

NOVA METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS A PARTIR DE LÁTICES COMERCIAIS E ARGILA

Luciane K. de Azeredo^{1,2}, Marly M. Jacobi^{1*}, Robert H. Schuster²

^{1*} Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Instituto de Química, Porto Alegre-RS - jacobi@iq.ufrgs.br

² Deutsches Institut für Kautschuktechnologie – DIK – Hannover-Alemanha

Nanocompósitos borracha-argila foram preparados por "Continuous Dynamic Latex Compounding" (CDLC). Esta metodologia recentemente desenvolvida em escala de laboratório, conduz a uma intensa intercalação do polímero durante um curto tempo de residência em um reator de fluxo elongacional. As condições de processo afetam fortemente a morfologia dos nanocompósitos caracterizada por microscopia de transmissão eletrônica e difração de raios-x. Os nanocompósitos borracha-argila foram preparados a partir de látices das borrachas SBR, NBR e XNBR com uma solução aquosa de sódio-montmorilonita. A polaridade das borrachas influi nas propriedades dos nanocompósitos. Os nanocompósitos obtidos a partir do método CDLC apresentam significativa melhora em relação ao reforço e propriedades de barreira a gases, em frações volumétricas de carga bem menores, do que os produzidos a partir de negro de fumo e sílica pelo método convencional.

Comparado aos compósitos produzidos com sílica e negro-de-fumo, os obtidos por CDLC demonstram significativo reforço e resistência a permeabilidade a frações de volumes consideravelmente menores.

Palavras-chave: *nanocompósitos borracha-argila, montmorilonita, látices de borracha, coagulação contínua.*

New approach to obtain elastomeric nanocomposites with clay from latices

Rubber-Montmorillonite nanocomposites were prepared by "Continuous Dynamic Latex Compounding" (CDLC). This technique, recently developed in our laboratory, permits an intensive intercalation of the polymer at very small residence times in an elongational flow reactor. The processing conditions strongly affect the morphology of nanocomposites characterized by TEM and XRD. Clay-Rubber nanocomposites were prepared from the mixture of NBR-, XNBR- and SBR-latex and aqueous suspensions of Na-Montmorillonite. The polarity of rubbers influences the final properties of nanocomposites. The nanocomposites obtained by CDLC showed better reinforcement and permeation resistance at far less volume fractions than the obtained with carbon black or silica by conventional methods.

Keywords: *rubber-clay nanocomposites, montmorillonite, rubber latices, continuous coagulation, elastomeric nanocomposites*

Introdução

A demanda por elastômeros de alto desempenho no que tange à resistência mecânica e permeabilidade de gases tem conduzido ao uso de nanocargas, com destaque para as esmectitas¹ assim como a obtenção de nanocompósitos pelo processo da formação da nanocarga "in-situ"^{2,3}. A preparação de nanocompósitos elastoméricos tem apresentado dificuldades maiores do que a preparação de alguns nanocompósitos termoplásticos, pois é difícil, pelo processo convencional, processamento mecânico aplicado às borrachas, alcançar-se altos cisalhamentos capazes de reduzir o tamanho do aglomerado a pelo menos uma das dimensões a uma escala nano. No caso das esmectitas, uma das alternativas consiste na modificação química das superfícies das mesmas

aumentando a dimensão entre as camadas e tornando as mesmas menos polares e mais compatíveis com a matriz polimérica. Partículas mais compatíveis são mais facilmente incorporadas mecanicamente, em misturadores abertos muito utilizados no processamento das borrachas. Até o presente momento, o método via processo mecânico tem sido industrialmente a melhor alternativa, uma vez que o método via solução acarreta em problemas ambientais devido ao uso de solventes como tolueno. Contudo, técnicas promissoras baseadas na coagulação de emulsões de borracha em suspensões aquosas de argila sob condições estáticas têm sido recentemente desenvolvidas⁴⁻⁷.

O recentemente desenvolvido " Continuous Dynamic Latex Compounding" (CDLC) para obtenção de nanocompósitos borracha-argila é apresentado neste trabalho⁸. A técnica explora a intercalação e randomização promovida por uma mistura entre argila previamente inchada em água e látex de borracha submetida a um fluxo elongacional. O desempenho dos nanocompósitos borracha-argila obtidos por CDLC, bem como a influência da polaridade de diferentes borrachas e comportamento frente a cargas tradicionais são discutidos.

Experimental

Materiais usados

Três látices de diferentes polaridades foram utilizados neste trabalho: látex de borracha nitrílica (NBR, 34% acrilonitrila), de borracha nitrílica carboxilada (XNBR, 30% de acrilonitrila) e de borracha estireno-butadieno (SBR, 40%estireno). A argila usada foi a sódio-montmorilonita (Nanofil EXM 757), com uma capacidade de troca catiônica de 110 mequiv./100g. Para estudos comparativos borracha NBR sólida (34% acrilonitrila), sílica e negro-de-fumo foram utilizados.

Preparação dos nanocompósitos

A nova metodologia para obtenção de nanocompósitos elastoméricos tendo argila como carga consiste em um processo de coagulação do látex de forma dinâmica e contínua (CDLC - Continuous Dynamic Latex Compounding). Neste trabalho chamado simplesmente de processo dinâmico. A metodologia consistiu inicialmente na preparação de uma suspensão aquosa de Montmorilonita 5%, a qual foi agitada moderadamente por um mínimo de 16 horas a fim de permitir o inchamento da argila. Esta suspensão é misturada ao látex diluído e agitado por um tempo necessário para total homogeneização e, em seguida, é colocada dentro de um reator. Este reator consiste de 2 tanques, um armazena o coagulante e o outro recebe a mistura homogênea látex/suspensão aquosa argila. A mistura de látex/argila é forçada a passar por um tubo de determinado diâmetro e comprimento e sob determinada pressão, resultando em um fluxo elongacional contínuo. Após percorrer certa distância, através de uma conexão em forma de T, o

látex com a argila encontra o coagulante, os quais, juntos ainda percorrem uma determinada distância, distância esta suficiente para coagular o látex, juntamente, com a argila. O material coagulado é recolhido em um béquer contendo igualmente, coagulante. O tempo de permanência da mistura látex/argila sem e com coagulante pode ser variado pelo comprimento do tubo, assim como a tempo de residência do material no tubo (tempo de fluxo) pode ser controlado pela pressão aplicada nos reatores. O coagulante consiste de uma solução de EtOH/MgCl₂ 0,1%. Após o processo de coagulação, o material sólido é filtrado, lavado e seco em estufa por aproximadamente 40 horas a 50°C.

A fim de avaliar a eficiência da nova metodologia em relação aos métodos convencionais, a mesma argila é incorporada à borracha sólida, da mesma forma que as outras cargas (negro de fumo e sílica) são incorporadas, convencionalmente, ou seja, em um misturador aberto que consiste de dois rolos cilíndricos, operando a uma velocidade de 16/20 RPM por aproximadamente 7 minutos. Neste trabalho sendo chamado de processo convencional. A temperatura durante a mistura foi mantida tão baixa quanto possível. O sistema de vulcanização em ambas as metodologias foi incorporado no misturador aberto. Como sistema de vulcanização utilizou-se CBS e enxofre, ambos na proporção de 1,5 phr e, no caso da SBR, também foi adicionado 1 phr de óxido de zinco. Todas as amostras foram submetidas a um descanso mínimo de 12 horas, para serem vulcanizadas a 160°C, por um tempo igual ao t₉₀ determinado através de uma curva reométrica.

Para comparar o efeito da argila frente as cargas convencionais, amostras com sílica e negro-de-fumo (15, 30, 45 e 60 phr) também foram preparadas. O teor de argila incorporada nas diferentes metodologias variou entre 5 e 15 phr.

Caracterização dos nanocompósitos

A morfologia dos nanocompósitos foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um microscópio Zeiss Libra 120 com uma aceleração de voltagem de 120 kV. O espaçamento interlamelar da argila foi determinado por difração de raio-X (DRX) utilizando-se um feixe de Raio X incidente de Cu-K α ($\lambda=1,54\text{\AA}$).

As propriedades reológicas dos nanocompósitos não-vulcanizados foram avaliadas em um reômetro Monsanto RPA 2000 (Alpha Technologies) a uma temperatura de 80°C e amplitude de deformação de 0,2 a 400%. Propriedades dinâmico-mecânicas foram realizadas em reômetro RDAII (Rheometrics) de -80°C a 60°C, a uma deformação de 0,5% e frequência 1 Hz. As propriedades de tração (tensão na ruptura, módulo a 100, 200 e 300%) foram determinadas em uma máquina de ensaios Zwick Z010 a uma velocidade de 200 mm/min, segundo norma DIN 53504. As medidas de

permeação a gases foram realizadas usando-se uma câmara acoplada a um cromatógrafo gasoso. O permeante utilizado foi tert-butil-benzeno.

Resultados e Discussão

Efeito do processamento

A figura 1 apresenta os resultados de DRX das formulações para NBR obtidas pelo processo convencional e pelo processo dinâmico, contendo 10 phr de argila. É possível verificar que ocorreu uma intercalação em ambos os processos, dinâmico e convencional, pois houve um deslocamento do pico da argila, originalmente a $8,3^\circ$, para ângulos mais baixos, de $6,7^\circ$ e $6,3^\circ$, respectivamente. As distâncias calculadas segundo a lei de Bragg, resultam no distanciamento dos planos de 1,06 nm para a argila pura, 1,32 nm para processamento dinâmico e 1,34 nm para processamento convencional. Analisando-se estas mesmas amostras por MET (figuras 2A e 2B) observamos que o nanocompósito obtido pelo processo dinâmico apresenta uma morfologia bem distinta da morfologia do compósito obtido pelo processo convencional. As partículas estão mais homogêneas e dispersas, uma exfoliação parcial é observada e uma tendência a uma orientação, provavelmente na direção do fluxo. No processo convencional os tactóides (aglomerados não esfoliados) são maiores, não estão tão bem dispersos e não apresentam orientação preferencial. Encontram-se aleatoriamente distribuídos.

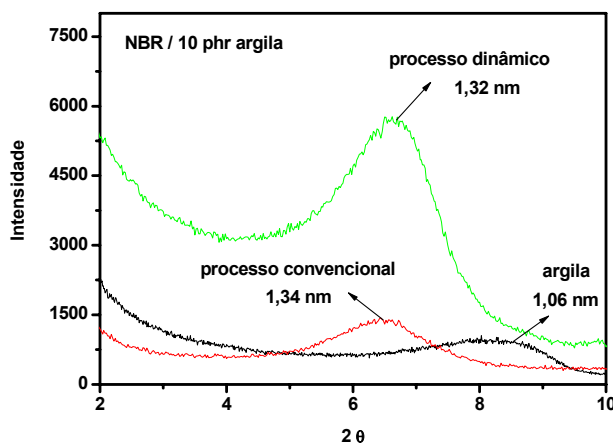


Figura 1. Difração de raios-X para nanocompósitos NBR/10 phr argila obtidos a partir de diferentes processos

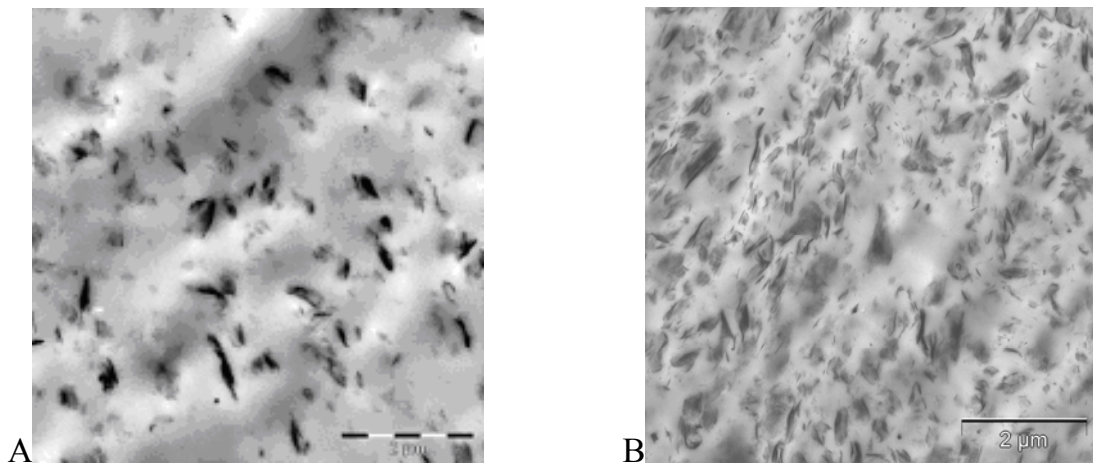


Figura 2. Micrografias MET para nanocompósitos NBR/10 phr argila obtidos a partir de diferentes processos: misturador aberto (A) e dinâmico (B)

As diferenças na morfologia dos nanocompósitos devem afetar diretamente as propriedades, tanto as viscoelásticas não-lineares das amostras não-vulcanizadas quanto as propriedades dos vulcanizados. A Figura 3 registra o módulo de armazenamento (G') em função da deformação para os nanocompósitos obtidos pelos dois diferentes processos. Verifica-se que o módulo G' do compósito obtido pelo processo dinâmico, a pequenas deformações é muito superior, ao do método convencional, e este com o aumento da deformação vai sofrendo um decaimento, significativo. Este é um comportamento típico de cargas, bem dispersas capazes de formar uma rede de carga entre si, efeito conhecido como efeito Payne. A uma alta densidade de partículas presente nos nanocompósitos obtidos por processo dinâmico, estas formam uma rede de carga tridimensional que é responsável pelo alto módulo de armazenamento a baixas deformações. O aumento da deformação provoca uma diminuição no módulo de armazenamento devido a quebra da rede de carga (efeito Payne). No caso dos nanocompósitos obtidos em misturador aberto (processo convencional) apenas um insignificante aumento no valor de G' pode ser, provavelmente, devido a má dispersão da carga.

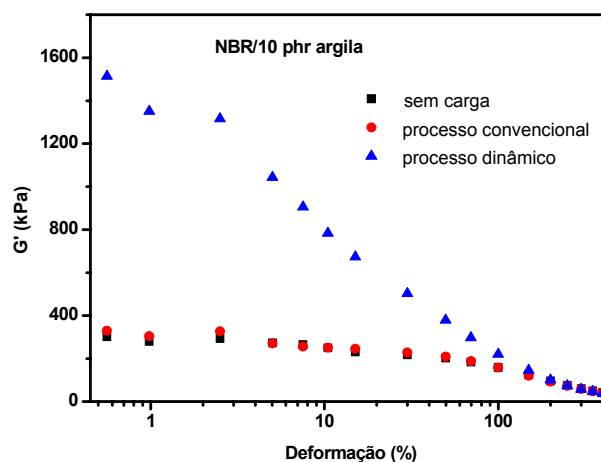


Figura 3. Módulo de armazenamento (G') para nanocompósitos não-vulcanizados NBR/10 phr argila obtidos a partir de diferentes processos

A figura 4 apresenta o comportamento dos nanocompósitos vulcanizados frente às deformações cíclicas. O registro do módulo de perda (G'') em relação a temperatura, mostra que o nanocompósito obtido pelo processo dinâmico dissipa mais energia na região da T_g (máximo em G'') e apresenta um maior módulo (maior reforço) na região do platô elástico. O efeito de um aumento no reforço pode mais facilmente ser detectado a partir das medidas de resistência à tração (Figura 5). Os valores de tensão dos nanocompósitos obtidos pela nova metodologia são nitidamente superiores em todo o intervalo, registrando valores bem mais altos para a tensão e o alongamento na ruptura.

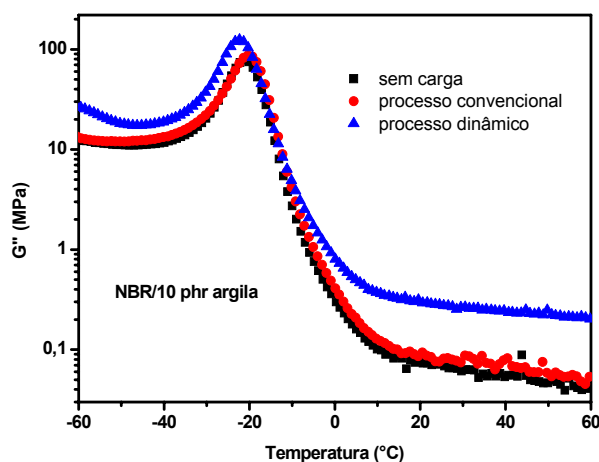


Figura 4. Módulo de perda (G'') para nanocompósitos vulcanizados NBR/10 phr argila obtidos a partir de diferentes processos

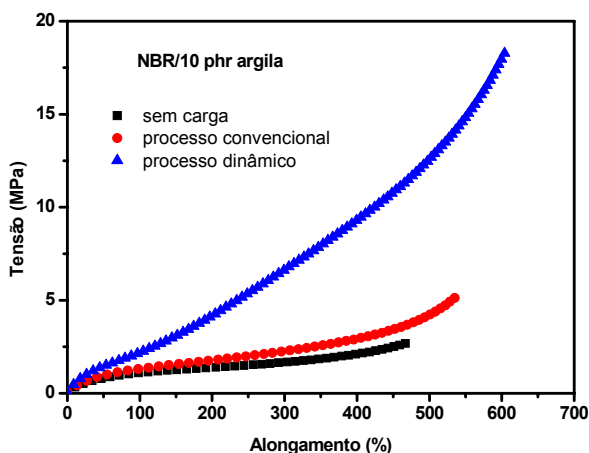


Figura 5. Curvas tensão-deformação para nanocompósitos vulcanizados NBR/10 phr argila obtidos a partir de diferentes processos

Influência da natureza do polímero e do tipo de carga

Para se avaliar a influência da natureza química da borracha sobre a incorporação da argila no látex, grau de intercalação e exfoliação da carga, látices de três diferentes borrachas, (SBR, NBR e XNBR) foram estudados neste trabalho. Todos os nanocompósitos foram obtidos pelo processo

dinâmico. A Figura 6 apresenta os difratogramas de raios-X para os referidos nanocompósitos. Os nanocompósitos formados a partir do látex de NBR carboxilada apresentaram o maior deslocamento do pico de difração principal em relação à argila pura. Como o deslocamento para ângulos menores está diretamente relacionado ao distanciamento entre as lamelas do silicato, pode-se dizer que quanto maior é a polaridade, maior é o grau de intercalação que poderá ser obtido. Para completar os resultados d DRX, igualmente, foram realizadas análises de MET nestas amostras. As micrografias de MET (Figura 7, A, B e C) mostram, que nos nanocompósitos obtidos a partir do látex de SBR, os tactóides são bem maiores do que nos de NBR e XNBR. Igualmente, a dispersão para a XNBR é bem mais homogênea.

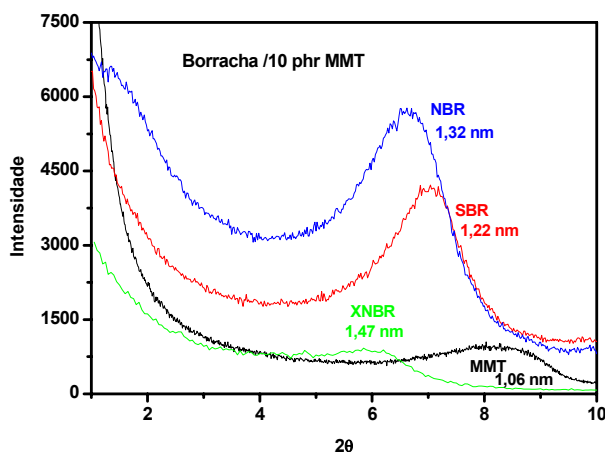


Figura 6. Difração de raios-X para nanocompósitos obtidos a partir de látices de diferentes borrachas

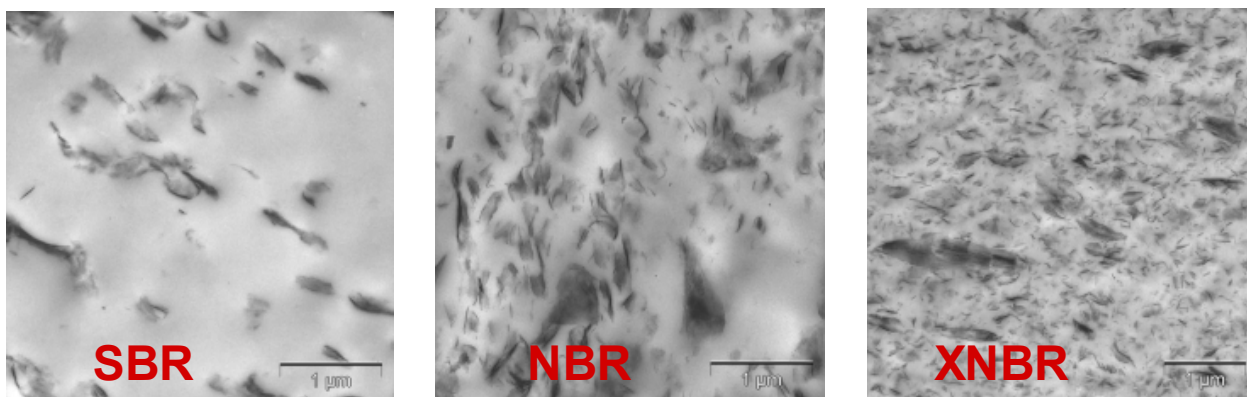


Figura 7. Micrografias MET para nanocompósitos obtidos a partir de de látices de diferentes borrachas: (A) SBR; (B) NBR e (C) XNBR

Em princípio qualquer carga contribui para o aumento da resistência dos elastômeros, seja pelo efeito hidrodinâmico que a carga exerce sobre a matriz, seja pela interação da carga com a matriz. Uma das formas de descrever, em potencial, o reforço mínimo que uma carga exerce, é avaliar o módulo de armazenamento, G' , determinado a partir de medidas mecânico-dinâmicas, a uma determinada deformação, em função da fração, em volume, da carga. Os valores teóricos esperados foram calculados a partir da equação de Guth-Gold⁹, considerando-se partículas esféricas com baixa interação entre si.

A Figura 8 apresenta o incremento que ocorre, em relação a respectiva amostra sem carga, no valor de G' , em função da fração volumétrica da carga. O gráfico apresenta a NBR com diferentes cargas e diferentes teores de carga. Analisando-se esta borracha observa-se que a presença de uma pequena fração em volume da argila, incorporada pelo processo dinâmico, exerce um efeito muito mais pronunciado do que a incorporação de grandes frações volumétricas de negro de fumo, ou de sílica. Comparando-se as três borrachas, igualmente, observa-se um efeito pronunciado da argila em todas elas.

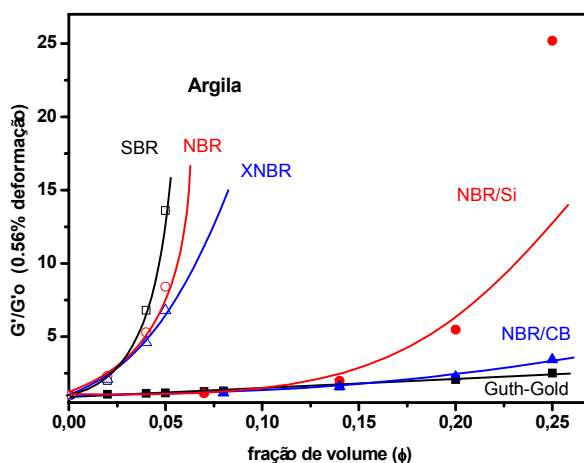


Figura 8. Módulo de armazenamento (G') para nanocompósitos não-vulcanizados obtidos a partir de látices de diferentes borrachas com argila e compósitos carregados com sílica e negro-de-fumo

O aspecto qualitativo observado nas micrografias (Figura 7), igualmente, se reflete nas propriedades mecânicas como pode ser visto na Figura 9 onde a resistência à tração é registrada em função do alongamento para estas três composições SBR, NBR e XNBR. Nesta propriedade destacam-se, a borracha XNBR e a NBR as quais atingem valores de 15 e 18 MPa para a tensão na ruptura, com apenas uma fração volumétrica de 4% de argila. A presença da argila dispersa muda, inclusive, o formato da curva tensão-deformação.

A figura 10 apresenta o comportamento frente à tração de composições elastoméricas a base de NBR com as cargas usuais em uma proporção também usual. Comparando o efeito reforçante da argila com as cargas convencionais, fica evidente que com apenas 10 phr de argila o módulo e a tensão de ruptura para a NBR atingem valores similares aos encontrados quando da utilização de 45phr de sílica e negro-de-fumo.

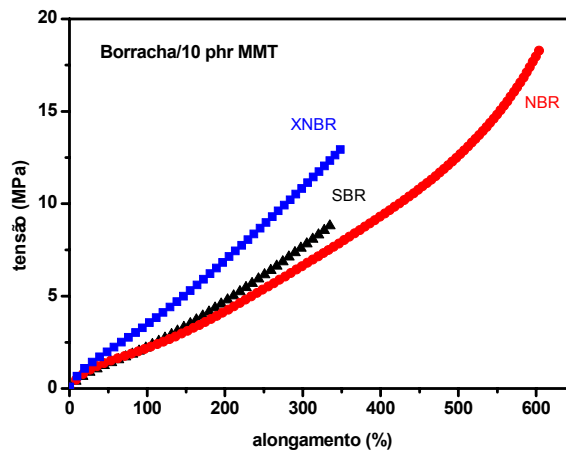


Figura 9. Curvas tensão-deformação para nanocompósitos vulcanizados obtidos a partir de látices de diferentes borrachas com argila

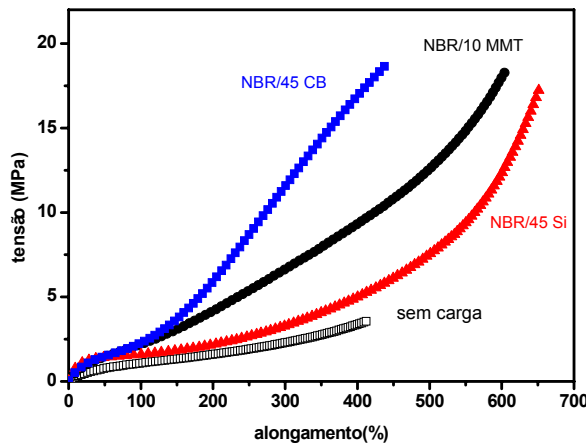


Figura 10. Curvas tensão-deformação para nanocompósitos vulcanizados obtidos com e sem carga

Outra importante propriedade alcançada com as argilas é sua propriedade de barreira. É conhecido da literatura que a presença da argila esfoliada reduz em muita a permeabilidade. De acordo com um modelo geométrico simples¹⁰, o coeficiente de permeação de sistemas carregados é reduzido proporcionalmente a fração de volume de polímero e inversamente proporcional a razão de aspecto e fração de volume da carga, como apresentado na equação 1.

$$\frac{P_f}{P_o} = \frac{\phi_p}{1 + \left(\frac{L}{2W}\right)\phi_F} \quad (\text{equação 1})$$

Em outras palavras, para uma fração de volume de carga constante o coeficiente de permeabilidade relativo diminui a medida que a razão de aspecto da carga aumenta. Na Figura 11, pode ser observado o coeficiente de permeabilidade para nanocompósitos NBR obtidos a partir de diferentes processos e diferentes cargas. Negro-de-fumo e sílica não mostram uma redução significativa no coeficiente de permeabilidade, contudo uma eficiência bem maior é alcançada para os sistemas com argila, especialmente para os compostos obtidos a partir de látex, no processo dinâmico. Esta é mais uma evidência de que, mesmo sendo difícil detectar uma grande exfoliação pela imagens MET,

todas as outras evidências conduzem ao fato de que, deve haver maior exfoliação e ou intercalação quando a argila é incorporada pelo processo dinâmico.

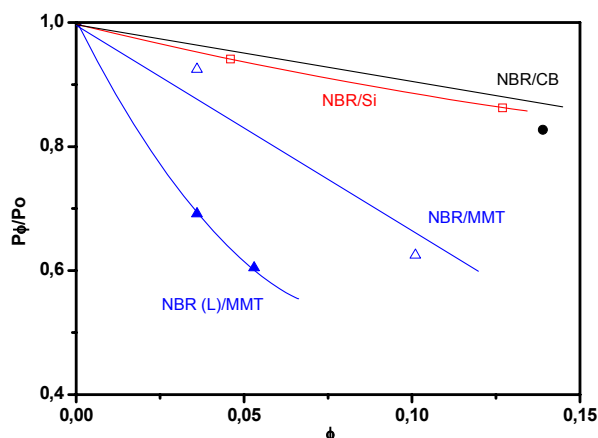


Figura 11. Coeficiente de permeabilidade relativo em função da fração de volume de carga para nanocompósitos obtidos a partir de diferentes cargas e diferentes processos

Conclusões

Um novo processo para obtenção contínua de nanocompósitos borracha-argila com a argila altamente dispersa é apresentado. Este novo processo, chamado "Continuous Dynamic Latex Compounding - CDLC", permite a obtenção de nanocompósitos de uma maneira simples, eficiente e com menor consumo de energia do que o método convencional em misturador aberto. Além disso, os nanocompósitos apresentam propriedades físicas e de barreira melhores do que aqueles produzidos com cargas convencionais. Observa-se que a natureza química, polaridade, da borracha utilizada influencia significativamente o processo da intercalação e exfoliação da argila.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da Deutsche Kautschuk Gesellschaft (DKG, Alemanha) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brasil).

Referências Bibliográficas

1. M. Okamoto *Rapra Rev. Report* 2003, 14, n. 7, 1.
2. J.C. Dai; J.T. Huang *Appl. Clay Sci.* 1999, 15, 51.
3. E. P. Giannelis *Adv. Mater* 1996, 8, 29.
4. Y. P. Wu *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 82, 2842.
5. Y. Wang; L. Zhang; T. Chunhong; Y. Dingsheng *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 78, 1879.
6. L. Zhang; Y. Wang; Y. Wang; Y. Sui; D. Yu *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 78, 1873.
7. M. Kader; C. Nah; K. Kim; Y.-S. Lee *J. Mater. Sci.* 2006, 41, 7341.
8. R. H. Schuster, K. Brandt, L.K.A. Schneider Patent DE 10 2007 048 995 A1, 2009.
9. S. Wolff; M.-J. Wang in *Carbon Black - Science and Technology*, J.-B. Donnet; R. C. Bansal; M.-J. Wang, Ed.; Marcel Dekker, INC., New York, 1993; 289-356.
10. L. E. Nielsen *J. Macromol. Sci. - Part A* 1967, 1(5), 929.