

Caracterização Morfológica por MEV, TEM e AFM de Nanopartículas e Nanocompósitos Funcionais À Base Borracha Aditivada Com Nanopós Óxido

F. S. Bellucci ^{a,b,*}; L. O. Salmazo ^a; M. A. L. Nobre ^b; A. E. Job ^a;

^a) Laboratório de Tecnologia da Borracha, Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT, Universidade Estadual Paulista – UNESP

^b) Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF, Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT, Universidade Estadual Paulista – UNESP

*E-mail: felipe_bellucci@pos.fct.unesp.br

RESUMO

Em geral, materiais óxidos ferroelétricos exibem altos valores de permissividade dielétrica à temperatura ambiente. De particular interesse é a possibilidade de se modular a permissividade dielétrica em compósitos via adição de partículas de propriedades desejadas, agregando funcionalidade ao mesmo. Neste trabalho foram preparados nanocompósitos constituídos de uma matriz polimérica de borracha natural vulcanizada aditivados com nanopartículas ferroelétricas. O óxido ferroelétrico nanocristalino niobato de potássio estrôncio com estequiometria $KSr_2Nb_5O_{15}$ foi sintetizado pela rota química, método poliol modificado obtendo-se tamanho de partículas igual a 20 nm e microdeformação igual a 0,32. Nanopartículas foram adicionadas à borracha natural e demais componentes adequados à preparação de um nanocompósito vulcanizado. As caracterizações estrutural e morfológica foram realizadas utilizando as técnicas de MEV, TEM e AFM obtendo-se um percentual de recobrimento dos nanocompósitos pelas nanopartículas igual a 3% em média. A partir dos ensaios morfológicos concluiu-se que a interação carga/matriz é de caráter eletrostático e que o limite de percolação não foi alcançado.

Palavras-chave: Nanopós óxido, borracha natural e nanocompósitos ferroelétricos.

INTRODUÇÃO

É de interesse científico e tecnológico determinar as propriedades dos materiais quando aplicado um campo elétrico ou magnético externo. Uma classe de materiais que respondem a estímulos de campos elétricos externos são os materiais ferroelétricos. Tais materiais apresentam momento de dipolo elétrico permanente originado por uma assimetria em sua cela unitária. Equipamentos eletrônicos utilizam componentes constituídos de materiais ferroelétricos. Tal propriedade permite ao material reter informações e transformá-las em pulsos elétricos e vice-versa ⁽¹⁾. Os sistemas ferroelétricos baseados na estrutura tipo perovskita como o titanato de bário (BaTiO_3), zirconato de chumbo (PbZnO_3) e titanato de chumbo (PbTiO_3) são os mais utilizados atualmente. Nos últimos anos, niobatos com estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB) tais como o $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{NaSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{KBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ têm despertado interesse acadêmico e industrial como materiais ferroelétricos, principalmente pela alta anisotropia da estrutura cristalina oriunda da complexidade da fase cristalina e por serem isentos de chumbo ^(2,3).

O campo de nanocompósitos envolve o estudo de materiais multifásicos em que pelo menos uma das fases constituintes tem uma dimensão inferior a 100 nm. A promessa do nanocompósitos reside na sua multifuncionalidade, a possibilidade de realizar únicas combinações de propriedades inatingível com materiais tradicionais. Atualmente desenvolvem-se pesquisas para aperfeiçoar o controle sobre a dispersão dos componentes nanométricos e compreensão do papel das interfaces entre estruturas quimicamente diferentes. A incorporação de nanopartículas de uma fase piezoelétrica, piroelétrica ou ferroelétrica em uma matriz, por exemplo, polimérica, faz com que o nanocompósito passe a apresentar as propriedades elétricas das nanopartículas ⁽⁴⁾. Algumas aplicações elétricas podem ser restringidas devido ao aquecimento causado pela grande perda dielétrica em campos elétricos de alta magnitude ou em algumas frequências específicas para campos elétricos alternados. Nanocompósitos magnéticos em que as espécies magnéticas são dispersas dentro de matrizes magnéticas ou não-magnéticas apresentam muitas aplicações tecnológicas como nas áreas de gravação magnética, magneto-resistências gigantes e refrigeração magnética ⁽⁵⁾.

Este trabalho tem como principais objetivos a fabricação de nanocompósitos funcionais conformados na forma de membranas e filmes finos com nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) e a caracterização estrutural e morfológica utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia de Força Atômica visando identificar e discutir aspectos sobre a interação entre as nanopartículas cerâmicas e a matriz elastomérica de borracha natural..

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ via Método Poliol Modificado

A fórmula química, pureza, peso molecular e a origem dos reagentes de partida empregados na síntese do óxido ferroelétrico $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) via Método Poliol Modificado ⁽⁶⁾ estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes utilizados na síntese do precursor da fase cerâmica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

Nome	Fórmula Química	Pureza	Peso Molecular	Origem
Ácido Nítrico	HNO_3	P.A.	63,0 g/mol	NUCLEAR
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	P.A.	147,6 g/mol	VETEC
Carbonato de Potássio	K_2CO_3	P.A.	138,2 g/mol	VETEC
Etilenoglicol	CH_3O	P.A.	62,1 g/mol	NUCLEAR
Sal Complexo de Níóbio	$\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3].3\text{H}_2\text{O}$	P.A.	477,8 g/mol	CBMM - Araxá

Em um béquer de dois litros foi realizada a dissolução em ácido nítrico de todos os sais precursores que fazem parte da estequiometria da fase cerâmica estudada. Após a dissolução de todos reagentes de partida, foi adicionado ao sistema cerca de 100 mL de etilenoglicol. Com o aumento gradual da temperatura houve a liberação de um gás de cor amarela, devido à decomposição do grupo NO_3 , similar ao processo que se desenvolve em síntese via Método Pechini. Foi realizada uma pré-calcinação sob atmosfera de O_2 com fluxo de 500 mL/min. A temperatura foi aumentada a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 150°C , com patamar de 2 h e aquecido até

300°C, com patamar de 1 h para a eliminação parcial dos elementos não pertencente a estequiometria da fase.

O pó precursor foi então desaglomerado em almofariz de ágata e forçado a passar por peneira de 325 mesh com abertura de 45 µm e calcinado em um forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI. A calcinações do pó precursor da fase $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ foi realizada em 450°C com patamar de dez horas (600 min) em 300°C para a eliminação de resíduos orgânicos e duas horas (120 min) na temperatura final de calcinação. Durante o aquecimento foi utilizando uma taxa de variação de temperatura de 5°C/min e fluxo de nitrogênio de 150 mL/min para evitar que houvesse oxidação da amostra com formação de segunda fase.

Preparação dos nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN

A preparação dos nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN iniciou-se com a mistura do sistema de ativação, nanopartículas de KSN em concentrações de 1, 3, 5, 10, 20 e 50 phr e 100 phr de borracha natural seca tipo “Crepe Claro Brasileiro” utilizando um misturador de câmara aberta durante 20 minutos. Tal mistura foi armazenada em temperatura ambiente e sem exposição à luz durante 24 horas. Após a etapa de armazenamento, o sistema de aceleração e vulcanização a base de enxofre (S_8) foi adicionado da mesma forma a amostra ativada. A amostra acelerada foi então termoconformada na forma de membranas com 1,5 mm e filmes finos com 200 µm de espessura em uma prensa de pratos quentes pré-aquecida a 150°C, sendo esta temperatura a mais indicada para o processo de vulcanização da borracha natural. Ao final do processo, foram preparadas as seguintes amostras: NR, NR/KSN-1phr, NR/KSN-3phr, NR/KSN-5phr, NR/KSN-10phr, NR/KSN-20phr e NR/KSN-50phr.

Caracterização morfológica e estrutural das nanopartículas e nanocompósitos

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM): As imagens de TEM das nanopartículas de KSN a temperatura ambiente de 25°C foram realizadas a partir da fração sobrenadante da dispersão, nanopartículas e metanol, depositada em um filme polimérico. Foi utilizado um microscópio JEOL, modelo JEM-1011 HR, tipo campo de

emissão (FEG) com filamento de tungstênio, voltagem de aceleração entre 40 e 100 kV e câmara CCD Gatan ES1000W.

Microscopia de Força Atômica (AFM): Utilizando um microscópio de força atômica AFM/STM modelo Nanoscope no modo contato foi realizada a caracterização morfológica das nanopartículas, borracha natural vulcanizada e nanocompósitos funcionais. O software, de domínio público, utilizado para gerar a projeção tridimensional da superfície das amostras a partir das imagens de AFM modo altura (*height*) foi o Gwyddion[®], versão 2.29.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): As imagens de MEV borracha natural vulcanizada e do nanocompósito NR/KSN-20phr de nanopartículas foram realizadas utilizando um microscópio JEOL JSM-820, modelo Quanta 200 com sistema de emissão de campo (FEG) e análise por dispersão de energia de Raios-x (EDX). As imagens foram realizadas sobre a superfície da amostra e sobre a superfície fraturada criogenicamente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra imagens realizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) (a) e por Microscopia de Força Atômica (AFM) (b) e (c) a temperatura ambiente de 25°C das nanopartículas ferroelétricas de KSN calcinada a 450°C. À direita, Figura 1 (c), detalhes sobre o contorno de grão e a projeção tridimensional das nanopartículas.

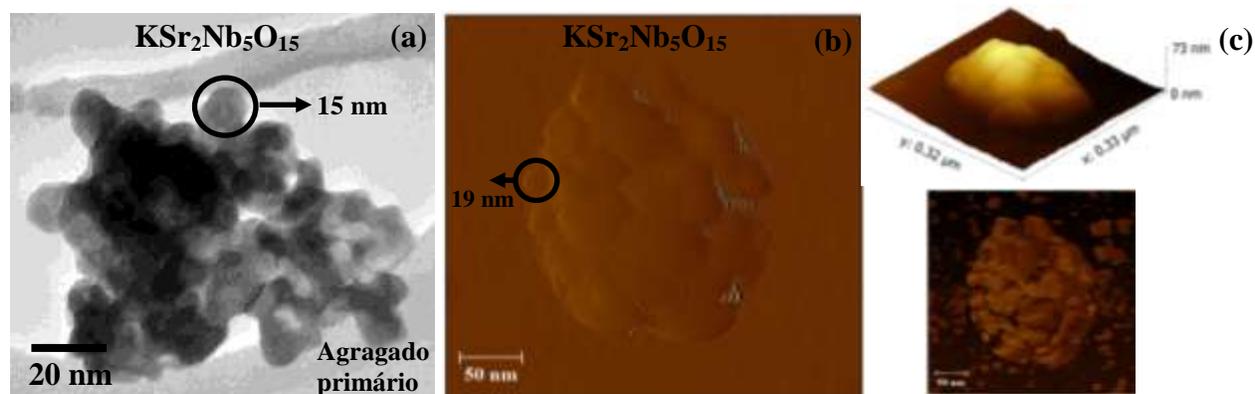


Figura 1. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) (a) e Microscopia de Força Atômica (AFM) (b) e (c) das nanopartículas ferroelétricas de KSN.

Como pode ser visto na Fig. 1 (a) e (b), a geometria das partículas primárias é aproximadamente esférica devido ao mecanismo de crescimento de partícula tipo nucleação predominante em materiais cerâmicos e ao princípio de minimização de energia superficial. O diâmetro médio de partícula para o niobato de potássio estrôncio é de aproximadamente 15 nm e o tamanho médio dos aglomerados é igual a 80 nm, ou seja, aproximadamente 112 nanopartículas/aglomerado considerados aglomerados com forma esférica e um empacotamento tipo *close-packing* ⁽⁷⁾. A princípio, as propriedades magnéticas apresentadas pelas nanopartículas de NZF poderiam contribuir para a formação de aglomerados maiores quando comparados com aglomerados de uma fase não-magnética como relatado e discutido por E. M. A. Jamal e colaboradores para partículas magnéticas de níquel ⁽⁸⁾. Porém, atribui-se a formação de aglomerados fundamentalmente ao método de preparação utilizado para sintetizar as nanopartículas cerâmicas, neste caso, uma rota química. Na Fig. 1 (c), observa-se em detalhes um pequeno aglomerado com tamanho aproximadamente igual a 100 nm composto por nanopartículas com distribuição de tamanho de partícula entre 15 e 30 nm. A formação de pequenos aglomerados é uma típica característica do processamento de materiais nanométricos utilizando rotas químicas.

As imagens obtidas pela técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) para a borracha natural vulcanizada (a) e para o nanocompósito ferroelétrico NR/KSN-10phr (b) realizadas diretamente sobre a superfície das amostras e suas respectivas projeções tridimensionais estão mostradas na Figura 2 enquanto a Tabela 2 lista os valores da rugosidade superficial para a NR e nanocompósitos ferroelétricos NR/KSN em função da concentração de nanopartículas.

Tabela 2. Lista os valores de rugosidade superficial obtida a partir das imagens de AFM, modo elevação, para a borracha natural vulcanizada (NR) e para os nanocompósitos ferroelétricos (NR/KSN).

Amostra	Rugosidade superficial (nm)						
	NR	1 phr	3 phr	5 phr	10 phr	20 phr	50 phr
NR/KSN	0,45	0,68	0,83	0,70	0,55	0,50	0,58

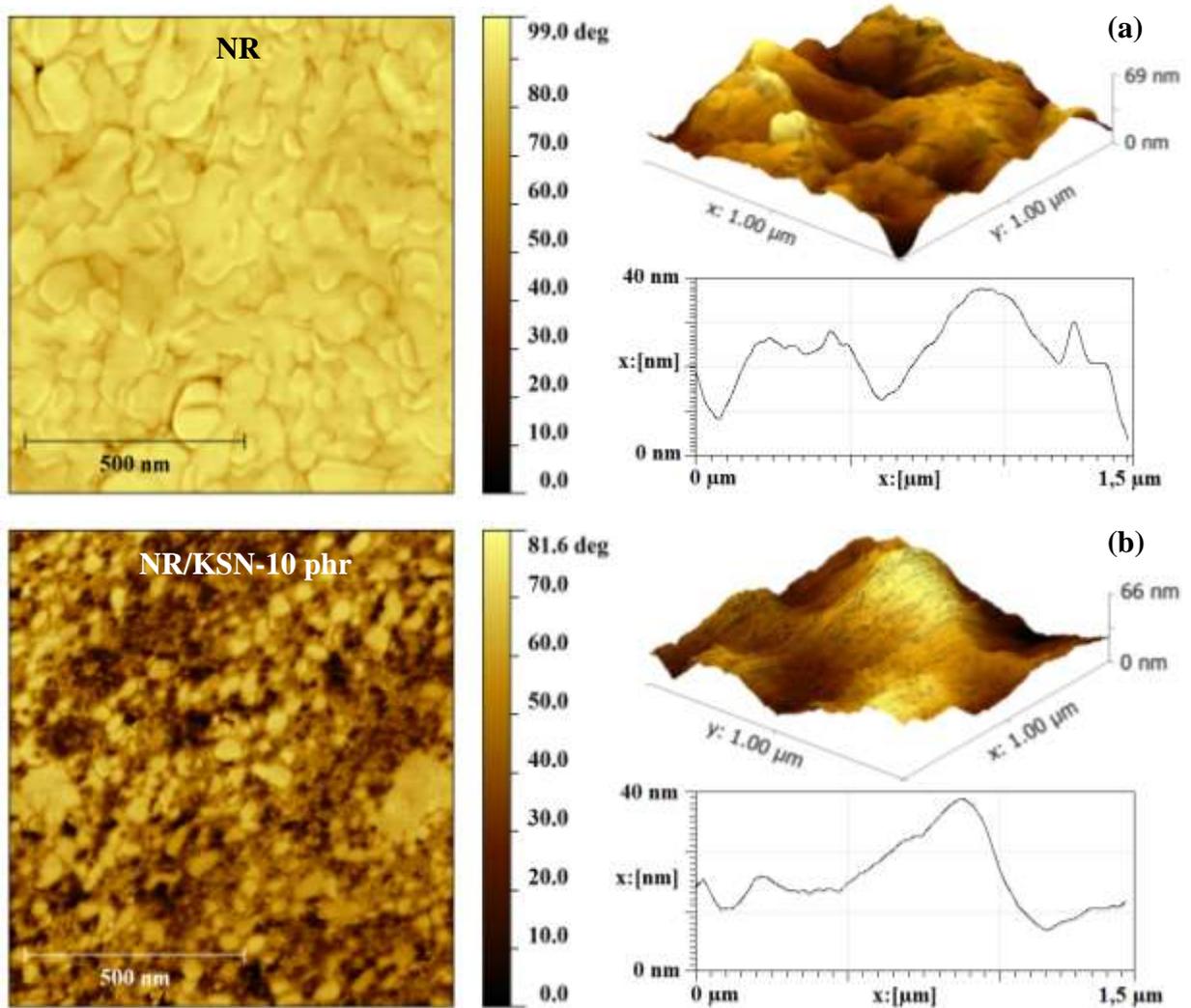


Figura 2. Imagens obtidas utilizando a técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) para a borracha natural vulcanizada (a) e para o nanocompósito ferroelétrico NR/KSN-10phr (b).

De acordo com a Fig. 2 e com os dados listados na Tab. 2, nota-se uma satisfatória homogeneidade superficial para a borracha natural vulcanizada NR e para o nanocompósito funcional ferroelétrico NR/KSN-10phr sugerindo que adequados parâmetros e sistema de vulcanização foram utilizados. Diferenças significativas entre a borracha natural e os nanocompósitos foram observadas para o parâmetro rugosidade superficial. Para baixas concentrações de nanopartículas, menores 3 phr, observa-se um considerável crescimento da rugosidade seguido por uma redução e estabilização deste parâmetro com o aumento da concentração de nanopartículas. Tal fato sugere

que, para baixas concentrações, fenômenos locais de orientação da cadeia elastomérica como *stress-induced crystallization* ⁽⁹⁾ podem ser significativos. Provavelmente, as diferenças de rugosidade identificadas entre os nanocompósitos ferroelétricos são decorrentes da: (i) diferença de interface entre as nanopartículas que geram alterações no envelhecimento das cadeias poliméricas, (ii) diferentes coeficientes de difusão térmica devido a fase cerâmica e (iii) diferentes anisotropias para a mobilidade das cadeias poliméricas ⁽⁹⁾.

A Figura 3 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizadas sobre a secção transversal das amostras fraturadas criogenicamente para a borracha natural vulcanizada (a) e para o nanocompósito ferroelétrico NR/KSN-20phr (b). Inset, a porcentagem de nanopartículas com diâmetro menor que 75 nm (coluna preta), entre 75 e 250 nm (coluna vermelha) e maior que 250 nm (coluna verde).

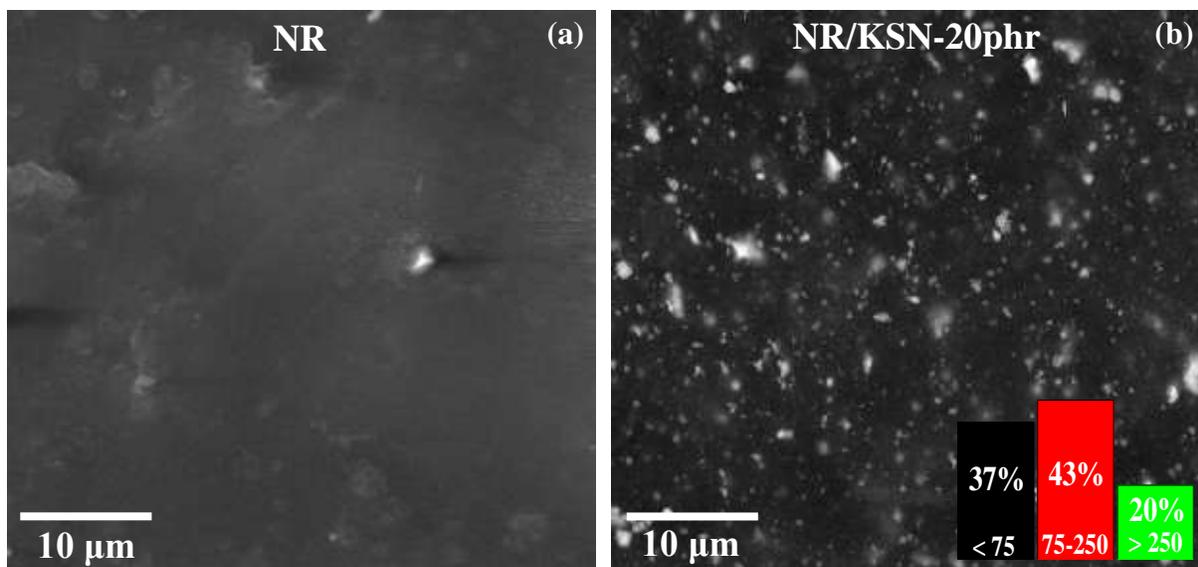


Figura 3. Imagens de MEV da borracha natural vulcanizada (NR) (a) e do nanocompósito ferroelétrico NR/KSN-20phr (b). *Inset*, a porcentagem de nanopartículas com diâmetro menor que 75 nm (coluna preta), entre 75 e 250 nm (coluna vermelha) e maior que 250 nm (coluna verde).

Como se pode ver na Fig. 3, uma aceitável homogeneidade volumétrica foi obtida para todas as amostras investigadas indicando que o método de preparação, o sistema e os parâmetros de vulcanização utilizados foram adequadamente

selecionados. Como esperado, a densidade de pontos no volume das amostras cresce com o aumento da concentração de carga cerâmica. Identifica-se partículas com dimensões nanométricas (≤ 75 nm) e pequenos aglomerados (> 75 nm e ≤ 250 nm) da fase cerâmica utilizada. Partículas sub-micrométricas (> 250 nm) também são encontradas e estão associadas a partículas do sistema de vulcanização e aglomerados de nanopartículas com maior magnitude dimensional. O percentual superficial ocupado pelas nanopartículas no nanocompósito aumenta com o aumento da concentração de nanopartículas de KSN e o valor médio obtido para esse parâmetro foi de 3%.

CONCLUSÕES

Partículas cerâmicas da fase niobato de potássio estrôncio com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ pertencentes a família Tetragonal Tungstênio Bronze (TTB) foram sintetizadas na escala manométrica utilizando a rota química intitulada Método Poliol Modificado (MPM). Com base nos ensaios de TEM e AFM realizados sobre as nanopartículas foram identificadas nanopartículas primárias com geometria aproximadamente esférica e diâmetro de partícula igual a 15 nm. Foi utilizado um método de preparação baseado na mistura a seco dos componentes utilizando misturador de câmara aberta para a borracha natural vulcanizada (NR) e para os nanocompósitos funcionais ferroelétricos (NR/KSN). A partir da caracterização morfológica e estrutural dos nanocompósitos foram identificados efeitos relacionados a interface entre nanopartículas/matriz que gera alterações no envelhecimento das cadeias poliméricas, diferentes coeficientes de difusão térmica devido a diferentes concentrações de nanopartículas e efeitos de anisotropias para a mobilidade das cadeias poliméricas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT/UNESP e as agências de fomento CAPES (Proc.: BEX 5129/09-5) e a FAPESP (Proc.: 09/00523-8) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) DURSUN, S.; ALKOY, S. Processing, structural and electrical properties of textured potassium strontium niobate ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) piezoceramic fibers. **Adv. Mater. Res.**, v.445, p.481, 2012.
- (2) HEE, A. C. et al. Preparation of nickel zinc ferrite by electrophoretic deposition. **J. Electrochem. Soc.**, v.159, p.E18, 2012.
- (3) KATZ, H. E.; HUANG, J. Thin-film organic electronic devices. **Annu. Rev. Mater. Res.**, v.39, p.71, 2009.
- (4) DURSUN, S.; ALKOY, S. Electrical properties of 1–3 piezocomposites prepared from textured $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) ceramic fibers. **Ferroelectr.**, v.420, p.12, 2011.
- (5) SUNNY, V. et al. A flexible microwave absorber based on nickel ferrite nanocomposite. **J. Alloys and Comp.**, v.489, p.297, 2010.
- (6) DAIGLE, A. et al. Structure, morphology and magnetic properties of $\text{Mg}_{(x)}\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites prepared by polyol and aqueous co-precipitation methods: a low-toxicity alternative to $\text{Ni}_{(x)}\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites. **Nanotechnol.**, v.22, p.305708, 2011.
- (7) DESMOND, K W.; WEEKS, E. R. Random close packing of disks and spheres in confined geometries. **Phys. Rev. E**, v.80, p.051305, 2009.
- (8) JAMAL, E. M. A.; JOY, P. A.; KURIAN, P.; ANANTHARAMAN, M. R. On the magnetic, mechanical and rheological properties of rubber–nickel nanocomposites. **Polym. Bull.**, v.64, p.907, 2010.
- (9) OZBAS, B. et al. Strain-induced crystallization and mechanical properties of functionalized graphene sheet-filled natural rubber. **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.**, v.50, p.718, 2012.

Morphological Characterization by SEM, TEM and AFM Of Nanoparticles and Functional Nanocomposites Based On Rubber Loaded With Oxide Nanopowders

ABSTRACT

In general, the ferroelectric oxide materials exhibit high values of dielectric permittivity at room temperature. Of particular interest, it is the possibility of modulating the dielectric permittivity of composites by adding of functional oxide nanoparticles. In this work were prepared nanocomposites consisting of ferroelectric nanoparticles in a polymeric matrix

of vulcanized natural rubber. The nanocrystalline ferroelectric oxide named potassium strontium niobate with stoichiometry $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ was synthesized by the chemical route, Modified Polyol Method, obtaining particle size and microstrain equal to 20 nm and 0.32, respectively. These ferroelectric nanoparticles were added into the natural rubber forming ferroelectric nanocomposite. The morphological characterization was carried out by SEM, TEM and AFM and factors such as encapsulation and uniformity in the distribution of nanoparticles were investigated and discussed.

Key-Words: Oxide nanopowders, Natural rubber, Ferroelectric nanocomposites and Structural Characterization.