

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DE ARGILA SOBRE AS PROPRIEDADES DE VULCANIZADOS DE BORRACHA NATURAL E BORRACHA NATURAL EPOXIDADA

André L. S. da Silva¹, Rafael Lutckmeier, Luciane K. de Azeredo, Marly. A. M. Jacobi
1 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Instituto de Química, Porto Alegre - RS -
andredasilva@ufrgs.br

Resumo: Composições vulcanizadas de borracha natural, NR, e borracha natural epoxidada, ENR, contendo como carga, a argila MMT, foram preparados por diferentes processos. O grau de esfoliação da argila foi avaliado por difração de raio-X e o seu efeito sobre as propriedades mecânicas por medidas de tensão-deformação. A densidade de cura foi avaliada por inchamento. Constatou-se um aumento significativo nas propriedades mecânicas quando da aplicação da borracha epoxidada.

Palavras-chave: Borracha natural, borracha natural epoxidada, argila, epoxidação.

Influence of the incorporation process of clay as filler on the properties of natural rubber and epoxidized natural rubber vulcanizates.

Abstract: Vulcanizates of natural rubber and epoxidized natural rubber, having clay as filler were prepared by different process. The degree of exfoliation of the clay was evaluated by X-ray analysis and mechanical properties were determined by stress-strain. The crosslink density was evaluated by swelling measurements. It could be observed that the use of epoxidized rubber improves significantly the mechanical properties of the vulcanizates.

Keywords: natural rubber, epoxidized natural rubber, clay, epoxidation

Introdução

A aplicação tecnológica das borrachas exige cargas de reforço. O reforço alcançado depende em muito da interação carga partícula, que ocorre na superfície das cargas e depende muito da natureza da carga e da borracha. Desta forma, a área superficial da carga e sua distribuição na matriz borracha são fatores importantes no mecanismo de atuação das cargas [1]. No atual estágio de desenvolvimento tecnológico exige-se processos de incorporação de cargas cada vez mais eficientes, do ponto de vista de menores custos e de menor agressão ao meio ambiente. A indústria da borracha carece destes processos, assim como de cargas de alta eficiência. A exemplo do que vem ocorrendo com os termoplásticos, a argila surge como uma alternativa para a formação de nanocompósitos elastoméricos [2,3]. A sua capacidade de reforço depende do seu grau de esfoliação durante o processo de incorporação. Utilizando-se das características de cada material, do estado físico em que se encontra na natureza, pretende-se neste trabalho avaliar o efeito que a epoxidação pode exercer sobre a interação argila-borracha, partindo-se da incorporação de argila em NR látex. Avaliaram-se as propriedades de composições elastoméricas de borracha natural, NR, e borracha natural epoxidada, ENR com montmorilonita sódica, MMT. No caso da NR,

desenvolveu-se um processo de coagulação dinâmica, chamado de CDLC (continuous dynamic latex coagulation). No caso da ENR, foi aplicado o processo de coagulação estática do latex, chamado de SLC (static latex compounding).

Experimental

Materiais

Os materiais envolvidos neste trabalho são: Borracha Natural, NR, Argila: Cloisite Na⁺, Tolueno, Peróxido de Hidrogênio 30%, Ácido Fórmico 98%, Tween 20, Hidróxido de Amônio 30%, Antioxidante IONOL CP: Degussa, Enxofre, Óxido de Zinco, N-ciclohexil-2-bentiazolsufenamida (CBS), butil-hidroxi-tolueno (BHT).

Os nanocompósitos de NR/MMT foram preparados por uma nova metodologia denominada de processo de coagulação contínua e dinâmica do látex (CDLC - Continuous Dynamic Latex Compounding) como descrito em trabalho anterior [4] e são designados pela terminação (cd).

A ENR foi obtida em laboratório pelo processo de epoxidação do ácido perfórmico gerado *in situ* a partir reação do peróxido de hidrogênio com ácido fórmico, como descrito na literatura [5], realizado em um reator Büchner de 2L a 50°C, sob agitação de 600 rpm. Segue-se a adição, sob agitação, da argila inchada em água. A mistura é coagulada, em etanol. O grau de epoxidação é determinado por RMN de ¹H, em clorofórmio.

As misturas foram processadas em uma câmara de misturas do tipo Haake, a 60°C, 65rpm e 10min de processamento, para a incorporação dos agentes de cura e aditivos na proporção: NR ou ENR 100 phr, MMT 2, 4, 6, 7, 10 ou 20 phr, BHT=1phr, ZnO=2,5 phr, Ac. Esteárico= 1 phr, enxofre= 1phr e CBS= 2,5 phr. As amostras foram vulcanizadas em uma prensa hidráulica sob uma temperatura de 150°C e 5 bar de pressão. Os vulcanizados de NR com e sem argila foram caracterizados por inchamento e tensão-deformação. O grau de inchamento, Q, expresso como por gramas de solvente por grama de compósitos, foi realizado a 35°C, em tolueno. As medidas de resistência a tensão foram realizadas com uma velocidade da travessa de 50mm/min e temperatura entre 20 e 25°C, em corpos de prova obtidos por corte das placas vulcanizadas, segundo a norma ASTM D412. A difratometria de raio-X foi realizado em um difratômetro com radiação Cu-K α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). A distância interplanar (001) foi calculada pela lei de Bragg [6].

Resultados e Discussão

No presente trabalho são apresentados os resultados de composições elastoméricas de NR e ENR, contendo a montmorilonita, MMT, como carga, incorporada por diferentes processos.

Compósitos NR/argila obtidos via processo de coagulação dinâmica

Uma das formas mais rápidas de se avaliar o grau de esfoliação da argila quando incorporada a uma matriz polimérica é pelo controle do seu espaçamento interlaminar e grau de organização cristalina, grandezas que são controladas por medidas de Raio-X, obtidas aqui para as amostras vulcanizadas. Os difratogramas de raio-X dos nanocompósitos NR/MMT com diferentes teores de argila e da argila MMT encontram-se na Fig.1a enquanto a Fig. 1b compara os diferentes métodos de incorporação, para um mesmo teor de argila. Os espaçamentos entre as placas calculados pela equação de Bragg são de 1,25 nm para a argila pura, 1,47 nm para a NR/7MMT(cd) e de 1,45 nm para a NR/10MMT(cd) (Fig. 1a). Apesar de aumentar o espaçamento entre as placas, observa-se, também, que o aumento do teor de carga implica no aumento da intensidade do pico de difração, possivelmente pela mais alta densidade de placas de argila. Na amostra com 2 phr de MMT não há presença de um pico definido, enquanto que na amostra com 4 phr a intensidade é bastante baixa e um espaçamento no valor de 1,59 nm pode ser calculado. A baixa intensidade deve ser atribuído ao baixo teor de argila, também descrito por Abdollahi et al [7]. Na Figura 1b observa-se o efeito do método de obtenção sobre o espaçamento interplanar para o sistema NR/7MMT preparadas por CDLC e por coagulação estática do látex, SLC. O deslocamento é praticamente independente do método. A intensidade da amostra preparada por CDLC é mais baixa que a preparada por SLC, o que pode ser um indicativo de uma melhoria no grau de esfoliação e uma dispersão mais uniforme da MMT na NR/7MMT(cd) confirmada pelas micrografias MET dos nanocompósitos (Figuras 2a e 2b), onde o contraste da NR/7MMT(cd) é menos intenso, indicativo de um número de partículas esfoliadas na amostra.

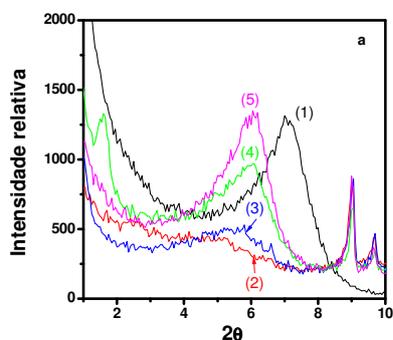


Figura 1a. Difratogramas de raio-X: influência do teor de MMT em compósitos obtidos por CDLC, NR/MMT(cd) - (1) MMT pura; (2) 2 phr ; (3) 4 phr; (4) 7 phr; (5) 10 phr

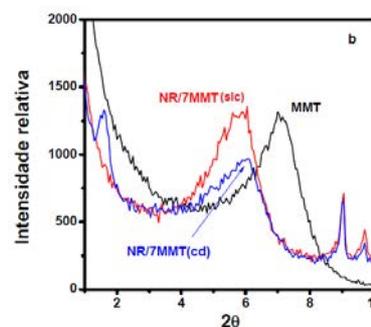


Figura 1b. Difratogramas de raio-X: influência processo de obtenção das amostras NR/MMT CDLC (cd) e SLC

A tabela 1 apresenta algumas propriedades mecânicas destes compósitos vulcanizados.

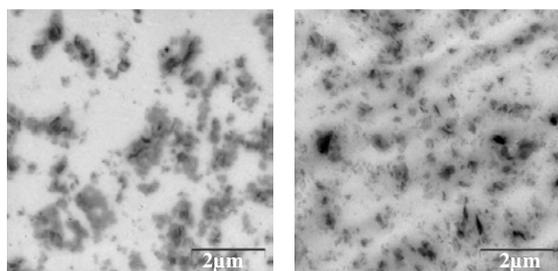


Figura 2. Micrografias MET de NR/7MMT

preparada por (a) SLC e (b) CDLC

Tabela 01 - Propriedades mecânicas dos nanocompósitos NR/MMT

Amostra	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação Máxima (%)	Módulo a 200% Deformação (MPa)	Módulo de Young (MPa)
NR sem carga	6,9	589	1,0	1,0
NR/2 MMT (cd)	6,8	489	1,4	1,1
NR/4MMT (cd)	8,2	486	1,5	1,2
NR/7MMT (cd)	8,4	494	1,5	1,2
NR/7MMT (slc)	7,0	447	1,3	1,2
NR/10MMT (cd)	5,6	500	1,3	1,1

Observa-se que a incorporação da argila, não resultou em ganhos significativos na tensão de ruptura, destacando-se a amostra NR/7MMT. A falta de interações específicas aliado a uma não tão boa esfoliação e ou dispersão devem ser responsáveis pela baixa resistência mecânica.

Compósitos ENR/argila via processo de coagulação estática

A influência da epoxidação sobre a interação borracha/carga vem sendo estudada no nosso laboratório e, até o presente momento, resultados interessantes vem sendo alcançados [8]. Neste trabalho, queremos mostrar os resultados de composições vulcanizadas de ENR contendo como carga MMT, incorporada em suspensão. Como descrito no experimental, a NR é epoxidada no laboratório resultando ao final uma emulsão da mesma em tolueno. A esta emulsão adiciona-se a argila suspensa em água (inchada), mediante agitação vigorosa. Em seguida o sistema é coagulado no não-solvente etanol e as amostras caracterizadas na sua forma vulcanizada. A figura 3 apresenta os difratogramas de Raio-X para as amostras sob análise. Tem-se a influência do grau de epoxidação e do teor de argila. Para todos os compósitos, observa-se um deslocamento do pico máximo da argila para menores ângulos o que corresponde a uma distância interplanar maior, a exemplo do que ocorreu com os compósitos de NR. A amostra ENR15/10MMT destaca-se por apresentar um deslocamento mais acentuado o que pode ser um indicativo de uma melhor esfoliação. Análises mais detalhadas deverão ser realizadas para comprovar ou não esta hipótese.

As curvas de tensão-deformação destas amostras encontram-se na Fig. 4 e os dados extraídos a partir da média das medidas estão listados na tabela 3. A tabela 4 apresenta os resultados do inchamento. Neste particular deve ser salientado que todas as amostras receberam o mesmo teor de acelerador, CBS, e enxofre calculado sobre o teor de borracha utilizado na formulação. Igualmente grau de inchamento reduzido, Q_r , foi calculado em função do teor de borracha. Constata-se que as amostras ENR20/10MMT e ENR20/20MMT apresentaram os maiores valores de tensão, para qualquer % de deformação e um grau de inchamento semelhante ao das amostras

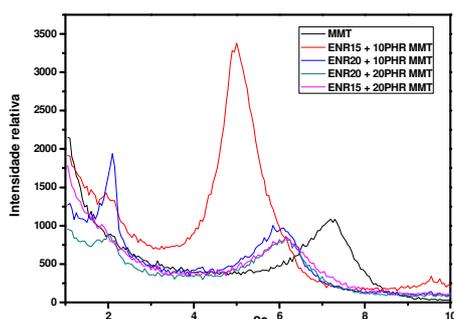


Figura 03 - Difratoformas de raio-X de compósitos ENR/MMT

Tabela 02 - Distância entre as placas dos compósitos ENR/MMT

Amostra	Distância entre as placas (nm)
MMT	1,23
ENR 15 + 10 phr MMT	1,77
ENR 15 + 20 phr MMT	1,44
ENR 20 + 10 phr MMT	1,45
ENR 20 + 20 phr MMT	1,44

sem argila. O fato das ENRs apresentarem características semelhantes à NR pode ser decorrente da eficiência da vulcanização ser inferior para as borrachas epoxidadas [9]. Isto, também, reflete-se no seu grau de inchamento, que é levemente, inferior. No entanto, os resultados obtidos com a amostra ENR20 com 10 e 20 phr de carga, comparada com a amostra sem carga, indicam que o uso da borracha epoxidada pode ser um bom caminho para a obtenção de nanocompósitos a base de argila. A epoxidação da NR na fase látex, seguida da incorporação da argila, em suspensão aquosa, como publicado para o caso da NR látex [3] é o grande desafio que ora se apresenta.

Tabela 03 – Propriedades Mecânicas dos nanocompósitos

Amostra	Módulo a 100% (MPa)	Módulo a 200% (MPa)	Módulo a 300% (MPa)	Módulo a 500% (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação Máxima (%)
NR PURA	1,3 ± 0,1	2,0 ± 0,1	3,0 ± 0,2	6,2 ± 0,6	17,5 ± 3,6	760 ± 25
ENR15	1,1 ± 0,1	1,9 ± 0,2	2,9 ± 0,3	5,6 ± 0,9	8,5 ± 2,7	642 ± 117
ENR20	1,2 ± 0,1	2,4 ± 0,2	3,9 ± 0,2	7,7 ± 0,3	23,2 ± 6,6	894 ± 125
ENR15+10PHR MMT	1,5 ± 0,8	2,8 ± 1,8	3,9 ± 2,2	6,7 ± 2,2	12,4 ± 3,2	746 ± 143
ENR15+20PHR MMT	1,3 ± 0,1	2,7 ± 0,1	4,4 ± 0,1	8,6 ± 0,1	28,4 ± 1,9	980 ± 36
ENR20+10PHR MMT	2,2 ± 0,4	4,6 ± 1,1	7,7 ± 1,9	14,9 ± 0,9	30,8 ± 6,3	794 ± 29
ENR20+20PHR MMT	3,2 ± 0,3	7,1 ± 0,6	12,1 ± 0,7	23,33 ± 0,1	26,67 ± 0,9	543 ± 8

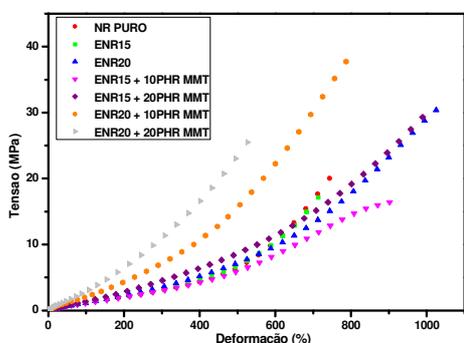


Figura 04 - Curvas de tensão-deformação de ENR com e sem carga MMT.

Tabela 04 – Teor de Inchamento

Amostra	Q	Q _{red}
NR	2,78	
ENR15	2,93	
ENR20	2,93	
ENR15 + 10PHR MMT	3,47	3,90
ENR15 + 20PHR MMT	2,82	3,71
ENR20 + 10PHR MMT	2,63	2,95
ENR20 + 20PHR MMT	2,18	2,87

Conclusões

Os resultados preliminares aqui expostos mostram que, a exemplo, de outros autores, é possível incorporar argila não modificada ao látex de borracha natural. As propriedades finais dos compósitos dependem muito de processo de incorporação. Os resultados de tensão e deformação bem superiores alcançados pelo uso da borracha epoxidada, mostram a eficiência da mesma, na interação matriz- carga.

Agradecimentos

Agradecemos a CAPES, CNPQ e ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Referências Bibliográficas

1. J. E. Mark; B. Erman; F. R. Eirich; *Science and Technology of Rubber, 2nd edition* Academic Press, San Diogo, 1994.
2. S. D. Sadhu; M. Maiti; A. K. Bhowmick; in *Current Topics in elastomers research*; A. K. Bhowmick, Ed.; Boca Raton, 2008, p 23.
3. L. F. Valadares; C. A. P. Leite; F. Galembeck; *Polymer*, 2006, 47, 672.
4. L. K. Azeredo; M. M. Jacobi; R. H. Schuster; In *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Foz do Iguaçu, 2009, versão eletrônica.
5. T. L. A. Rocha; C. Rosca; R. H. Schuster; M. M. Jacobi; *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104, 2377.
6. J. Karger-Kocsis; C. M. Wu; *Polym. Eng. Sci.*, 2004, 47, 1262.
7. M. Abdollahi; A. Rahmatpour; J. Aalaie; G. Khanbabae; *Iran. Polym. J.*, 2008, 17, 519.
8. M. M. Jacobi; M. M. Braum; T. L. A. Rocha; R. H. Schuster; *Kautsch. Gummi Kunstst*, 2007, 60, 460.
9. T. L. A. C. Rocha. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.