range of applications, the use of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) was tested in combination with a compatibilizing agent. The samples were prepared using a two-roll open mill and then

characterized in terms of their mechanical properties, morphology, and rheometric parameters. The results showed that the addition of rGO, without a compatibilizing agent, led to a 26% increase in maximum tensile strength, attributed to the higher level of dispersion throughout the NBR matrix. Based on the curing parameters, it was observed that rGO particles interfered with the flow resistance of the polymer chains before vulcanization, as well as with the stiffness and formation of cross-links, indicating good interaction between the phases.

Keywords: graphene oxide, reduced graphene oxide, NBR, mechanical properties.