UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITÉCNICA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E MATERIAIS

THIAGO RIBEIRO GUIMARÃES

Nanocompósitos de Elastômero SBR e Argilas Organofílicas

São Paulo 2008



Nanocompósitos de Elastômero SBR e Argilas Organofílicas

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Orientador: Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Díaz

São Paulo 2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Guimarães, Thiago Ribeiro

Nanocompósitos de elastômero SBR e argilas organofílicas / T.R. Guimarães. -- São Paulo, 2008.

p. 111

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Nanocompósitos 2. Elastômeros 3. Argilas I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Thiago Ribeiro Guimarães

Nanocompósitos de Elastômero SBR e Argilas Organofílicas

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr.

Instituição:

Assinatura:

Prof. Dra.

Instituição:

Assinatura:

Prof. Dr.

Instituição:

Assinatura:

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, criador do mundo em que vivemos, que me concede força, equilíbrio e discernimento necessários em tudo o que vivencio.

Aos meus pais, Noemes e Delano, os principais responsáveis pelos meus valores, por ensinarem a ser o homem que sou e por sempre se superarem, cada um à sua maneira, na criação dos seus filhos.

As mulheres da minha família, Camila, Amanda, Bruna e Maria Júlia (e quem mais estiver vindo por aí...), por vivenciarem os momentos mais importantes da minha vida.

A Nanci, mulher de valor inestimável, companheira de tantos momentos, por me dar equilíbrio e compreender minha dedicação à esse trabalho.

Ao Professor Dr. Francisco Rolando Valenzuela Díaz, por ter acreditado na minha capacidade em desenvolver tal trabalho em meio a tantas mudanças que aconteceram em minha vida nesses últimos anos.

A Professora Dra. Ana Rita Morales, pela motivação prestada e por ser um enorme exemplo de conciliação e sucesso na vida profissional e acadêmica.

Ao Professor Dr. Hamilton Magalhães Viana, por me indicar os primeiros caminhos que me proporcionaram chegar até esse momento.

Aos meus amigos Bruno Soares, Eliandro Felipe, Pedro Ruiz e Rafael Cheachire, por ainda estarem do meu lado, compreendendo minha ausência em muitos momentos de dedicação à este estudo.

Aos colegas Juliano Barbosa, Mariana Sanz, Eliton Silva, Marcelo Ferreira, Roger Bom Christensen, Anderson Maia, Eduardo Sakamoto, Leonardo Ito, Aline Rodrigues e Karina Oushima, que contribuíram muito com suas opiniões e pontos de vista. Aos companheiros do LMPSol e principalmente ao colega Kleberson Ricardo, que me ajudaram em diversos momentos durante o tempo de realização desse trabalho.

À empresa Cromex S.A., por permitir a utilização de sua estrutura para a realização de diversos ensaios.

À empresa ZF do Brasil – Divisão Sachs, principalmente na figura do Sr. Paulo Zanotto, que proporcionou o acesso à sua estrutura e contribuiu fortemente na elaboração deste estudo.

Às empresas Pirelli S.A. e Zanaflex Ltda., que permitiram a utilização de sua estrutura laboratorial para diversas análises necessárias à conclusão deste trabalho.

À empresa Imerys do Brasil, principalmente a todos meus companheiros de trabalho lá presentes, que com sua amizade muito contribuíram no último ano de realização deste trabalho.

Resumo

Compósitos são materiais híbridos que resultam de associações de, pelo menos, dois tipos deferentes de materiais. O desenvolvimento da sociedade humana somente atingiu o estágio atual utilizando-se de compósitos de todo o tipo de misturas de materiais. Além disso, o desenvolvimento de compósitos com partículas cada vez menores de fase reforçante com o passar das décadas, ou precisamente, dos séculos foram as principais razões do alcance do "estado da arte" da ciência dos compósitos. Com relação à ciência dos compósitos, os nanocompósitos são a grande descoberta do último meio século. Seguindo tendências dos estudos na área dos compósitos, este trabalho foca obter nanocompósitos de elastômero SBR (matriz elastomérica) com argilas tratadas e não tratadas. Além disso, a avaliação de propriedades mecânicas, térmicas, reológicas, de cura, em solução e propriedades de difração de raios-X são outro alvo deste trabalho. Os compósitos foram preparados com equipamentos tradicionais de processamento de elastômeros e, depois disso, suas propriedades foram avaliadas. Considerando propriedades em difração de raios-X, somente o compósito com Cloisite 20A mostrou estrutura intercalada. Os compósitos com argilas tratadas mostraram um melhor perfil geral de propriedades, com destaque novamente para o compósito com Cloisite 20A. Todos os compósitos com argilas tratadas mostraram um menor tempo de cura. Esse comportamento se deve à presença dos sais de tratamento orgânicos dos argilominerais que modificam a densidade de ligações cruzadas e a velocidade de cura. As melhores propriedades do compósito contendo Cloisite 20A, considerando que este foi o único a demonstrar estrutura intercalada, nos permitem concluir que um nanocompósito foi obtido nesta situação.

Abstract

Composites are hybrid materials which result from associations of, at least, two different kind of materials. The human society development only achieved the current stage using composites of all type of materials mixing. Besides this, the achievement of composites with smaller particles of reinforcing phases along the decades or, precisely, along centuries were the main reasons to reach the current "state of art" of composites science. Regarded to composites science, the nanocomposites are the major breakthrough of the last half century. Following the trends of composites science study, this work is focused on obtain nanocomposites of SBR elastomer (rubber matrix) with treated and untreated clays. In addition to this, the evaluation of mechanical, thermal, reological, rubber cure, solution stability and X-Ray diffraction properties are other main target of this work. The composites were prepared with traditional equipments of rubber processing an after the properties were measured. Considering the X-Ray diffraction properties of obtained composites, only the composite with the organoclay Cloisite 20A showed an intercalated structure. The composites containing treated clays demonstrated the better mechanical, thermal and solution stability properties, with a special highlight to the composite containing Cloisite 20A. All composites obtained with organoclays showed lower cure time. This behavior is a result of organic treatment salts of organoclays presence that is able to modify crosslink density and the cure velocity. The better properties of composite containing Cloisite 20A, considering that this composite was the only one that showed intercalated structure, enable us to conclude that a nanocomposite was obtained in this situation.

Lista de Figuras

Figura 1: Unidade repetidora do copolímero SBR	.19
Figura 2: Fórmulas estruturais dos principais aceleradores/iniciadores para borracha	.26
Figura 3: Estrutura básica de argilomineral (adaptado) ³⁸	.30
Figura 4: Estrutura do argilomineral clorita (adaptado) ³⁸	.31
Figura 5: Estrutura cristalina da esmectita (adaptado) ³⁸	.33
Figura 6: Estados de agregação das argilas organofílicas nos nanocompósitos	
poliméricos.	.39
Figura 7: Curva típica obtida de reômetro oscilatório para borracha	.45
Figura 8: Representação teórica em DRX da morfologia de um argilomineral em um	
dado nanocompósito (baseado nas estruturas apresentadas na figura 6)	.57
Figura 9: Difratogramas de Raios X das argilas utilizadas para a fabricação dos	
compósitos (argilas em pó, antes do estágio de compostagem)	.72
Figura 10: TGA da argila FG em atmosfera de oxigênio.	.74
Figura 11: TGA da argila FGT em atmosfera de oxigênio	.74
Figura 12: TGA da argila 20A em atmosfera de oxigênio	.75
Figura 13:: TGA da argila 30B em atmosfera de oxigênio	.75
Figura 14: DTA da argila FG em atmosfera de oxigênio.	.77
Figura 15: DTA da argila FGT em atmosfera de oxigênio	.78
Figura 16: DTA da argila 20A em atmosfera de oxigênio	.78
Figura 17: DTA da argila 30B em atmosfera de oxigênio	.79
Figura 18: Micrografia da argila FG em aumento de 500x	.80
Figura 19: Micrografia da argila FG em aumento de 12000X	.80
Figura 20: Micrografia da argila FGT em aumento de 500x	.81
Figura 21: Micrografia da argila FGT em aumento de 12000X	.81
Figura 22: Micrografia da argila 20A em aumento de 500x	.82
Figura 23: Micrografia da argila 20A em aumento de 12000X	.82
Figura 24: Micrografia da argila 30B em aumento de 500x	.83
Figura 25: Micrografia da argila 30B em aumento de 12000X.	.83
Figura 26: Difratogramas de Raios X dos compósitos FG e Padrão e da argila FG	.84
Figura 27: Difratogramas de Raios X dos compósitos FGT e Padrão e da argila FGT	.85
Figura 28: Difratogramas de Raios X dos compósitos 20A e Padrão e da argila 20A	.85
Figura 29: Difratogramas de Raios X dos compósitos 30B e Padrão e da argila 30B	.86
Figura 30: Tensão de ruptura dos compósitos estudados	.89
Figura 31: Alongamento em ruptura dos compósitos estudados	.89
Figura 32: Módulo de elasticidade em 300% de alongamento dos compósitos	
estudados	.90
Figura 33: Força de rasgamento dos compósitos estudados	.90
Figura 34: Dureza Shore A dos compósitos estudados.	.91
Figura 35: Gráfico de porcentagem de inchamento em solvente dos compósitos	
estudados	96
Figura 36: FMódulo de armazenamento em cisalhamento dos compósitos estudados.	98
Figura 37: Viscosidade complexa dos compósitos estudados	.98
Figura 38: Gráfico de tan δ em função da temperatura dos compósitos estudados1	02

Lista de Tabelas

Tabela 1: CTC de argilominerais mais comuns	34
Tabela 2: Propriedades mecânicas de compósitos de borracha (adaptado) ¹⁵	44
Tabela 3: Elastômero e aditivos utilizados para a fabricação dos compósitos	63
Tabela 4: Argilas utilizadas e suas nomenclaturas	64
Tabela 5: Compósitos formulados e suas nomenclaturas	65
Tabela 6: Formulações utilizadas para a preparação dos compósitos	65
Tabela 7: Propriedades de cura dos compósitos estudados	94
Tabela 8: Energia de cura dos compósitos estudados	101
Tabela 9: Valores de Tg e tan δ encontrados através de análise de DMA	103

Lista de Siglas

20A	Argila organofílica Cloisite 20A
30B	Argila organofílica Cloisite 30B
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials (ASTM International)
BR	Borracha de Polibutadieno
C20A	Compósito de elastômero e argila organofílica Cloisite 20A
C30B	Compósito de elastômero e argila organofílica Cloisite 30B
CBS	N-Ciclohexil 2 benzotiazilsulfenamida
CFG	Compósito de elastômero e argila Fluid Gel
CFGT	Compósito de elastômero e argila organofílica Fluid Gel Tratada
СР	Compósito Padrão
стс	Capacidade de Troca de Cátions (do inglês Cation Exchange Capacity)
DBA	Dibutil amina
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DPG	Difenil guanidina
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTA	Análise Térmica Diferencial
E-SBR	Borracha de Estireno-Butadieno fabricada via polimerização em emulsão
FG	Argila Fluid Gel
FGT	Argila Fluid Gel Tratada
HDT	Temperatura de Distorção Térmica

HEXA	Hexametileno diamina
MBT	2-Mercapto benzotiazol
MBTS	Dissulfeto de dibenzotiazol
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
NR	Borracha Natural
pcr	Partes por cem partes de borracha
RPA	Rubber Process Analyser
SBR	Borracha de Estireno-Butadieno
S-SBR	Borracha de Estireno-Butadieno fabricada via polimerização em solução
TGA	Análise Termo-Gravimétrica
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiuram
ZDMC	Dimetil ditiocarbamato de Zinco

Lista de Símbolos

Á	Angstron
ΔΤ	Variação de torque encontrado em ensaio de reometria oscilatória
ΔH	Entalpia (de cura)
E	Módulo elástico ou de armazenamento em flexão
Ε″	Módulo viscoso ou de perda em flexão
G*	Módulo complexo em cisalhamento
G´	Módulo elástico ou de armazenamento em cisalhamento
G″	Módulo viscoso ou de perda em cisalhamento
meq/g	Miliequivalentes por grama
МН	Torque máximo medido em ensaio de reômetro oscilatório
ML	Torque mínimo medido em ensaio de reômetro oscilatório
η*	Viscosidade complexa
ts2	Tempo para início de cura em ensaio de reômetro oscilatório
t90	Tempo total de cura em ensaio de reômetro oscilatório

Índice

1. Introdução e Objetivos	
2. Revisão da Literatura	
2.1 Borracha de Estireno-Butadieno (SBR)	18
2.1.1 Definição e Histórico	18
2.1.2 Obtenção, Estrutura e Propriedades do SBR	19
2.1.3 Aditivos para SBR	22
2.1.3.1 Agentes de cura	23
2.1.3.2 Aceleradores de cura	24
2.1.3.3 Ativadores de cura	25
2.1.3.4 Plastificantes e Lubrificantes	27
2.1.3.5 Cargas	28
2.2 Argilas	29
2.2.1 Argilas esmectíticas	32
2.2.2 Argilas esmectíticas organofílicas	34
2.3 Nanocompósitos Poliméricos	36
2.3.1 Histórico	36
2.3.2 Definições e conceitos	36
2.3.3 Métodos de obtenção de nanocompósitos polímero-argilomineral	40
2.4 Nanocompósitos de argilas organofílicas e borracha	41
2.4.1 Propriedades Mecânicas	41
2.4.2 Propriedades de Cura	44
2.4.3 Propriedades em Solução	47
2.4.4 Propriedades Reológicas	51
2.4.5 Propriedades Morfológicas	54
2.4.6 Propriedades Térmicas	59
3. Materiais e Métodos	63
3.1 Matérias Primas	63
3.1.1 Elastômero e seus aditivos	63
3.1.2 Argilas	64
3.2 Preparação dos Compósitos	64
3.3 Procedimentos de Análise e Caracterização	66
3.3.1 Preparação dos corpos de prova curados	67
3.3.2 Caracterização dos argilominerais utilizados	67
3.3.3 Caracterização dos compósitos obtidos	68
4. Resultados e Discussão	71
4 1 Caracterização dos argilominerais	71
4 2 Caracterização dos nanocompósitos	
4 2 1 Propriedades Morfológicas	
4.2.2 Propriedades Mecânicas	88
4.2.3 Propriedades de Cura	
4.2.4 Propriedades em Solução	

4.2.5 Propriedades Reológicas	
4.2.6 Propriedades Térmicas	101
5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	104
6. Bibliografia	109

1. Introdução e Objetivos

A utilização de misturas de diferentes classes de materiais pela sociedade humana é uma atividade certamente milenar, porém, não existem registros exatos do início da utilização desses tipos de misturas.

Essa mistura de diferentes classes de materiais, resultando em um material com propriedades híbridas, denominado compósito (veremos neste trabalho uma definição mais apurada de "compósito"), certamente é um fator que muito contribuiu para o desenvolvimento da sociedade contemporânea.

Com o passar dos anos, tais híbridos de materiais foram continuamente sendo desenvolvidos e utilizados pelo homem, que percebia os benefícios proporcionados pelas propriedades conjugadas dos materiais. Nesta evolução, o fator de maior desenvolvimento certamente foi a dimensão dos elementos constituintes dos compósitos. Desde uma parede construída há centenas de anos atrás, que continha pedra, areia, conchas e óleo extraído de animais marinhos, apresentando constituintes visíveis a olho nu, o homem chegou ao desenvolvimento até de compósitos de polímeros e cargas minerais em escala micrométrica.

Nessa linha evolutiva dos compósitos em geral e, dando ênfase à evolução apresentada nos compósitos poliméricos com cargas minerais, na década de 80 um grande avanço foi alcançado no desenvolvimento dos compósitos poliméricos. Nesta época, foram publicados os primeiros trabalhos científicos sobre nanocompósitos poliméricos com argilominerais.

Essas primeiras publicações, praticamente há duas décadas atrás, serviram como grandes estopins para a comunidade científica pesquisar, de forma exaustiva, propriedades de compósitos poliméricos e cargas minerais em escala nanométrica.

Como principais focos desses estudos certamente os polímeros mais utilizados atualmente foram alvos de estudos como polímeros olefínicos, vinílicos e polímeros de engenharia, principalmente as poliamidas. Comparados à esses materiais, pouco destaque foi dado à elastômeros sejam eles naturais ou sintéticos. A utilização de cargas minerais na indústria de elastômeros sejam elas sintéticas ou não, é realizada em larga escala. Negro de fumo, sílica e caulim são as cargas mais utilizadas atualmente.

A necessidade de se realizar estudos sobre nanocompósitos com matriz elastomérica está embasada no fato de haver atualmente poucos estudos desse tipo para materiais elastoméricos, além de as cargas minerais, como já descrito acima, desempenharem um papel muito importante na indústria da borracha.

Dessa forma, estão listados a seguir os objetivos principais desse trabalho:

- Obter nanocompósitos de matriz elastomérica e argilominerais, utilizando as argilas Fluid Gel, Fluid Gel Tratada, Cloisite 20A e Cloisite 30B;
- Avaliar propriedades mecânicas, térmicas, reológicas, em solução, de cura e em difração de raios X dos compósitos obtidos;
- Realizar comparativos de propriedades entre os compósitos obtidos, avaliando possíveis diferenças nos resultados, levando em consideração as diferenças existentes nos argilominerais citados nesse estudo.

2. Revisão da Literatura

2.1 Borracha de Estireno-Butadieno (SBR)

2.1.1 Definição e Histórico

A borracha de estireno-butadieno (SBR) é atualmente o elastômero sintético mais consumido mundialmente. Juntamente com a borracha natural (NR), estima-se que ambas ocupem de 70 a 75% do volume total consumido de borracha no mundo.

O primeiro registro de preparação do SBR foi na Alemanha em 1929. Porém naquele momento este material obtido não apresentou propriedades interessantes quando comparada à NR. Foi somente durante a Segunda Guerra Mundial que o SBR começou a ganhar importância quando parte do sudeste asiático foi tomado pelo Império Japonês, o que interrompeu o fornecimento de borracha natural para os países aliados.

Neste contexto o desenvolvimento de um material que tivesse propriedades similares à borracha natural ficou favorecido. Até 1950, era produzido apenas SBR obtido a quente e a partir daí, também o SBR obtido a frio, fato que impulsionou ainda mais a aplicação de tal material na indústria de forma geral.

Atualmente o SBR é utilizado principalmente na indústria automobilística. A fabricação de pneus e outros componentes presentes em automóveis como perfis, coxins, revestimentos para embreagens de acionamento mecânico são os principais propulsores do consumo do material em questão. Além disso, este é considerado, juntamente com a borracha natural e com o polibutadieno (BR) como elastômeros de uso geral.

O SBR é um copolímero que é obtido a partir de dois monômeros que são o butadieno e o estireno. O teor de estireno presente varia de 23 a 40% dependendo do tipo de SBR que se pretende obter. A polimerização se dá através de emulsão ou solução. Mais detalhes sobre obtenção, estrutura e propriedades serão descritos adiante. Na figura 1 podemos visualizar a unidade repetidora do SBR. As frações de butadieno e estireno estão descritas como "x" e "y" respectivamente.



Figura 1: Unidade repetidora do copolímero SBR

2.1.2 Obtenção, Estrutura e Propriedades do SBR.

Conforme dito anteriormente, o SBR é um copolímero que é formado pelos monômeros estireno e butadieno. Seja qual for o método de obtenção do SBR, a finalidade é sempre obter um copolímero randômico, isto é, sem a formação de blocos de um monômero específico e com estes distribuídos de forma mais aleatória possível. O usual é que se obtenha um polímero que tenha uma proporção de seis unidades repetidoras de butadieno para cada unidade repetidora de estireno.

Basicamente, o SBR pode ser polimerizado através de dois diferentes métodos: emulsão (E-SBR) e solução (S-SBR). Assim como em outros polímeros, os materiais obtidos por diferentes métodos apresentarão propriedades distintas. O E-SBR é um material obtido por polimerização em emulsão. Uma primeira geração de E-SBR foi produzida em temperaturas de polimerização em torno de 50°C. Tal produto é normalmente conhecido "SBR quente". Já uma segunda geração de E-SBR é obtida em temperaturas em torno de 5°C, sendo tais polímeros denominados "SBR frio". Mesmo sendo obtidos em um mesmo tipo de método de polimerização, tais polímeros diferem em propriedades sensivelmente. Enquanto o SBR quente apresenta uma maior adesividade e uma polidispersividade maior , o SBR frio apresenta um menor grau de ramificações e uma menor adesividade. A processabilidade do SBR frio em

equipamentos é facilitada pelo menor grau de ramificações, porém este tem uma menor resistência em estado cru, o que prejudica sua aplicação em perfis extrudados, pois estes podem colapsar em túneis de vulcanização.

Como exemplos de SBR frio podemos citar o SBR1500 e SBR1502, já como exemplos de SBR quente é importante citar o SBR1006 e o SBR1009. Ambos materiais são produzidos utilizando-se como agentes emulsificantes sais de ácidos graxos. Como meio de polimerização é utilizada água pelo seu custo mais atraente.

A adesividade do SBR quente é incrementada com a adição de resinas hidrocarbônicas, sejam elas sintéticas ou naturais (resina de breu) que servem como agentes emulsificantes juntamente com os sais de ácidos graxos. Além desses parâmetros já citados, a polimerização dos diferentes tipos de E-SBR diferem muito pouco entre si. Entretanto, essas pequenas diferenças já citadas são suficientemente importantes parar afetar estrutura, e conseqüentemente, propriedades e processamento do E-SBR.

O S-SBR é obtido em presença de solventes alifáticos e/ou aromáticos, usando-se sempre catalisadores á base de compostos organometálicos de Lítio. Da mesma

20

maneira que no E-SBR, é interessante que se obtenha um copolímero randômico de S-SBR ao invés de um polímero em bloco. Assim, para que as reatividades dos dois monômeros se tornem equivalentes são adicionadas nesse tipo de sistema de polimerização pequenas quantidades de éteres ou aminas terciárias.

De modo comparativo, o S-SBR apresenta algumas vantagens e desvantagens com relação ao E-SBR. Tais características estão listadas a seguir ¹:

- Coloração mais clara;
- Menores teores de resíduos não poliméricos;
- Melhor estabilidade dimensional de produtos extrudados;
- Taxas de cura mais rápidas;
- Melhor resistência ao rasgamento e à fissura por flexão;
- Melhor resistência à abrasão;
- Melhores propriedades a baixas temperaturas;
- Pior processabilidade;
- Menor resistência à tração;
- Menor módulo de elasticidade.

O processo de obtenção do S-SBR permite realizar modificações na estrutura do material polimérico em uma maior dimensão se comparado aos processos de obtenção de E-SBR. As variações mais comuns de processo estão relacionadas, principalmente, à obtenção de diversos níveis de polidispersividade, obtenção de cadeias lineares ou ramificadas e a variação da aleatoriedade da distribuição dos monômeros na cadeia. A principal vantagem do processo via solução é a possibilidade de variação da

polidispersividade do polímero obtido. É consenso que as propriedades dos polímeros

obtidos com menores valores de polidispersividade são mais nobres. Para o S-SBR, no entanto, uma polidispersividade baixa não somente prejudica a processabilidade como também as propriedades mecânicas.

Apesar do S-SBR apresentar em muitas aplicações propriedades mais interessantes que o E-SBR, o seu maior custo e a grande capacidade instalada de produção de E-SBR ainda não permitiram a maior popularização do seu uso. Além disso, com a escolha correta de alguns tipos de aditivos e principalmente o bom dimensionamento do sistema de cura, permitem que o E-SBR equipare propriedades com o S-SBR.

2.1.3 Aditivos para SBR

Os elastômeros, em sua grande maioria, são materiais que em seu estado natural não apresentam propriedades atraentes para uso industrial. Assim como a grande maioria dos polímeros termoplásticos, os elastômeros necessitam ser aditivados com o intuito de atender uma aplicação industrial qualquer.

Aditivas são substâncias que, adicionadas aos polímeros modificam, por exemplo, suas propriedades físicas, químicas, térmicas, reológicas, elétricas, termodinâmicas e ópticas.

Todos os polímeros, sem exceção, são suscetíveis ao ataque do oxigênio. A presença de aditivos que previnam ou retardem a oxidação dos polímeros é fundamental desde os primeiros estágios de processamento. Tais aditivos, chamados de antioxidantes, estão presentes em quase todos os tipos de polímeros, sejam eles termoplásticos ou elastômeros.

Mas como já dito anteriormente, os elastômeros têm propriedades muito pobres em seu estado natural. A formação de ligações cruzadas, ou simplesmente cura, para tais

materiais é de fundamental importância para a sua aplicação nas mais diversas áreas. Para a realização da cura destes materiais, incluindo o SBR, é necessária a adição de diversos aditivos, cada qual com sua função.

A maioria das propriedades dos elastômeros atualmente conhecidos é regida, principalmente, pelos efeitos causados pela formação dessas estruturas curadas. Os aditivos assim, se tornam de fundamental importância no estudo, aplicação, desenvolvimento e utilização dos elastômeros curados.

Tais aditivos quase sempre atuam de maneira sinérgica em materiais elastoméricos. A dependência da atuação entre os mesmos é também outro fator de forte influência nas propriedades das estruturas curadas.

Como exemplos mais importantes desses aditivos que influenciam diretamente nas propriedades dos materiais curados, podemos citar os agentes de cura, aceleradores de cura, iniciadores de cura, retardadores de cura, lubrificantes, plastificantes, cargas minerais (de enchimento ou funcionais) entre outros.

2.1.3.1 Agentes de cura

Em relação aos agentes de cura podemos focar os dois sistemas de cura principais: agentes a base de enxofre e agentes a base de peróxidos. Os peróxidos orgânicos pertencem a uma classe de agentes que têm uma aplicação mais pronunciada em polímeros termoplásticos e acabam tendo uma participação minoritária na cura de compostos de borracha.

A cura baseada no enxofre sem dúvida nenhuma é mais difundida e simples, conseqüentemente, a mais utilizada para a fabricação de compostos de borracha.

As propriedades da borracha curada dependem em grande parte do número e do tipo de ligações cruzadas ². O número de ligações cruzadas pode ser influenciado principalmente pela quantidade de enxofre adicionado ao composto. Tais quantidades podem variar de acordo com o tipo de composto que se deseja obter, indo de uma faixa de 0,5 a 5 partes de enxofre para cem partes de borracha (0,5 a 5 pcr de enxofre na borracha) em compostos com alta flexibilidade até 25 a 50 pcr de enxofre em compostos que necessitam ter grande rigidez (ebonite).

As ligações monosulfídricas e dissulfídricas são o alvo da cura da borracha pelo enxofre. Quanto maior for a presença desse tipo de ligação na estrutura da borracha curada mais eficiente foi a cura e a ação do enxofre adicionado ao composto em questão.

2.1.3.2 Aceleradores de cura

O enxofre, quando utilizado isoladamente, é um agente de cura lento ². Normalmente nessa situação, grandes quantidades de enxofre devem ser utilizadas, juntamente com altos tempos e temperaturas de processamento, tornando o processo de transformação caro. Ainda assim, as propriedades do composto curado são pobres.

Os aceleradores são materiais que incrementam a taxa de cura dos compostos de borracha em geral. Quando utilizados, geralmente possibilitam a redução da quantidade de enxofre utilizada na formulação. Geralmente os aceleradores são utilizados em associação promovendo um efeito sinérgico na cura de um composto qualquer.

Os tempos de cura dos compostos de borracha caem com a adição de aceleradores de cura. A cura que poderia levar mais de uma hora, dependendo do composto, pode levar não mais que cinco minutos dependendo do sistema de aceleração utilizado.

Como principais tipos de aceleradores podemos citar os aceleradores a base de mercapto-benzotiazóis, sulfenamidas-benzotiazóis; ditiocarbamatos, tiurans (ditiocarbamatos duplicados), guanidinas, aminas e aminotriazinas.

2.1.3.3 Ativadores de cura

Quando ativados os aceleradores de cura promovem uma formação de ligações cruzadas veloz, incomparável em velocidade ao enxofre isoladamente. No entanto, a ativação, ou seja, o início de atuação dos aceleradores e conseqüentemente da cura do composto pode ser alto.

Para diminuir o tempo de atuação dos aceleradores são utilizados os ativadores de cura. O mais largamente utilizado é o Óxido de Zinco (ZnO) devido ao seu baixo custo, porém o estearato e o octoato de Zinco também são utilizados quando se deseja uma excelente distribuição e dispersão desse agente no composto.

Na figura 2 estão mostradas fórmulas estruturais de alguns dos mais importantes aceleradores e ativadores de cura para borracha.



Figura 2: Fórmulas estruturais dos principais aceleradores/iniciadores para borracha

Existem muitas teorias a respeito da atuação de aceleradores e ativadores de cura ², porém acredita-se que os ativadores abreviam a decomposição dos aceleradores

dando início mais rapidamente às reações de cura. É admitido que o fato do Zinco ser um metal de transição facilite a decomposição dos aceleradores de cura.

2.1.3.4 Plastificantes e Lubrificantes

Ambos tipos de aditivos são utilizados principalmente como agentes auxiliares de processo. A sua adição diminui a energia necessária para a transformação do composto nos equipamentos produtivos. Além disso, a incorporação de cargas fica facilitada proporcionando o aumento do carregamento e a melhoria da dispersão das cargas em questão.

Estes podem assumir diferentes funções de acordo com os polímeros nos quais são incorporados. Um princípio termodinâmico dos polímeros importante que está por trás disso é o fato do polímero ter um parâmetro de solubilidade específico e, para que uma substância seja miscível neste polímero, necessita ter o mesmo parâmetro de solubilidade ou um outro parâmetro muito próximo. O fato de uma substância ser miscível no polímero é um dos fatores mais importantes para que esta substância atue como plastificante.

Inversamente ao plastificante, os lubrificantes geralmente apresentam um parâmetro de solubilidade muito diferente do polímero, impedindo que esses sejam miscíveis na estrutura, promovendo assim a lubrificação da massa polimérica. Como principais lubrificantes e plastificantes, os óleos minerais (parafínicos, naftênicos e aromáticos), ácidos graxos e seus sais metálicos e resinas vegetais podem ser citados.

2.1.3.5 Cargas

O uso de cargas é – ao lado dos sistemas de cura – de primordial importância para a obtenção das propriedades desejadas aos compostos curados ². A diversidade de cargas utilizadas em compostos de borracha é grande e estas podem ser divididas em cargas funcionais e inertes.

É essencial que as borrachas sintéticas recebam cargas em sua formulação ¹. Como principal tipo de carga funcional podemos destacar o negro de fumo. Certamente esse é o tipo de carga funcional mais utilizado para borracha ao redor do mundo conseguindo incrementar praticamente todas as principais propriedades dos compostos de borracha. Outro importante tipo de carga funcional são as sílicas. Estas incrementam tensão de ruptura e força de rasgamento tal qual o negro de fumo, porém apresentam menor resistência à abrasão, alongamento e dureza. Por outro lado, as propriedades elétricas são melhoradas ². A processabilidade dos compostos com sílica também fica prejudicada quando comparada aos compostos de negro de fumo. A cor clara é outra vantagem atraente das sílicas.

A principal carga inerte para composto de borracha são as argilas. O principal tipo de argila utilizada é o caulim. Admite-se que tais materiais promovem pequenas melhorias em propriedades quando adicionados em grandes quantidades. No entanto, é sabido que as argilas servem apenas como um simples material de enchimento, diminuindo o custo do composto, não provocando de forma prática nenhum tipo de melhoria de propriedade em baixas concentrações.

2.2 Argilas

As argilas são minerais que se originaram a partir, principalmente, de alterações hidrotermais em rochas ^{3,4,5}. A ação da água em ambientes quentes provocou a decomposição de produtos de erupções vulcânicas, associado a outros elementos presentes na água em que a decomposição de tais rochas ocorreu. A formação dos diversos tipos existentes de argilominerais dependeu da abundância de água e de íons metálicos presentes na mesma (principalmente Fe, Al, Mg e K).

Argila é um material pulvurulento, natural ou processado industrialmente ou ainda sintético, constituído por uma ou mais espécies mineralógicas com características cristalográficas especiais denominadas argilominerais; podem conter teores variáveis de minerais provenientes da gênese da argila denominados minerais associados ³.

Os argilominerais citados acima são os reais constituintes das argilas e são estes que determinam suas propriedades. Estes são compostos basicamente, por silicatos hidratados de Alumínio, Magnésio, Ferro, Potássio e outros elementos. São minerais lamelares nos quais cada lamela contém, no mínimo, uma folha de tetraedros de Silício e Oxigênio e uma folha de octaedros de Alumínio e Oxigênio. A estrutura dos argilominerais 1:1 (uma folha de tetraedros e uma de octaedros por camada ou lamela) está mostrada esquematicamente na figura 3.



Figura 3: Estrutura básica de argilomineral (adaptado)³⁸

Os diversos tipos de argilominerais se caracterizam, basicamente, pelo grau e pelo tipo de substituição que ocorre nas camadas octaédricas. A formação hidrotermal das argilas na presença de um grande número de íons provoca a formação de camadas de tetraedros com diversas substituições isomórficas dos átomos de silício por outros tipos de átomos, principalmente alumínio e de camadas octaédricas com diversas substituições isomórficas dos atomos de silício por outros tipos de átomos, principalmente alumínio e Alumínio por outros tipos de átomos, principalmente magnésio.

Tais substituições provocam um desbalanceamento de cargas eletrônicas na estrutura, fato que acaba contribuindo para a presença de outras entidades químicas (cátions trocáveis) que se situam entre as camadas, fornecendo equilíbrio eletrônico à estrutura que foi anteriormente desbalanceada pelas substituições isomórficas.

Entre os argilominerais que apresentam um grande número de substituições e conseqüentemente, uma considerável presença de cátions trocáveis entre as camadas lamelares podemos citar as esmectitas, as ilitas-micas, cloritas e vermiculitas. Como exemplo de argilomineral com baixo grau de substituição podemos citar a caulinita

(estrutura mostrada na figura 3). No que diz respeito à estrutura dos argilominerais é importante destacar que os mesmos podem apresentar variação no número de camadas tetraédricas. A caulinita possui uma estrutura baseada em uma camada tetraédrica e uma camada octaédrica (estrutura 1:1), conforme já mostrado na figura 3. Outros argilominerais, no entanto, têm uma estrutura que apresenta duas camadas tetraédricas envolvendo uma camada octaédrica (estrutura 2:1). Como exemplo dessa estrutura temos na figura 4 um esquema da estrutura do argilomineral clorita.



Figura 4: Estrutura do argilomineral clorita (adaptado)³⁸

2.2.1 Argilas esmectíticas

Argilas esmectíticas são as argilas mais freqüentemente utilizadas para aplicações não cerâmicas ⁵ e apresentam uma estrutura 2:1. Estas possuem estruturas similares às da pirofilita ou do talco ³. Na pirofilita tem-se no centro dos octaedros átomos de alumínio e no talco de magnésio. No talco três de três posições octaédricas são ocupadas (mineral trioctaédrico). Na pirofilita duas de três posições octaédricas são ocupadas (mineral dioctaédrico). Ambos são eletricamente neutros não tendo praticamente substituições isomórficas. Nas esmectitas tem-se populações octaédricas intermediárias entre as da pirofilita e a do talco, com substituições isomórficas. Na figura 4 podemos visualizar o esquema da estrutura cristalina das esmectitas.

O desequilíbrio de cargas é compensado por outros íons presentes entre cada camada da esmectita. Nas argilas esmectíticas tais íons geralmente são Na⁺, Ca⁺⁺, NH₄⁺ e K⁺. O grau de substituição isomórfica nas esmectitas é tal que provoca uma deficiência de aproximadamente 0,66 carga monovalente por célula unitária da esmectita, fato que demanda uma forte presença dos íons acima citados para equilibrar tais substituições. As esmectitas quando se encontram em forma anidra apresentam um espaçamento basal de 10Å (0,96nm exatamente – plano d001). Entretanto, as camadas das esmectitas estão fracamente ligadas entre si. Este fato, juntamente com o alto grau de substituições isomórficas permite que moléculas de água, ou outras moléculas polares

penetrem entre as camadas podendo até separá-las completamente. Esta característica de aumento da distância interplanar em meios polares é de suma importância para as aplicações das esmectitas.



Figura 5: Estrutura cristalina da esmectita (adaptado)³⁸

As esmectitas apresentam uma capacidade de troca de cátions (CTC e, português e Cation Exchange Capacity, CEC em inglês) alta quando comparadas a outros argilominerais. Sua CTC só não é maior em relação às vermiculitas. Esta CTC acontece devido ao fato de que os cátions presentes entre as camadas não estão fixados de forma irreversível na estrutura das camadas da esmectita. Em meios aquosos ou na presença de misturas de água e outras substâncias polares (álcoois e glicóis, por exemplo), esses cátions podem ser trocados por outros tipos de cátions metálicos e até por cátions orgânicos. Na tabela 1 estão demonstrados os valores de CTC (em miliequivalentes por grama de argila) para diversos argilominerais.

Argilomineral	CTC (meq/g)
Caulinita	0,03 a 0,15
llita	0,10 a 0,40
Clorita	0,10 a 0,40
Esmectita	0,80 a 1,50
Vermiculita	1,00 a 1,50

Tabela 1: CTC de argilominerais mais comuns.

2.2.2 Argilas esmectíticas organofílicas

No item anterior foram citadas diversas propriedades das esmectitas, sendo que uma das mais importantes é o caráter hidrofílico em seu estado natural. O aumento da distância interplanar em ambientes polares, aliado à alta CTC são importantes propriedades que potencializam sua utilização em diversas aplicações industriais.

No entanto, as maiores aplicações industriais das esmectitas foram desenvolvidas utilizando-se esmectitas organofílicas. A obtenção e utilização das esmectitas organofílicas remonta da década de 30⁵, sendo que inicialmente, estas foram utilizadas como agentes de incremento de viscosidade para fluidos pouco viscosos.

Tal material é obtido a partir das esmectitas naturais tratadas com sais orgânicos, geralmente sais quaternários de amônio. A síntese das argilas esmectíticas organofílicas é feita geralmente em suspensões aquosas de esmectitas sódicas juntamente com os sais quaternários de amônio em condições especiais de processamento.

O motivo pelo qual as esmectitas sódicas são preferidas para o preparo de argilas organofílicas se baseia principalmente na sua CTC ⁵. Em materiais com CTC abaixo de

0,5 meq/g, a troca de cátions é insuficiente, ao passo que CTC maiores que 2,0 meq/g causam ligações entre as lamelas muito fortes, dificultando a separação e a conseqüente intercalação das mesmas.

Sob o ponto de vista de obtenção de nanocompósitos poliméricos a partir de argilas esmectíticas organofílicas, a preparação das argilas organofílicas, ou melhor, a sua intercalação com sais quaternários de amônia têm como objetivos a expansão do espaçamento basal (facilitando a difusão da matriz polimérica entre as lamelas), reduzir as interações entre as lamelas da argila e incrementar interações de superfície entre polímero e argila.

Atualmente existem inúmeros sais de quaternário de amônio utilizados para preparação de argilas organofílicas. A diferença entre os tipos de sais utilizados para preparação se reflete em diversas características relevantes para a obtenção da argila tratada organofilicamente e também do possível nanocompósito. O tamanho das cadeias orgânicas e a morfologia do sal de quaternário de amônia utilizado influencia diretamente no espaçamento basal obtido da argila intercalada. Além disso, a polaridade do sal utilizado e a quantidade em massa do mesmo presente no tratamento organofílico influenciam diretamente na compatibilidade do polímero com a argila organofílica e na facilidade com que o polímero poderá intercalar a argila organofílica.

Como resultante do tratamento com sais quaternários de amônia, as esmectitas organofílicas apresentam propriedades diferenciadas em relação às argilas não tratadas. Enquanto as últimas incham em meios polares, as esmectitas organofílicas incham em meios não polares. Esse fato potencializou a utilização desse tipo de argila em diversas aplicações, mais especificamente em nanocompósitos obtidos através da intercalação de monômeros com a argila organofílica.

2.3 Nanocompósitos Poliméricos

2.3.1 Histórico

Nanocompósitos de polímero e argilominerais tiveram sua origem em um trabalho realizado no Instituto Tecnológico da Toyota, onde foi obtido um nanocompósito de Poliamida 6 e montmorilonita. Outro fato que estimulou a realização de trabalhos na área foi a obtenção de nanocompósitos através de misturas de argilominerais com polímeros fundidos sem a ajuda de solventes ⁹.

Até então, a intercalação de argilominerais por solventes já era conhecida desde a década de 1930 e aplicada com sucesso em áreas como exploração de petróleo, por exemplo. A intercalação e esfoliação de tais argilominerais por polímeros fundidos e/ou em solução tornou-se uma nova vertente de pesquisa a ser largamente explorada.

Atualmente é possível presenciar uma produção científica muito fértil em torno do assunto, focada em associações dos mais diversos tipos de polímeros e argilominerais, métodos de obtenção e propriedades estudadas.

2.3.2 Definições e conceitos

Por definição, compósitos são materiais formados por dois ou mais materiais distintos e que apresentam em sua estrutura uma fase considerada "matriz" ou "contínua" e uma fase considerada "reforçante" ^{5,6}. Em tais materiais a fase dispersa na matriz apresenta, geralmente, dimensões em escala micrométrica.

Em contraste, nanocompósitos são materiais que apresentam fase dispersa na matriz com pelo menos uma de suas dimensões não excedendo 10 nm ⁵.
Os nanocompósitos poliméricos caracterizam-se por apresentar partículas em escala nanométrica (fibras, placas ou partículas esferoidais) dispersas em uma matriz polimérica, que pode ser termoplástica, termofixa ou elastomérica.

Surgindo como uma nova classe de materiais, os nanocompósitos poliméricos apresentam propriedades diferenciadas quando comparados à polímeros "in natura" e a compósitos poliméricos convencionais. Comportando-se como materiais de fase única ⁵, estes materiais exibem melhores propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, ópticas, menor densidade, melhor flamabilidade e menor permeabilidade a gases quando comparados aos compósitos poliméricos tradicionais.

As propriedades finais dos compósitos poliméricos são dependentes, basicamente, das interações entre fase matriz e fase reforçante e também da razão de aspecto da fase reforçante. A compatibilização entre fases num compósito de polímero e argilomineral é um papel exercido pelo tratamento organofílico dado ao argilomineral escolhido para a formação do compósito.

A razão de aspecto é a outra componente deste dual que deve ser levada em consideração. Efeitos reforçantes significativos podem ser percebidos quando a fase dispersa alcança um valor mínimo de fração volumétrica dentro do compósito. Nesta situação, tanto as propriedades reológicas quanto as propriedades no estado sólido são diferenciadas quando comparadas aos polímeros "in natura" ⁵.

Essa fração volumétrica mínima necessária para a formação de estruturas tridimensionais é variável em função da quantidade de fase dispersa presente na matriz e também em função da razão de aspecto da fase dispersa. Quanto maior a razão de aspecto menor será a quantidade necessária de fase dispersa na matriz para que se atinja a fração volumétrica necessária para a estrutura tridimensional. Se comparadas

aos argilominerais convencionais, os argilominerais intercalados ou esfoliados apresentam razões de aspecto muito superiores quando comparados à argilominerais em estrutura compactada.

Essas considerações explicam o fato dos nanocompósitos poliméricos apresentarem propriedades tão atraentes a frações volumétricas tão baixas (1 a 5%) quando comparados aos compósitos poliméricos tradicionais, que geralmente apresentam fases dispersas em 30 a 50% em massa no compósito. Nestas situações a menor densidade do nanocompósito obtido é fundamental para a conquista de novas aplicações.

Uma classificação utilizada em nanocompósitos poliméricos é a que leva em consideração quantas dimensões nanométricas a fase dispersa apresenta ⁵. Dessa forma, temos:

- Partículas de uma dimensão: argilominerais, grafite;
- Partículas de duas dimensões: nanotubos de carbono, nanofibras de celulose;
- Partículas de três dimensões: sílica, negro de fumo, carbonato de cálcio.

Uma outra maneira de se classificar os nanocompósitos de argilas organofílicas obtidos leva em consideração o estado de agregação das lamelas do argilomineral no nanocompósito. Dessa forma, quando o argilomineral organofílico não apresenta moléculas poliméricas difundidas entre as suas lamelas, têm-se um estado denominado "não intercalado" ⁵. Nesta situação as partículas de argila não sofreram nenhum aumento no seu espaçamento basal, tendo as suas três dimensões em ordem micrométrica. Tal arranjo pode ser visto na figura 6 a.

A modificação do espaçamento basal da argila organofílica para 1,5 nm (no mínimo) gera um outro tipo de estrutura denominada "estrutura intercalada" ⁵. Tal estrutura, que

pode ser vista na figura 6 b, geralmente preserva o alinhamento das lamelas do argilomineral pelo fato de não haver espaço suficiente entre as lamelas para que elas assumam outra posição relativa entre as mesmas.

Quando tais lamelas apresentam um espaçamento basal maior que 8,8 nm, estejam elas ordenadas paralelamente ou de forma aleatória, admite-se que se têm um nanocompósito de "estrutura esfoliada" ⁵. Nesta situação, que pode ser vista na figura 6 c e também na figura 6 d, são as situações nas quais obtêm-se a maximização de propriedades do nanocompósito. O paralelismo ou não entre as lamelas pode ser explicado pela presença de campos de tensão no compósito ou então pela alta concentração do argilomineral no compósito.



(a) Estrutura não-intercalada



(c) Estrutura esfoliada paralela

(b) Estrutura intercalada



(d) Estrutura esfoliada aleatória

Figura 6: Estados de agregação das argilas organofílicas nos nanocompósitos poliméricos.

2.3.3 Métodos de obtenção de nanocompósitos polímero-argilomineral

A obtenção de nanocompósitos poliméricos com argilominerais consiste basicamente em intercalar as moléculas de materiais polimérico entre as lamelas do argilomineral tratado. Existem, no entanto, algumas maneiras de se atingir esse efeito dependendo da disponibilidade de matérias primas, equipamentos e propriedades que se desejam alcançar com o nanocompósito.

Assim, pode-se considerar três métodos principais de obtenção de nanocompósitos poliméricos de argilominerais (outras técnicas são variantes das aqui apresentadas)⁹:

- Intercalação via solução: nesta técnica, o argilomineral sofre inchamento em uma substância na qual o polímero também é solúvel. Assim, um argilomineral sofre inchamento em um solvente que pode ser, por exemplo, água, tolueno, clorofórmio ou acetona e na sequência, o polímero é solubilizado na mesma solução e com um processo de mistura específica, o polímero passa a intercalar o argilomineral ao invés do solvente presente no sistema. Com a remoção do solvente, a estrutura intercalada ou esfoliada é mantida, obtendo-se assim o nanocomopósito.
- <u>Intercalação via polimerização</u>: nesta técnica o argilomineral sofre inchamento a partir de um monômero ou de uma solução de um monômero específico, ao invés de sofrer inchamento a partir de um solvente como na técnica anterior. Assim, a formação da cadeia polimérica ocorre entre as lamelas intercaladas do argilomineral, consolidando a estrutura intercalada no fim do processo de polimerização.

<u>Intercalação via polímero fundido:</u> este método consiste na intercalação do polímero entre as lamelas do argilomineral utilizando-se equipamentos convencionais de processamento de polímeros. Geralmente são utilizados recursos e equipamentos que permitam que a intercalação seja feita em ambientes de altas taxas de cisalhamento. Este método apresenta a vantagem de não utilizar solventes em sua concepção, além de utilizar estruturas produtivas já existentes na atual indústria de transformação de polímeros.

O processo de intercalação das argilas organofílicas via fundido é o processo mais utilizado atualmente ^{5, 6, 9}. Esta técnica se sobressai sobre as outras em diversos aspectos. A ausência de solventes elimina a interferência em propriedades, além de representar um processo ambientalmente mais limpo. Outro ponto a se considerar é que atualmente o processamento de polímeros em equipamentos de compostagem é um fato consolidado na indústria de transformação de polímeros, permitindo a obtenção de nanocompósitos poliméricos com os equipamentos disponíveis atualmente no mercado.

2.4 Nanocompósitos de argilas organofílicas e borracha

2.4.1 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas são o principal tipo de propriedade reportada em artigos científicos a respeito de propriedades de nanocompósitos. Devido à sua facilidade de mensuração, o baixo custo dos métodos empregados e também a proximidade destes métodos com as atuais estruturas disponíveis ao transformador de compósitos de

borracha são fatos que colocam tais propriedades como as mais medidas nesse tipo de publicação.

Dentre as propriedades mais medidas podemos citar a tensão e alongamento de ruptura, módulo de elasticidade a 300% de alongamento, dureza e força de rasgamento. Em paralelo, a relação dessas propriedades com propriedades reológicas e de cura são importantes, pois servem, em conjunto, a explicar diversos comportamentos dos nanocompósitos elastoméricos.

As propriedades de tração, alongamento, módulo de elasticidade e dureza são baseadas em modelos e relações matemáticas simples e extremamente difundidas. Dessa forma, não entraremos em maiores detalhes a respeito de tais relações matemáticas.

No que diz respeito às propriedades de tração e alongamento a melhoria destas ocorre sempre que ocorre a formação de nanocompósitos de elastômeros e argilas organofílicas. O aumento dos valores de tensão e alongamento em ruptura e módulo de elasticidade em 300% de alongamento ocorre nos mais diversos estudos realizados, independentemente do tipo de elastômero ou argilomineral utilizado ^{11-15, 18-21, 24, 26, 28-31}.

Fatores que explicam o comportamento de melhoria em tais propriedades é a formação de uma estrutura na qual a grande razão de aspecto das argilas organofílicas produz uma maior interação interfacial entre polímero e argilomineral.

Quando nanocompósitos se formam, independentemente se estes sejam em estrutura intercalada ou esfoliada, existe um melhor aproveitamento da grande razão de aspecto que tais materiais podem proporcionar aos compósitos poliméricos.

Acompanhado ao aumento da tensão de ruptura e do módulo à 300% de alongamento, ao contrário do que se possa estimar, ocorre também um incremento aos valores de alongamento dos nanocompósitos poliméricos com argilas organofílicas.

Um efeito que explica esse comportamento diferenciado é a orientação que ocorre às lamelas intercaladas/esfoliadas no momento de aplicação de tensão sobre o nanocompósito. No momento de aplicação de tensão as lamelas apresentam a tendência de se orientar longitudinalmente à direção da tensão aplicada ao compósito, podendo deslizar umas sobre as outras no momento da aplicação da tensão ³¹.

Acredita-se também que o aumento do alongamento, concomitantemente ao aumento das tensões de ruptura e módulo a 300% de alongamento, relaciona-se à formação na fase elastomérica (matriz) de uma estrutura com maior densidade de ligações cruzadas em torno das partículas de argilas organofílicas e de uma densidade de ligações cruzadas menor no restante da estrutura matriz. Essa diferença proporcionaria uma melhor ancoragem da matriz sobre a fase reforçante, não resultando em uma ruptura prematura do compósito o que acarreta maior tensão e alongamento em ruptura ^{21, 28}.

Acompanhando o aumento de tensões e alongamento, ocorre também um aumento dos valores de dureza Shore A e também da força de rasgamento. Tais propriedades são importantíssimas sob o ponto de vista de projeto de compósitos elastoméricos e servem como grandes orientativos para os transformadores de borracha, principalmente em aplicações onde a resistência a abrasão e desgaste são importantes.

A tabela 2 demonstra um comparativo de diversas propriedades mecânicas de um nanocompósito de SBR 1502 com rectorita tratada organofilicamente e obtido via solução com compósitos de negro de fumo e carbonato de cálcio na mesma proporção de carregamento (20 pcr).

Propriedade	Rectorita	Negro de fumo	CaCO ₃
Módulo a 300% (MPa)	8,6	5,6	2,2
Tensão de ruptura (MPa)	12,7	10,1	2,4
Alongamento (%)	456	420	336
Rasgamento (N/m)	51,6	25,9	18,4

Tabela 2: Propriedades mecânicas de compósitos de borracha (adaptado)¹⁵

2.4.2 Propriedades de Cura

As propriedades de cura são, atualmente, as propriedades mais importantes, sob o ponto de vista de processamento, para o transformador de elastômeros. Através delas torna-se possível predizer características relevantes de processamento dos compostos de borracha. Além disso, permite, de maneira indireta, delinear algumas propriedades mecânicas e reológicas dos compósitos de elastômeros.

Tais propriedades são geralmente medidas em equipamentos denominados reômetros oscilatórios. Este termo é tecnicamente inadequado para tal equipamento, pois o mesmo é incapaz de medir, por exemplo, viscosidade do compósito a ser analisado. Porém, esta terminologia é atualmente a mais utilizada no mercado de borracha e, portanto, utilizaremos a mesma terminologia. Tal equipamento é capaz de medir o torque resultante de uma deformação oscilatória aplicada ao compósito de borracha por unidade de tempo a uma dada temperatura. Uma curva típica resultante de uma análise em um reômetro oscilatório pode ser vista na figura 7.



Figura 7: Curva típica obtida de reômetro oscilatório para borracha

Em um estado inicial, não curado, o torque resultante da deformação aplicada ao compósito de borracha é muito baixo, quase nulo. Esse torque aumenta a medida em que a cura do elastômero vai acontecendo. Com a formação de ligações cruzadas o torque transmitido pelo compósito aumenta, até um ponto máximo.

Esses pontos mínimo e máximo são denominados ML e MH, respectivamente. A diferença entre os mesmos, denominada ΔT , apresenta forte relação com módulo de armazenamento (G') e com o grau de cura de compósitos de borracha ²⁰. Mais adiante, veremos que o incremento nos valores de G' é um forte indício de formação de nanocompósitos.

Além dessas grandezas, é possível medir outros dois dados importantes: ts2 e t90. O primeiro (ts2) é denominado comumente como "scorch time" ou, adequadamente em uma tradução não literal, "tempo inicial de cura". O mesmo é encontrado medindo-se o tempo necessário para que se alcance 2% do torque máximo obtido no ensaio do

reômetro oscilatório. Tal dado é importantíssimo, pois, na prática, é ele que determina quanto tempo o compósito de borracha pode ficar exposto à temperatura de processamento sem que se inicie sua cura. Outra grandeza medida é o "t90", ou "tempo total de cura". Teoricamente ele representa o tempo que leva o compósito para atingir 90% do torque máximo no teste em reômetro oscilatório. Na prática, ele representa o tempo ótimo de cura para qualquer compósito de borracha.

Um fenômeno que deve ser levado em consideração antes da avaliação das propriedades mecânicas é o efeito de reversão de cura. Em tempos excessivos de cura, ou seja, com tempos totais de cura acima do valor encontrado de t90, poderá ocorrer uma reversão de cura, que é o termo atualmente mais utilizado pelo transformador de elastômeros. Essa reversão significa nada mais que uma quebra das macromoléculas elastoméricas devido aos efeitos da temperatura até limites que possa provocar uma depreciação das propriedades mecânicas. Ou seja, a reversão caracterizada pela queda do valor do torque medido significa uma degradação do compósito como um todo.

A presença de cargas minerais nos compósitos de borracha modifica os valores de ΔT e também os valores de ts2 e t90. Geralmente os valores de ΔT sofrem um acréscimo e os valores de ts2 e t90 sofrem decréscimos.

Se levarmos em consideração a adição de argilominerais não tratados estes provocam diminuição discreta nos valores de ts2 e t90²⁴. Em situação similar, porém utilizando argilominerais tratados em compósitos de borracha, a diminuição destes tempos é muito sensível ^{20, 24, 29}.

Estes dados se explicam, no caso dos argilominerais não tratados pelo fato que estes tornam o meio no qual se encontram mais básico, facilitando a cura do elastômero. Já

no caso dos argilominerais tratados, a presença do tratamento orgânico que tem em sua composição compostos à base de aminas, que também tornam o meio mais básico, acelerando fortemente a cura do compósito de borracha, diminuindo ts2 e t90 ^{20, 24}. Nota-se que, na figura 2, a maioria das substâncias que se prestam à aceleração de compósitos de borracha apresentam em sua estrutura química grupos funcionais amínicos.

Além disso, a presença dos tratamentos organofílicos nos argilominerais e a potencial aceleração do processo de cura provocada pela presença desses tipos de substâncias com radicais amínicos acarreta em aumento dos valores de ΔT nos compósitos com argilas organofílicas. Isto pode significar um maior grau de cura do elastômero envolvido considerando que compósito como um todo ficou mais acelerado sob o ponto de vista de cura. Tal grau de cura pode ser verificado, paralelamente, com medidas de propriedades físicas como inchamento em solventes, por exemplo.

Assim sendo, os compósitos formados por elastômeros e argilas organofílicas com o intuito de se obter nancocompósitos dos mesmos podem sofrer um aumento de ΔT e uma diminuição dos tempos de cura. Tais comportamentos podem ser justificados, primeiramente, pela formação de nanocompósitos propriamente ditos (em especial pelo aumento de ΔT , associado ao aumento de G') ou então pelo efeito de aceleração causado pelos tratamentos organofílicos dos argilominerais envolvidos.

2.4.3 Propriedades em Solução

Nas diversas aplicações dos materiais poliméricos o comportamento em solução dos mesmos é decisivo. Na indústria de recobrimentos (vernizes, tintas, etc) o domínio do comportamento polimérico em solução é primordial para a estabilização de soluções ³⁴.

Em outros âmbitos, o comportamento dos mesmos polímeros em solução permite a avaliação de dados morfológicos do material polimérico, como massa molecular média, sua distribuição e grau de ramificações. O conhecimento desses dados permite melhor interpretar o comportamento dos polímeros durante o processamento além de permitir melhor estudo de seu perfil de propriedades.

Especificamente para elastômeros a aplicação desses conceitos permite direcionar melhor a aplicação de diversos materiais. Ao recordar que diversas aplicações dos elastômeros são feitas em exposição a diversos tipos de substâncias orgânicas de baixo peso molecular (potenciais solventes) como retentores, gaxetas, mangueiras e etc., a avaliação das propriedades dos elastômeros nessas situações é de suma importância.

A solubilização de um polímero é um processo que acontece, de forma geral, em dois estágios ^{34, 35}. O primeiro deles se caracteriza pela formação de um "gel inchado", no qual o solvente se difunde pela estrutura polimérica causando o inchamento da mesma, mas sem dissolvê-la. O segundo estágio ocorre após o primeiro, onde a estrutura inchada de desfaz formando-se uma solução não-ideal de polímero e solvente.

A formação de cada um desses estágios está intimamente relacionada a diversos fatores pertinentes às propriedades físicas e morfológicas dos materiais poliméricos, além de seu grau de interação com o solvente em questão.

Como características físicas e morfológicas que influenciam nesses dados podemos citar o grau de cristalinidade, a densidade de ligações cruzadas, o número e comprimento das ramificações da cadeia principal do polímero, o grau de afinidade entre polímero e solvente (que pode ser medido através de seus parâmetros de solubilidade) e a presença de cargas minerais são alguns conceitos que devem ser considerados neste âmbito.

A solubilização de um polímero (considerando um polímero amorfo, com o intuito de se anular o efeito da cristalinidade) é um fenômeno termodinâmico que, logicamente, depende de uma energia livre de mistura ou solubilização negativa.

Desde que essa condição de energia livre negativa exista, a facilidade com a qual um polímero sofre um inchamento ou até uma solubilização depende da temperatura do meio e fatores já citados anteriormente. No que diz respeito a elastômeros amorfos, como NR e SBR, a solubilização dependerá da facilidade com a qual o solvente se difundirá pela estrutura polimérica.

Considerando que dois compósitos de borracha qualquer, com mesmas fórmulas e mesmo grau de ligações cruzadas, o compósito que tiver as suas cargas minerais dispersas de forma mais eficiente em sua estrutura sofrerá um menor inchamento.

Em nanocompósitos de elastômeros e argilas organofílicas a difusão de solventes pela estrutura poliméricas é fortemente influenciada pelo grau de intercalação e esfoliação que, quanto maior esse grau, mais limitada será essa difusão do solvente.

A determinação do grau de ligações cruzadas através do inchamento em solvente é um método muito eficiente, porém limitado, pois somente pode ser utilizado para NR em situações nas quais o polímero não se encontra carregado. Dessa forma, quanto maior o grau de ligações cruzadas, menor será a difusão do solvente pela estrutura proporcionando um menor inchamento. Atualmente a indústria de pneus utiliza essa medida de grau de ligações cruzadas para os mais diversos tipos de elastômeros empregados, porém trata-se de medidas comparativas, pois o modelo proposto se adegua somente a NR não carregada ^{20, 24, 36}.

Uma maneira mais simples de mensuração da facilidade com a qual um solvente se difunde na estrutura do nanocompósito é a medida de inchamento em solvente. Como dito anteriormente, a solubilização de um polímero, em especial um elastômero, é um processo que tende a atingir um estado de equilíbrio. Quando o polímero é imerso em um solvente qualquer, este absorverá o solvente até um estado no qual seu volume não sofrerá mais variação, devido a presença de ligações cruzadas ou então a existência de cargas que impeçam a difusão do solvente no meio polimérico.

No caso de nanocompósitos com matriz elastomérica constata-se um aumento significativo no grau de ligações cruzadas através das medidas de inchamento em solvente ^{20, 24}. Tais dados foram também confirmados por medidas de Δ H de cura nos compósitos em questão, sendo que o material com maior grau de ligações cruzadas apresentou um maior Δ H.

A simples medida de porcentagem de inchamento em solvente, que é um conceito bem mais simples que a medida de grau de ligações cruzadas também pode ser utilizado para medir a facilidade com a qual um solvente se difunde em uma estrutura polimérica. Quanto maior o inchamento, infere-se que menor seria o grau de ligações cruzadas ou que a difusão no meio em questão estaria mais restringida devido á formação de nanocompósitos, sejam eles intercalados ou esfoliados.

Seguindo a mesma tendência, observa-se também um menor inchamento em solvente de nanocompósitos de elastômero e argila ^{26, 29}. Tais fatos também são explicados devido a formação de estruturas mais reticuladas e também à dificuldade de difusão produzida pelas lamelas de argila intercaladas/esfoliadas.

2.4.4 Propriedades Reológicas

A caracterização das propriedades reológicas de polímeros e seus compostos são fundamentais no estudo das propriedades viscoelásticas destes materiais. O estudo das propriedades viscoelásticas em regime linear, ou seja, em situações onde a tensão ou deformação de cisalhamento aplicadas ao material tem pequena amplitude, são de enorme importância para obtenção de informações sobre estrutura do material fundido ou em processo de cura, além de outras propriedades viscoelásticas.

As propriedades em regime linear oscilatório são sensíveis a oscilações em pesos e distribuição de pesos moleculares, em grau e comprimento de ramificações, mudanças de morfologia em compósitos e blendas poliméricas ^{32, 33}.

Tais propriedades são medidas em reômetros oscilatórios, que aplicam uma tensão ou uma deformação conhecida no material a ser analisado e avaliam a resposta, dada em tensão ou deformação. Os equipamentos mais comuns para a obtenção de tais propriedades são os reômetros de placas paralelas e cone-placa, para polímeros fundidos e o Rubber Process Analyser (RPA) para elastômeros e seus compostos. O RPA é um reômetro que, em comparação com o reômetro oscilatório utilizado para realização de ensaios oscilatórios de cura, apresenta um conjunto mecânico e eletrônico mais apurado, permitindo que o mesmo realize a mensuração de propriedades diferenciadas com relação ao reômetro de torque oscilatório tradicional. No cisalhamento em regime estacionário a relação entre tensão e deformação de cisalhamento tem como resultante o módulo complexo de cisalhamento (G*). Tal módulo é formado por duas componentes que estão demonstradas na equação 1. Em tal equação, G´ é definido como módulo de armazenamento em cisalhamento, que está associado à contribuição elástica ou energia armazenada pelo material na deformação oscilatória. Já o componente G´´ se define como módulo de perda em cisalhamento e refere-se à contribuição viscosa ou energia dissipada pelo material. Tais componentes são fundamentais para determinação das propriedades viscoelásticas dos materiais poliméricos e de seus compósitos.

Os módulos G'e G' são determinados através da ensaios reológicos oscilatórios em regime linear. Respectivamente, estes se associam em fase e fora de fase com a deformação no momento do ensaio.

Um dado importante para avaliação das propriedades viscoelásticas é a relação entre componentes viscosa e elástica, dada pela equação 2.

$$G''/G'$$
 ou $E''/E' = \tan \delta$ (2)

O dado resultante da relação entre tais componentes, tan δ , que pode ser mensurável em deformações cisalhantes (G) ou de flexão (E), tem um papel muito importante para a determinação de propriedades finais de compósitos de borracha. Além disso, a sua determinação em função da temperatura é de suma importância para obtenção de temperaturas de transição vítreas de elastômeros e seus compósitos. No item 2.4.6 essa relação entre tan δ e Tg será mais profundamente abordada. Ainda em regime oscilatório linear, é possível também a determinação da viscosidade complexa em cisalhamento, η*. Que está em função da relação entre tensão e taxa de cisalhamento obtidas no reômetro oscilatório.

Uma propriedade reológica que apresenta grande sensibilidade em nanocompósitos poliméricos em geral é o G'. Com a formação de nanocompósitos, o aumento de G' é substancial, devendo-se ao fato da formação da rede tridimensional e da enorme relação de aspecto do argilomineral organofílico em estado intercalado/exfoliado, fato que corrobora com o aumento da diferença de ML e MH já discutido anteriormente no item 2.4.2 ^{11, 20}.

Além disso, em baixas frequências de ensaio, a tendência de um nanocompósito demonstrar um comportamento de caráter mais elástico se justifica pela formação das estruturas tridimensionais, que impediriam o movimento livre das moléculas do polímero em questão, enrijecendo a estrutura do compósito como um todo ⁵. A percepção desse fenômeno é possível quando a inclinação da curva de G' em baixas freqüências diminui, além de ter seus valores aumentados com relação a um padrão definido. O aumento de G' também está relacionado com o aumento da densidade que ligações cruzadas, fator que é diretamente influenciado pela presença dos sais de tratamento organofílico presentes nos argilominerais ²⁰.

Em função da temperatura, o E', que é o módulo de armazenamento em flexão, sofre um aumento quando nanocompósitos são formados, especialmente em baixas temperaturas de ensaio ¹¹. Além disso, e ainda em função da temperatura e em regime de flexão, ocorre um decréscimo do tan δ com o possível deslocamento do mesmo para temperaturas maiores, devido ao aumento dos valores de E', deslocando a relação viscoso/elástico ¹¹.

A viscosidade em função da freqüência (ou taxa de cisalhamento) de ensaio também apresenta um comportamento de "shear thinning", ou seja, uma diminuição de seus valores com o aumento da taxa de cisalhamento e/ou freqüência, seguindo a lei das potências ^{11, 19, 20}. No entanto, ocorrem efeitos adversos no tocante a viscosidade com relação a um padrão definido quando se varia a concentração do argilomineral organofílico no nanocompósito.

Em baixas concentrações, nas quais o argilomineral intercalado/exfoliado não forma aglomerados, a adição do argilomineral tratado provoca uma queda nos valores de viscosidade ^{11, 19, 20}. No entanto, com o aumento das quantidades de argilomineral organofílico, pode ocorrer uma aglomeração das partículas ou uma formação de uma rede tridimensional muito extensa (e uma possível reaglomeração das lamelas intercaladas/esfoliadas) provocando um aumento na viscosidade do compósito com relação a um padrão sem argilomineral ¹⁹.

2.4.5 Propriedades Morfológicas

A simples mensuração das propriedades típicas dos compósitos não são conclusivas quanto a formação de um nanocompósito. A melhoria em propriedades tais como mecânicas, térmicas e reológicas (apenas para citar alguns exemplos) não permitem concluir a respeito da formação ou não de um nanocompósito.

Apenas as propriedades morfológicas do nanocompósito proporcionam uma excelente condição para a avaliação de tal questão. As demais propriedades, sem sombra de dúvida, são importantes e servem para suportar as características observadas em ensaios de determinação de características morfológicas.

54

Para a avaliação de tais propriedades os métodos de análise mais utilizados são a Difratometria de Raios X (DRX), a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Microscopia de Força Atômica (MFA). As duas primeiras técnicas citadas são as mais largamente utilizadas para caracterização de propriedades morfológicas de nanocompósitos, sendo que as duas últimas são utilizadas de forma secundária.

A DRX é certamente a técnica mais utilizada para tais caracterizações. Primeiramente pelo fato da mesma ser mais acessível em termos de custos quando comparada à MET.Adicionalmente, a DRX é uma técnica que não causa a degradação da amostra como causa a MET devido ao forte feixe de elétrons que atravessa a amostra. Esse fato é muito importante quando se leva em consideração materiais poliméricos, fato que se agrava ainda mais quando se considera elastômeros, certamente muito mais suscetíveis à degradação que qualquer outro tipo de polímero.

A lei de Bragg demonstra a relação matemática existente a respeito da difração que ocorre em raios X quando estes incidem sobre uma dada amostra. A equação 3 demonstra essa relação matemática entre o ângulo de difração do feixe de raios X e a distância interplanar existente entre dois planos de uma dada estrutura cristalina.

Onde n é a ordem de difração do feixe, λ é o comprimento de onda da fonte de radiação utilizada no ensaio, d é a distancia interplanar e θ é o ângulo de difração do feixe.

À medida que o argilomineral é intercalado, a distância interplanar é aumentada mantendo-se o alinhamento das lamelas ou, no caso da esfoliação, é aumentada até

um ponto onde haja uma ruptura por completo do padrão de alinhamento das lamelas. A técnica de DRX é capaz de medir, com precisão, o espaçamento interplanar e a partir daí, permitir avaliar se a estrutura do nanocompósito sofreu alterações durante sua preparação e/ou processamento.

Esta técnica é geralmente empregada em condições de medidas em baixo ângulo, necessárias para a mensuração das distâncias interplanares normalmente encontradas para argilominerais. Os equipamentos necessários para a realização de DRX em baixos ângulos são especialmente adaptados para tal situação. Nesta metodologia, a boa preparação da amostra e uma boa condição de alinhamento dos sistemas de equipamento são primordiais, pois uma medição mal realizada pode conduzir o pesquisador a tirar conclusões equivocadas a respeito das condições microestruturais da amostra em análise.

O aumento da distância interplanar é percebido através dos picos de difração presentes no difratograma. Quanto menores os valores de θ, maiores serão as distâncias interplanares. A figura 8 demonstra como o deslocamento de picos de difração pode ocorrer em relação ao posicionamento das lamelas. Como base, usaremos a figura 6, onde as curvas de DRX representarão respectivamente as quatro condições apresentadas na figura 6 (de "A" a "D").



Figura 8: Representação teórica em DRX da morfologia de um argilomineral em um dado nanocompósito (baseado nas estruturas apresentadas na figura 6).

A DRX é uma técnica largamente utilizada na área de geociências e, portanto, com conceitos extremamente difundidos, fato que nos permite não entrar a fundo a respeito de maiores detalhes sobre tal técnica.

A MET é conceitualmente, uma técnica muito simples, entretanto, a preparação de amostras e a devida análise torna-se difícil ao passo que a amostra geralmente não apresenta estabilidade ao ensaio devido à alta potência do feixe de elétrons.

A técnica consiste em fazer transmitir um feixe de elétrons através da amostra. Tal feixe sofre interferências quando passa pela amostra em função da presença de elementos químicos de maior ou menor densidade eletrônica. Assim, quanto maior a densidade eletrônica da amostra, o feixe ultrapassará a mesma com maior dificuldade, produzindo nas imagens colhidas regiões mais escurecidas.

Ambas técnicas são muitas vezes utilizadas em conjunto pelos pesquisadores para obtenção de conclusões sólidas sobre a formação ou não de nanocompósitos. Isto não significa que a utilização isoladamente de cada uma das técnicas impeça de concluir sobre a formação de nanocompósitos de uma forma geral.

A formação de nanocompósitos de elastômeros e argilominerais organofílicos sejam eles intercalados ou esfoliados, foi avaliada através de DRX por diversos estudos ^{11, 13-15, 17, 18, 20-22, 25, 30, 37}. Nos processos de obtenção de nanocompósitos via látex, observou-se que no momento da coagulação do elastômero que se encontrava em solução aquosa houve uma reagregação das lamelas dos argilominerais empregados ^{11, 15}. Já em nanocompósitos obtidos via solução com solventes orgânicos, não houve reagregação das lamelas ¹³.

Durante a cura de nanocompósitos com matriz elastomérica, verificou-se através de DRX que durante a cura ocorre uma leve diminuição do espaçamento basal verificado antes do mesmo processo de cura. Isto se deve ao fato de que as ligações cruzadas formadas durante a cura diminuem o volume ocupado pelas macromoléculas fazendo diminuir também o espaçamento basal ^{21, 37}.

Em algumas situações, também se verifica a ausência de picos nos difratogramas colhidos de compósitos de elastômeros e argilominerais organofílicos. A ausência de picos aliada a micrografias de MET conduz à conclusão de que a amostra em questão apresente a estrutura esfoliada ^{14, 17, 18, 22}.

Ainda em avaliações com diversos tipos de polímeros utilizados como matrizes para os nanocompósitos, verifica-se em DRX e MET que polímeros mais polares, com menores pesos moleculares e com grupos pendentes menores propiciam melhor intercalação/esfoliação do argilomineral organofílico. estado Este de maior desorganização em DRX pode ser presenciado pela formação de "ombros" no difratograma ao invés de "picos" propriamente ditos ²¹.

A utilização de MET para a caracterização de estrutura também é muito útil sob o ponto de vista morfológico. Muitos trabalhos demonstram que os nanocompósitos são obtidos

com diversos tactóides dispersos na estrutura do material. Tais tactóides geralmente apresentam dimensões menores que 100 nm, sendo que em alguns trabalhos tais tactóides se apresentam em dimensões menores que 20 a 30 nm ^{11, 13-15, 17, 21, 22}.

Apesar da técnica MET apresentar de forma bem clara como a microestrutura do nanocompósito se encontra, esta é uma técnica que não avalia a microestrutura em grandes extensões. Isto significa que, mesmo que se existam pontos do material com estruturas dos argilominerais completamente desordenados, não se anula a possibilidade de encontrar regiões onde não houve nem processos de intercalação. Dessa forma, a avaliação da estrutura em diversos pontos através da DRX permite, aliado a MET, obter um bom panorama sobre a condição geral de microestrutura de um nanocompósito polimérico.

2.4.6 Propriedades Térmicas

O comportamento das propriedades de um polímero com relação à temperatura está em função de diversas características relacionadas à composição do material em questão e seu processamento. Em um nanocompósito polimérico com argilas organofílicas, tais propriedades variam substancialmente em função das nanoestruturas formadas e das metodologias empregadas para processamento do compósito em questão.

As metodologias empregadas para mensuração das propriedades são conceitualmente simples e freqüentemente proporcionam a exploração das propriedades térmicas de um nanocompósito em diversos âmbitos. A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), e a Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) são as técnicas mais empregadas para avaliação das propriedades térmicas de polímeros e seus compósitos.

59

Basicamente, uma análise de DSC permite avaliar a variação de energia envolvida em um evento físico ou químico qualquer em função da variação da temperatura, funcionando como um calorímetro de grande precisão. As análises de DMA relacionam a variação de propriedades mecânicas, sejam elas de tração, compressão e flexão, em função da variação de temperatura durante a realização do ensaio. Maiores detalhes sobre as técnicas podem ser encontrados em obras a respeito de propriedades térmicas de materiais e também a respeito de avaliação de propriedades térmicas de polímeros.

As propriedades de compósitos de borracha e argilominerais organofílicos são amplamente exploradas por tais técnicas de análise. Um exemplo disso é a avaliação da energia de cura envolvida nos compósitos de borracha e argilas organofílicas via DSC (ΔH de cura).

Observa-se que os compósitos de argilas organofílicas apresentam energias de cura maiores quando comparados aos compósitos de borracha sem argilominerais e também a compósitos de argilominerais organofóbicos. Essa maior energia de cura deve-se à presença dos sais utilizados para tratamento dos argilominerais utilizados para nanocomposição ^{20, 24}.

A presença desses sais, como já dito anteriormente, acelera os mecanismos de cura do polímero envolvido, aumentando o grau de ligações cruzadas dos compósitos com argilominerais organofílicos. Esse comportamento também é percebido através da avaliação das propriedades de cura em reômetros oscilatórios para borracha, através da avaliação da variação de torque (Δ T) dos compósitos em guestão.

Além disso, tais dados de DSC corroboram com medidas de densidade de ligações cruzadas de um elastômero medidas através de propriedades em solução de um

polímero ^{20, 24}. Porém é sempre importante lembrar que tal modelo de mensuração de densidade de ligações cruzadas somente é válido para borracha natural sem adição de cargas minerais ^{35, 36}.

Juntamente com a verificação da energia de cura dos compósitos em questão, outro evento que pode ser abordado através da análise de DSC para compósitos é a temperatura de transição vítrea, ou Tg. Tal temperatura corresponde à temperatura na qual as moléculas de um polímero perdem mobilidade. Nessa temperatura, diversas propriedades dos polímeros sofrem mudanças tais como módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico, etc ³⁴.

A mudança de calor específico do material é a propriedade percebida pelo DSC no momento da Tg. Tal propriedade também está em função de diversos fatores relacionados à morfologia do polímero em questão e à presença ou não de fatores externos de influência.

Um compósito com algum elemento mineral, quando comparado o seu polímero matriz de origem, tem modificado todo seu comportamento mecânico, térmico, reológico e químico de forma geral. No caso de microcompósitos, as mudanças em propriedades térmicas são mais facilmente percebidas em temperaturas de uso final do compósito, e são mensuradas, por exemplo, através de ensaios de temperatura de distorção térmica (HDT). Porém em nanocompósitos, a extensa interação entre matriz e reforço é capaz de mudanças mais profundas no que diz respeito às propriedades térmicas. A formação de nanocompósitos de elastômeros e argilas organofílicas é capaz de modificar a Tg do elastômero matriz.

A Tg do compósito, quando comparada a Tg da matriz polimérica em questão, sofre um aumento devido às fortes interações existentes entre polímero matriz e argilas organofílicas intercaladas e/ou esfoliadas ^{22, 24, 27}.

Outra metodologia que permite a mensuração da Tg através da mudança de propriedades mecânicas é a análise via DMA. Através dessa metodologia de análise que a Tg do material em questão é temperatura correspondente ao ponto máximo de tan δ medido na amostra. Considera-se, no caso de elastômeros e seus compósitos, que o DMA é mais sensível às mudanças de propriedades dos elastômeros que o DSC, e por isso, mais adequado às medidas de Tg em elastômeros ²². Entretanto, o DMA encontra valores de Tg sensivelmente diferentes dos encontrados em DSC, sendo geralmente mais altos do que os desse último tipo de análise. Por outro lado, o DMA apresenta a mesma tendência de aumento na Tg apresentada pelo DSC quando um nanocompósito é formado.

Outros fatores que podem ser investigados através do DMA são os módulos de armazenamento e de perda em flexão (E'e E'' respectivamente). Assim como já percebido nas análises reológicas, a mudança na relação de componentes viscosa e elástica, que, como dito anteriormente, se expressa no valor de tan δ , também acontece nas análises de nanocompósitos em DMA. Nesses materiais, a componente elástica torna-se maior quanto maior for a interação entre matriz e reforço, diminuindo diretamente o valor de tan δ quando nanocompósitos são formados.

Aumento nos valores de Tg obtido através de análises em DMA e a diminuição dos valores de tan δ dos compósitos em questão são percebidos em diversos estudos realizados nos quais utilizou-se DMA para determinação de algumas propriedades térmicas de nanocompósitos ^{22, 26, 31}.

3. Materiais e Métodos

3.1 Matérias Primas

3.1.1 Elastômero e seus aditivos

Para a preparação dos compósitos de elastômeros e argilas organofílicas foram utilizadas diversas matérias primas. A utilização das mesmas é amplamente difundida na indústria de compostos de borracha, a ponto de existir diversos fabricantes para uma mesma matéria prima.

Esse fato colabora para um panorama que é caracterizado pela baixa variabilidade de propriedades dentre os materiais produzidos por fabricantes diferentes. Isso significa que o elastômero SBR1502 seja este produzido pelo fabricante A ou B, apresentará, via de regra, propriedades finais praticamente idênticas.

Na tabela 3 encontraremos as matérias primas utilizadas para a preparação dos compósitos deste trabalho. Maiores detalhes sobre as mesmas, sobre suas funções em um compósito elastomérico estão presentes no item 2.1 deste trabalho.

Argilomineral	Função		
SBR 1502	Matriz Polimérica		
Enxofre	Agente de Cura		
MBTS	Acelerador de Cura		
Óxido de Zinco	Ativador de Cura		
Ácido esteárico	Lubrificante		

Tabela 3: Elastômero e aditivos utilizados para a fabricação dos compósitos.

O elastômero SBR 1502 é, ao lado de SBR 1500 e SBR 1006, o elastômero sintético mais utilizado ao redor do mundo. A sua utilização está ficada na indústria de pneus e também em compostos para a indústria automobilística em geral. Da mesma forma, enxofre, MBTS e óxido de Zinco são os aditivos mais utilizados para compostos elastoméricos em geral principalmente por apresentarem baixo custo.

3.1.2 Argilas

Como elementos de reforço utilizados para a confecção dos compósitos para estudo de propriedades foram utilizadas algumas argilas, em estado natural ou tratadas com sais orgânicos tal qual foram recebidas.

Na tabela 4 estão relacionadas as argilas utilizadas neste trabalho, com sua respectiva origem e sua nomenclatura específica para o trabalho em questão.

Argila	Origem	Nomenclatura	
Fluid Gel	Brasil, PB	FG	
Fluid Gel Tratada	Brasil, PB	FGT	
Cloisite 20A	EUA	20A	
Cloisite 30B	EUA	30B	

Tabela 4: Argilas utilizadas e suas nomenclaturas.

A caracterização das argilas utilizadas nesse trabalho pode ser vista no capítulo 4.

3.2 Preparação dos Compósitos

A preparação dos compósitos com as matérias primas consideradas no item anterior seguiu a nomenclatura presente na tabela 5 e as formulações dos compósitos estão expressas na tabela 6:

Compósito	Nomenclatura		
Padrão	CP		
Fluid Gel (FG)	CFG		
Fluid Gel Tratada (FGT)	CFGT		
Cloisite 20A (20A)	C20A		
Cloisite 30B (30B)	C30B		

Tabela 5: Compósitos formulados e suas nomenclaturas.

Tabela 6: Formulações utilizadas para a preparação dos compósitos.

Dosagem dos componentes nos compósitos formados (pcr)						
Componente	CP	CFG	CFGT	C20A	C30B	
SBR 1502	100	100	100	100	100	
Enxofre	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	
MBTS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
Óxido de Zinco	5	5	5	5	5	
Ácido Esteárico	1	1	1	1	1	
FG		10				
FGT			10			
20A				10		
30B					10	

Antes da preparação dos compósitos, todas as amostras de argilas tal qual recebidas foram passadas através de peneira ABNT nº 325 (44 µm de abertura) com o intuito de uniformizar o tamanho máximo de partícula.

A preparação dos compósitos iniciou-se com a pesagem de todos os componentes descritos na tabela 6 em balança digital semi-analítica da marca MARTE modelo AC1000. A pesagem dos componentes foi suficiente para a preparação de 1,2 kg de compósito pronto para processamento.

A mistura e homogeneização dos componentes foi realizada em calandra de dois rolos, marca LUXOR, com rolos de 9 polegadas de diâmetro e sem aquecimento. Para cada compósito, inicialmente foram misturados todos os componentes, exceto o enxofre e argila por cinco minutos, na seqüência, foi adicionado todo o enxofre e a mistura foi trabalhada por mais cinco minutos. Após esse tempo de mistura do enxofre, o argilomineral foi misturado por um tempo de mais 20 minutos. Em seguida, a manta do compósito não curado obtida foi resfriada em bancada até atingir temperatura ambiente. A temperatura máxima obtida na mistura dos componentes em calandra foi de 85°C. A ativação do sistema MBTS/Enxofre/Óxido de Zinco ocorre apenas a temperaturas de 115 a 120 °C ¹, portanto com temperatura de processamento distante da temperatura mínima de ativação do sistema de cura.

3.3 Procedimentos de Análise e Caracterização

Após a obtenção das mantas de compósito não curado foram realizadas as análises e caracterizações dos compósitos obtidos. Algumas das análises realizadas já utilizam como ponto de partida os compósitos não curados, a citar como exemplo as análises de reometria de torque e de comportamento reológico em RPA. Em outras análises, a citar como exemplo análises de comportamento mecânico, foram preparados corpos de prova curados.

Para análises que utilizam corpos de prova curados, foi adotado como um número mínimo de sete corpos de prova para a composição de um resultado final. Já para ensaios que utilizaram a manta de compósito curado como ponto de partida, três repetições de cada análise foram realizadas para melhor observação de tendências nos resultados obtidos.

3.3.1 Preparação dos corpos de prova curados

As mantas de compósito não curado foram cortadas e prensadas a 160 °C em prensa hidráulica de marca CRESPI, com força máxima de fechamento de 50ton e pressão de moldagem de 10kgf/cm². O tempo de cura das mantas em prensagem foi estabelecido através de ensaios prévios de reometria de torque, com a obtenção para cada compósito do valor de t90, que foi o valor adotado como tempo máximo de prensagem. Os valores de t90 serão demonstrados no item 4 deste trabalho.

Após o resfriamento das mantas curadas, os corpos de prova foram cortados em moldes específicos de cada ensaio a ser realizado, de acordo com a norma ASTM-D-3182, sendo que o sentido de alongamento dos corpos de prova cortados estava em paralelo ao sentido longitudinal de extração da manta da calandra de dois rolos.

Antes da realização dos ensaios com os corpos de prova, os mesmos foram condicionados de acordo com a norma ASTM-D-618.

3.3.2 Caracterização dos argilominerais utilizados

A caracterização das amostras de argilominerais, tais quais como foram recebidas, foi feita através das seguintes técnicas:

Difração de raios X (DRX): As análises foram realizadas em um difratômetro de raios X, marca RIGAKU, modelo R2000, no Departamento de Física da Universidade de São Paulo, utilizando-se uma radiação de CuKα, com comprimento de onda de 0,15604 nm, potência de 40kV e 20mA, com passo de leitura de 0,04° e intervalos de 3s, com amostra em pó em suporte rotativo girando a 30rpm e com faixa de medição de 2 a 10° (20);

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): O microscópio eletrônico de varredura marca PHILIPS, modelo XL30 do laboratório de microscopia eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo foi utilizado para tal análise, o recobrimento das amostras com ouro foi realizado no equipamento de marca BALZERS, modelo SCD 050, as amostras foram submetidas à análise no microscópio eletrônico em referência utilizando-se potências de 20kV, com distância da base e largura do feixe de elétrons variáveis de acordo com a melhor situação para obtenção das imagens;
- Análise Termogravimétrica (TGA): O equipamento de marca METTLER, modelo TGA/DTA 851, da empresa CROMEX S.A. foi utilizado para tal metodologia de análise, que foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10K/min de 25 a 1000°C em atmosfera de oxigênio com fluxo de 50ml/min em cadinho de alumina.
- Análise Térmica Diferencial (DTA): O equipamento de marca METTLER, modelo TGA/DTA 851, da empresa CROMEX S.A. foi utilizado para tal metodologia de análise, que foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10K/min de 25 a 1000°C em atmosfera de oxigênio com fluxo de 50ml/min em cadinho de alumina.

3.3.3 Caracterização dos compósitos obtidos

A caracterização das amostras de compósitos obtidos foi realizada através das seguintes técnicas:

- Difração de raios X (DRX): As análises foram realizadas em um difratômetro de raios X, marca RIGAKU, modelo R2000, no Departamento de Física da Universidade de São Paulo, utilizando-se uma radiação de CuKα, com comprimento de onda de 0,15604 nm, potência de 40kV e 20mA, com passo de leitura de 0,04° e intervalos de 3s, com amostra do compósito de borracha em suporte rotativo girando a 30rpm e com faixa de medição de 2 a 10° (2θ);
- Reometria de torque em reômetro oscilatório Monsanto: Tal análise foi realizada em reômetro oscilatório de marca MONSANTO, modelo MDR1000, a 160°C em ambas placas, com freqüência de oscilação de 1,67 Hz e deformação de 7%, de acordo com a norma ASTM-D-5289;
- Reometria em regime linear em RPA: O equipamento de marca ALPHA Technologies, modelo RPA2000, do laboratório de desenvolvimento de compostos da empresa PIRELLI S.A. foi utilizado par tal ensaio, realizado a 160°C, com faixa de frequência de oscilação de 0,02 a 30 Hz, com deformação de 7%;
- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC): O equipamento de marca TA Instruments, modelo 2920 MDSC, da empresa PIRELLI S.A. foi utilizado para tal metodologia de análise, que foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10K/min de 25 a 160°C, em seguida uma isoterma em 160°C por 15 min e resfriamento à temperatura ambiente livre, em atmosfera de oxigênio com fluxo de 50ml/min em cadinho de alumínio.
- Análise Dinâmico-Mecânica (DMA): O equipamento de marca TA Instruments, modelo DMA Q800, da empresa PIRELLI S.A. foi utilizado para tal metodologia

de análise, que foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10K/min de -120 a 80°C em atmosfera ar em um dispositivo de flexão com três pontos de apoio.

- Resistência à tração em ruptura e módulo de elasticidade à 300% de alongamento, alongamento em ruptura, e rasgamento: As análises foram realizadas no laboratório de desenvolvimento da empresa ZANAFLEX Ltda, em um equipamento universal de ensaios, de marca EMIC, modelo DL500 MF seguindo, para o ensaio de rasgamento a norma ASTM-D-624 e para os demais ensaios a norma ASTM-D-412;
- Dureza: O ensaio foi realizado também no laboratório de desenvolvimento da empresa ZANAFLEX Ltda, em durômetro da marca ZWICK, para medidas em escala Shore A de acordo com a norma ASTM-D-2240.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão demonstrados os resultados de todas as análises realizadas tanto nas matérias primas quanto nos compósitos de elastômero e argilominerais obtidos através das técnicas descritas no capítulo anterior.

Além disso, a discussão dos resultados demonstrados estará inserida no contexto de cada tipo de propriedade demonstrada no capítulo 2. Quando necessário, procuraremos relacionar resultados de análises diversas durante a discussão, para melhor entendimento dos resultados demonstrados.

4.1 Caracterização dos argilominerais

Realizaram-se diversas análises nos argilominerais utilizados neste trabalho para que se obtivesse informações básicas a respeito dos mesmos, informações que certamente auxiliarão a interpretação dos dados encontrados. Análise Térmica Diferencial (DTA), TGA e DRX foram as técnicas utilizadas para caracterização das argilas aqui relacionadas.

O DRX foi utilizado para avaliação das distâncias interplanares antes da fabricação dos compósitos. Na figura 9 podem ser visualizados os difratogramas das argilas em questão.



Figura 9: Difratogramas de Raios X das argilas utilizadas para a fabricação dos compósitos (argilas em pó, antes do estágio de compostagem)

Dentre as argilas utilizadas a Cloisite 20A foi a argila que apresentou a maior distância interplanar inicial apresentando o valor de 2,36 nm, valor próximo ao valor inicial de 2,42 nm apresentado pelo fabricante do material na ficha técnica do produto. A mesma tendência acontece com a Cloisite 30B, onde a distância interplanar encontrada de 1,82 nm muito se aproxima da distância interplanar indicada pelo fabricante de 1,85 nm. A argila Fluid Gel natural, isto é, sem tratamento, apresentou uma distância interplanar de 1,21 nm, enquanto que a Fluid Gel Tratada apresentou distância interplanar de 2,07 nm, demonstrando que durante o processo de tratamento com sais orgânicos a argila em questão realmente sofreu intercalação.

Ainda sobre a caracterização das argilas utilizadas para o estudo em questão, as análises térmicas apresentaram diversos fatos a serem destacados. Em TGA, as argilas apresentaram valores de perda de massa em atmosfera de oxigênio diferentes mesmo
entre as argilas tratadas. Tais valores estão relacionados à perda de umidade da amostra, à perda de massa referente à degradação do sal orgânico do tratamento e também à deshidroxilação das lamelas de argila em questão.

A argila FG apresentou uma forte perda de massa referente à umidade, em torno de 8,7%, enquanto que as demais amostras apresentaram perda máxima de massa relativa à umidade da amostra em torno de 2,4%. O tratamento com sais orgânicos é o principal fator de influência sobre essa menor absorção de umidade das argilas tratadas com sais orgânicos, conferindo à amostra em questão caráter hidrofóbico.

Outro fato importante a ser citado é a pedra total de massa das argilas à 1000°C em atmosfera de oxigênio. Em tal condição, tanto a perda de umidade, degradação do sal orgânico e deshidroxilação acontecem. Dessa forma, a perda de massa nessa condição é uma somatória desses três eventos listados. Nas fichas técnicas de 20A e 30B, é descrito um dado de perda ao fogo de tais materiais, sendo que os valores divulgados se equivalem à perda total de massa apresentada por tais argilas em TGA à 1000°C. As curvas de perda de massa das argilas FG, FGT, 20A e 30B podem ser vistas respectivamente nas figuras 10, 11, 12 e 13.







Figura 11: TGA da argila FGT em atmosfera de oxigênio.



Figura 12: TGA da argila 20A em atmosfera de oxigênio.



Figura 13:: TGA da argila 30B em atmosfera de oxigênio.

Ainda a respeito da perda de massa das argilas utilizadas, dentre as argilas tratadas a 20A foi a que apresentou a maior perda de massa, em torno de 39,5%, indo ao encontro da informação de sua ficha técnica que divulga um valor nominal de 38%. O mesmo acontece com a argila 30B, que apresentou uma perda de massa de aproximadamente 32%, valor próximo ao valor de sua ficha técnica que é de 30%. A argila FGT apresentou um valor de 33,3%, considerado bem próximo ao valor de perda total de massa da argila 30B. Esses dados permitem inferir que tanto FGT quanto 30B têm um teor de tratamento organofílico parelho, ao passo que 20A têm um teor de tratamento maior que tais argilominerais.

Considerando as análises de DTA é possível verificar algumas propriedades pertinentes aos argilominerais analisados. Além da perda de água e da decomposição do sal orgânico dos argilominerais, é possível perceber a desidroxilação que ocorre com os argilominerais. A perda de hidroxilas ocorre entre 400 e 700°C nas esmectitas³.

As análises de DTA corroboram com as análises em TGA, demonstrando eventos similares. As argilas 20A e a 30B demonstram realmente ser argilominerais de mesma origem, pois tanto a perda em massa da desidroxilação quanto a reação endotérmica característica desses minerais podem ser vistas nas análises de DTA e TGA. A temperatura de desidroxilação dessas duas argilas em TGA é praticamente idêntica, fato que reforça a mesma origem dos dois materiais. De forma mais evidente, a desidroxilação pode ser vista em DTA em amostras não tratadas organofilicamente, em temperaturas de aproximadamente 480 e 620°C, pois a decomposição dos sais organofílicos afeta a escala de variação de temperatura nas análises de DTA em questão, dificultando a identificação de picos de desidroxilação.

A diferença nos tipos de sais utilizados para tratamento dos argilominerais também é perceptível nos ensaios térmicos realizados. Devido às diferenças estruturais dos mesmos, o ponto de decomposição e a forma do pico exotérmico em DTA revelam que são sais diferentes. Essa diferença é bem evidente quando se compara os resultados de análises de TGA e DTA da argila 30B com as demais argilas tratadas. Nesta argila, percebe-se através da curva de primeira derivada da análise de TGA, que ocorrem praticamente dois eventos de decomposição distintos do sal orgânico de tratamento organofílico. Os resultados de DTA das argilas FG, FGT, 20A e 30B podem ser vistos respectivamente nas figuras 14, 15, 16 e 17. Os picos exotérmicos estão em posição ascendente no gráfico.



Figura 14: DTA da argila FG em atmosfera de oxigênio.



Figura 15: DTA da argila FGT em atmosfera de oxigênio.



Figura 16: DTA da argila 20A em atmosfera de oxigênio.



Figura 17: DTA da argila 30B em atmosfera de oxigênio.

Outra caracterização importante realizada nos argilominerais estudados foi através de MEV. Seus resultados demonstraram que as argilas 20A e 30B apresentam uma granulometria muito menor que as argilas FG e FGT. Apesar de todas as amostras que foram utilizadas para caracterização e preparação dos compósitos terem sido passadas por telas ABNT nº 325, é evidente que as argilas FG e FGT possuem uma granulometria maior que as duas outras argilas estudadas.

Além disso, as argilas 20A e 30B demonstraram estruturas lamelares com um grau de desaglomeração maior. Lacunas existentes entre as lamelas são facilmente perceptíveis nesses dois materiais, fato que não é observado nas argilas FG e FGT. As micrografias com aumentos de 500 e 12000 vezes das argilas FG, FGT, 20A e 30B estão respectivamente nas figuras 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 e 25.



Figura 18: Micrografia da argila FG em aumento de 500x.



Figura 19: Micrografia da argila FG em aumento de 12000X.



Figura 20: Micrografia da argila FGT em aumento de 500x.



Figura 21: Micrografia da argila FGT em aumento de 12000X.



Figura 22: Micrografia da argila 20A em aumento de 500x.



Figura 23: Micrografia da argila 20A em aumento de 12000X.



Figura 24: Micrografia da argila 30B em aumento de 500x.



Figura 25: Micrografia da argila 30B em aumento de 12000X.

4.2 Caracterização dos nanocompósitos

4.2.1 Propriedades Morfológicas

A caracterização morfológica dos compósitos estudados foi realizada através de análises de difração de raios X utilizando-se dos métodos descritos no capítulo anterior. Além da análise dos compósitos com argilominerais organofílicos, a análise do compósito padrão, isto é, sem argilomineral, também foi realizada.

Nas figuras 26, 27, 28 e 29 podem ser vistos os difratogramas de raios X dos compósitos CFG. CFGT, C20A e C30B respectivamente. Em tais figuras sempre estarão presentes, por motivos comparativos, os difratogramas originais das argilas (já apresentados no item anterior desse mesmo capítulo) e também do compósito padrão.



Figura 26: Difratogramas de Raios X dos compósitos FG e Padrão e da argila FG.



Figura 27: Difratogramas de Raios X dos compósitos FGT e Padrão e da argila FGT.



Figura 28: Difratogramas de Raios X dos compósitos 20A e Padrão e da argila 20A.



Figura 29: Difratogramas de Raios X dos compósitos 30B e Padrão e da argila 30B.

Iniciando a análise dos difratogramas apresentados, na figura 26 o compósito formado com a argila FG apresentou um pico de difração em um ângulo ligeiramente menor que a argila FG em seu estado natural. Por outro lado, o pico CFG é um pico muito semelhante no que diz respeito ao ângulo de refração do pico CP.

Mesmo que tenha havido uma diferença entre os picos de CFG e FG, o difatograma de CFG representa mais significativamente o compósito padrão do que a argila Fluid Gel em seu estado natural. Assim, pela proximidade de picos entre FG e CP, não é possível diferenciar em CFG os outros difratogramas de forma distinta. A semelhança de posição entre os picos de CP e CFG permite inferir que não houve intercalação nem exfoliação da argila em questão durante o processo de compostagem.

Os difratogramas da figura 27 mostram uma situação diferente quando comparada à figura 25. Os picos de FGT e CP ocupam posições bem distintas nos difratogramas,

não permitindo, portanto, que os mesmos se confundissem no difratograma do compósito, assim como aconteceu no caso descrito anteriormente.

O difratograma de CFGT apresenta um pico entre 6 e 7°, que representa o pico de CP. Também apresenta um pico entre 4 e 4,5°, que está praticamente na mesma posição que o pico de FGT. Além disso, outro pequeno pico, em torno de 8,5° em CFGT parece estar ligado a uma difração de segunda ordem de FGT em estado compostado.

O mesmo posicionamento de FGT e CFGT entre os ângulos de 4 a 4,5° permite inferir que neste caso também não houve intercalação nem esfoliação do argilomineral em questão.

Um panorama completamente diferente pode ser visto nos difratogramas da figura 28, onde 20A, C20A e CP podem ser vistos de forma conjunta. O difratograma de 20A contém dois picos, um no ângulo de 3,74° e outro em 7,46°. O primeiro certamente representando um pico de difração de primeira ordem e o segundo um pico de difração de segunda ordem. Assim como pode ser visto na figura 27, os difratogramas de CP e 20A também não se assemelham, facilitando a interpretação dos resultados.

O difratograma C20A apresenta também um pico de difração semelhante ao pico de CP na região de 6,5 a 7º. Porém, o fato mais interessante está descrito na região de baixo ângulo do difratograma C20A.

No ângulo de 2,16° e 4,48°, dois picos muito evidentes podem ser vistos no difratograma. Esses picos, principalmente o pico localizado a 4,48° não tem nenhuma relação com o difratograma de CP.

No difratograma de 20A os picos de primeira e segunda difração ficaram bem evidentes, mas não apenas no difratograma de 20A, mas também no difratograma de

87

C20A. Os picos em 2,16° e 4,48° representam exatamente as difrações de primeira e segunda ordem no estado compostado.

Evidencia-se dessa maneira que houve um deslocamento, por exemplo, do pico de difração de primeira ordem do ângulo de 3,74° para 2,16° que, traduzido em distância interplanar, representa um aumento na distância interplanar de 2,36nm para 4,01 nm. Com esse aumento de distância interplanar é possível afirmar que houve intercalação de macromoléculas do polímero na estrutura do argilomineral no compósito C20A.

Com relação ao compósito C30B uma condição diferente foi encontrada considerando o compósito C20A. Como pode ser visto na figura 29, os difratogramas de CP e 30B apresentam picos bem distintos, fato que facilita a interpretação dos difratogramas. No entanto, o difratograma do compósito C30B representa, de forma muito semelhante, os dois difratogramas utilizados como base para uma análise comparativa.

Não houve modificação marcante na posição do pico de difração entre C30B e 30B. O pequeno deslocamento para maiores ângulos permite dizer que houve um pequeno movimento de distanciamento entre as lamelas da argila 30B e permite inferir que o cisalhamento de processo pode ter influenciado neste deslocamento das lamelas.

4.2.2 Propriedades Mecânicas

Diversas propriedades mecânicas foram analisadas com o intuito de verificar a contribuição dada pelos argilominerais a cada compósito estudado. Serão demonstrados a seguir resultados de Tensão de Ruptura, Alongamento em Ruptura, Módulo de Elasticidade em 300% de Alongamento, Força de Rasgamento e Dureza Shore A, respectivamente nas figuras 30, 31, 32, 33 e 34.

88

Nos gráficos a seguir os pontos indicam a média das medidas encontradas e as barras representam o desvio padrão da média da propriedade de cada compósito estudado.



Figura 30: Tensão de ruptura dos compósitos estudados.



Figura 31: Alongamento em ruptura dos compósitos estudados.



Figura 32: Módulo de elasticidade em 300% de alongamento dos compósitos estudados.



Figura 33: Força de rasgamento dos compósitos estudados.



Figura 34: Dureza Shore A dos compósitos estudados.

Nos gráficos acima foram demonstrados os resultados dos ensaios mecânicos realizados nos compósitos estudados neste trabalho.

Um comportamento que se apresenta de forma comum nas propriedades estudadas é em relação ao comportamento dos compósitos nos quais se utilizou argilominerais tratados. Exceto pelo alongamento em ruptura, CFGT, C20A e C30B apresentaram desempenho em propriedades mecânicas melhor do que em comparação aos outros compósitos estudados.

A presença dos sais de tratamento contribuiu para esse comportamento dos compósitos. No entanto, existem algumas considerações a serem feitas sobre os resultados que vão além da presença ou não dos sais utilizados para o tratamento dos argilominerais nos compósitos CFGT, C20A e C30B.

Considerando a tensão de ruptura dos compósitos, o desempenho do compósito C20A é fato de realmente se destacar. A média obtida pela propriedade com baixo desvio padrão é um resultado significantemente melhor quando se compara com os outros compósitos com tratamento organofílico.

Comparando-se os compósitos CFG e CFGT, é possível avaliar a diferença resultante da presença do tratamento organofílico no argilomineral nos compósitos formados. Os valores de tensão de ruptura de CFGT são praticamente 100% maiores quando comparados com CFG.

Uma tendência muito parecida à observada em tensão de ruptura também foi observada nas medidas de módulo de elasticidade em 300% de alongamento. As argilas com tratamento organofílico demonstraram um módulo pronunciadamente maior quando comparadas aos compósitos CP e CFG.

O aumento do módulo de elasticidade e da tensão de ruptura aconteceu junto com o incremento do alongamento dos compósitos obtidos. Neste caso todos os compósitos tiveram a propriedade de alongamento em ruptura incrementada.

Mais uma vez o compósito C20A apresentou o melhor desempenho perante todos os compósitos estudados. Seu alongamento, comparado aos outros compósitos apresentou o maior valor, aliado ao aumento de tensão de ruptura e módulo de elasticidade.

Outro fato relevante a se destacar, foi o maior alongamento apresentado pelo compósito CFG com relação ao compósito CFGT. Apesar do compósito CFGT ter apresentado uma maior tensão de ruptura e módulo de elasticidade, esse ganho de rigidez não se refletiu em ganho de tenacidade como apresentou o compósito C20A. Pelo contrário, o ganho de rigidez que o compósito CFG não apresentou com relação ao compósito CP, devido às pequenas mudanças de tensão de ruptura e o módulo de elasticidade, refletiu-se em ganho de alongamento. Assim, entre CFG e CFGT é capaz

de se observar um fenômeno clássico de comportamento mecânico dos materiais no qual quando ocorre um aumento de rigidez ocorre uma diminuição de tenacidade (traduzido em alongamento).

O compósito C30B apresentou um comportamento parelho ao compósito C20A nos ensaios relacionados as propriedades de tração dos compósitos, porém, o ganho de propriedades desse compósito foi menor quando comparado ao compósito C20A.

Nas medidas de força de rasgamento e dureza shore, mais uma vez os compósitos tratados organofilicamente apresentaram os melhores desempenhos. Especialmente nos ensaios de força de rasgamento, o ganho de propriedade apresentado pelo compósito C20A com relação ao compósito CP é de aproximadamente 250%. Nos ensaios de dureza Shore A, o compósito CFGT apresentou o melhor resultado, com o compósito C20A apresentando um resultado bastante próximo, inclusive com interpenetração das bandas dos desvios padrões, demonstrando que realmente os resultados foram muito próximos.

4.2.3 Propriedades de Cura

A seguir serão expostas as propriedades de cura dos compósitos obtidos durante a realização desse trabalho. Tais propriedades foram medidas em reômetros oscilatórios procurando-se caracterizar propriedades como ΔT , ts2 e t90.

Na tabela 7 podem ser vistos os resultados dos ensaios realizados no reômetro oscilatório dos compósitos estudados:

Propriedade	CP	CFG	CFGT	C20A	C30B
ts2 (min)	15,85	11,75	1,67	2,14	2,39
t90 (min)	25,7	17,08	3,56	4,06	4,16
ML (N.m)	0,54	0,62	1,08	0,97	0,88
MH (N.m)	3,63	4,22	8,83	7,3	8,8
ΔΤ	3,09	3,6	7,75	6,33	7,92

Tabela 7: Propriedades de cura dos compósitos estudados.

Considerando os dados descritos na tabela 7, dando especial ênfase aos tempos de cura podemos verificar que a presença dos argilominerais sejam tratados ou não, realmente aceleram a cura do elastômero matriz. A aceleração da cura é ainda maior no caso dos argilominerais tratados, onde os tempos de cura diminuem entre cinco e dez vezes com relação ao compósito padrão.

A diminuição dos tempos de cura já era esperada, pois a presença dos argilominerais torna o meio mais propício à cura do elastômero. No caso dos argilominerais tratados, essa diminuição do tempo foi ainda mais drástica devido à presença dos sais para tratamento organofílico que, sendo à base de compostos amínicos, aceleram fortemente os mecanismos de cura do elastômero empregado.

Com relação à variação de torque dos compósitos estudados, a presença dos argilominerais também modifica sensivelmente tal propriedade. O aumento de torque está muito relacionado, como já dito anteriormente, ao aumento do G´ do compósito analisado. O grau de cura também influencia de forma importante tal propriedade, quanto maior o grau de cura, maior a variação do torque.

Os compósitos com argilominerais tratados apresentaram os maiores aumentos de torque dentre os compósitos analisados. Perante o compósito padrão, a variação de torque do compósito CFG também foi maior.

A presença dos sais de tratamento dos argilominerais contribuiu para este aumento da variação de torque. Podemos inferir que o grau de cura dos compósitos com argilominerais tratados é maior em comparação com o compósito CFG. Porém, nada pode ser dito com relação à quantidade de sais de tratamento organofílico presente nos argilominerais. O compósito com o argilomineral que tem a maior quantidade de tratamento organofílico, C20A, apresentou o menor incremento em variação de torque dos ensaios realizados. Por outro lado, considerando uma visão geral das propriedades mecânicas vistas no capítulo anterior o compósito C20A apresentou as melhores propriedades.

Esse aumento na variação do torque também é resultante da formação propriamente dita dos compósitos, que sempre com relação a uma formulação sem aditivos minerais, apresentarão maiores valores de variação de torque.

4.2.4 Propriedades em Solução

As propriedades dos compósitos estudados em solução serão demonstradas a seguir neste item. A porcentagem de inchamento em solvente, propriedade que será aqui abordada, está demonstrada na figura 35:



Figura 35: Gráfico de porcentagem de inchamento em solvente dos compósitos estudados

Assim como descrito no item 4.2.2, no gráfico acima os pontos indicam a média das medidas encontradas e as barras representam o desvio padrão da média da propriedade de cada compósito estudado.

O inchamento em solvente é uma propriedade que está relacionada à facilidade com a qual um solvente pode se difundir na estrutura do compósito formando um estado conhecido como "gel inchado". Como já citado, o aumento do grau de cura e o incremento do estado intercalado/exfoliado do argilomineral do compósito dificultam a difusão do solvente, diminuindo a porcentagem de inchamento e vice-versa.

A diferença entre os compósitos CP e CFG é pequena quando se compara com os resultados dos outros compósitos envolvidos. A presença dos argilominerais tratados diminui o inchamento em solvente. Essa diminuição do inchamento pode ter sido causada tanto por um maior grau de cura, proporcionado pela presença dos sais de tratamento, como também por estruturas intercaladas/esfoliadas que podem ter sido formadas nesses compósitos.

Assim como no item anterior, a presença de uma maior porcentagem de tratamento com sais organofílicos no compósito C20A não é decisiva para um menor inchamento do material em questão. Inclusive, dois compósitos, CFGT e C30B, com teores similares de tratamento organofílico apresentaram um comportamento diferente no ensaio de inchamento, assim como nos ensaios mecânicos realizados. Pode-se inferir então, que não só a quantidade de sais organofílicos, mas como também a sua natureza podem influir no grau de cura dos compósitos e indiretamente no grau de inchamento dos mesmos.

4.2.5 Propriedades Reológicas

A seguir serão descritas algumas propriedades reológicas que foram medidas nos compósitos obtidos neste trabalho. Como descrito anteriormente, tais propriedades foram medidas com o auxílio de um RPA em regime estacionário.

Neste item daremos foco em módulo de armazenamento em cisalhamento, G' e em viscosidade complexa, η^* , sendo que tais propriedades podem ser visualizadas nas figuras 36 e 37 respectivamente.



Figura 36: FMódulo de armazenamento em cisalhamento dos compósitos estudados.



Figura 37: Viscosidade complexa dos compósitos estudados.

Na figura 36 estão demonstrados os módulos de armazenamento dos compósitos estudados. Todos os compósitos demonstraram aumento no módulo de armazenamento na temperatura de ensaio especificada.

Da mesma forma que ocorreu o aumento no Δ T nas propriedades de cura medidas dos compósitos, os aumentos em G' também foram perceptíveis. Se levarmos em consideração dos valores demonstrados na tabela 7, o incremento de G' medido nos compósitos seguiu a mesma tendência dos dados apresentados de Δ T, com CFGT e C30B apresentando os maiores valores, C20A apresentando um valor ligeiramente menor que os dois compósitos citados acima e CFG com valor de Δ T pouco acima se comparado a CP.

Esse fato confirma a forte relação existente entre a variação de torque medida em um reômetro oscilatório simples e o módulo de armazenamento medido em RPA.

A formação de compósitos com G´ mais alto está, mais uma vez, ligada a dois fatores importantes já descritos em outros itens: a formação de estruturas intercaladas/esfoliadas e também a presença dos sais de tratamento organofílico dos argilominerais em questão.

Ainda que ΔT e G´ de CFGT e C30B apresentem maiores valores, os mesmos não apresentaram propriedades mecânicas tão boas quanto C20A. Um outro fator que deve ser destacado é a diminuição da inclinação da curva de G´ em baixas freqüências de ensaio. Como descrito em algumas referências, a formação de uma estrutura sólida tridimensional com as partículas de argilomineral ou de qualquer outro reforço pode causar esse tipo de comportamento na curva de módulo de armazenamento devido ao enrijecimento da estrutura do compósito causado pela boa interação superficial entre partícula e matriz.

A melhor situação de interação entre reforço e matriz está no compósito C20A, que apresentou estrutura intercalada. No entanto, não apenas C20A, mas também CFGT e c30B também apresentaram uma menor inclinação da curva G' em baixas freqüências como também um incremento dos valores de G', em compasso com os valores de Δ T. O que podemos inferir é que, não apenas a intercalação/esfoliação dos compósitos pode causar um aumento nos valores de G' e uma diminuição da inclinação de tais curvas em baixas frequências de ensaio, mas como também uma estrutura com um grau de cura maior, que no caso foi causado pela presença dos sais de tratamento organofílico dos argilominerais utilizados.

A viscosidade complexa demonstrou um comportamento também visualizado em outros estudos, apresentando o efeito de "shear thinning", onde o aumento da taxa de cisalhamento causa uma diminuição da viscosidade de forma linear, seguindo a lei das potências.

O aumento da viscosidade complexa está relacionado à presença dos argilominerais de forma aglomerada. Quando os argilominerais não se aglomeram, fator dependente da fração mássica e volumétrica que este ocupam no compósito ocorre exatamente o efeito de diminuição da viscosidade. Como descrito em algumas publicações, o aumento na viscosidade só ocorre quando os aglomerados ou redes sólidas muito extensas se formam. Os compósitos com argilas organofílicas apresentaram viscosidades parecidas e bem diferentes quando se consideram os compósitos CP e CFG.

4.2.6 Propriedades Térmicas

Algumas propriedades térmicas dos compósitos foram avaliadas e serão descritas neste tópico. A avaliação do Δ H de cura dos compósitos, bem como a mensuração da Tg e tan δ via DMA serão demonstradas.

Na tabela 8 podemos visualizar os valores de ΔH de cura dos compósitos estudados. A energia de cura dos compósitos que contém argilominerais tratados é significantemente maior que os compósitos CP e CFGT.

Esse aumento de energia de cura está associado à presença dos sais orgânicos, que além de acelerar a cura dos compósitos também aumentam o grau de cura dos materiais em questão. Esse aumento do grau de cura, que indiretamente pode ser percebido através das propriedades de inchamento em solvente dos compósitos, também pode ser medido indiretamente através de Δ H de cura dos compósitos.

Compósito	ΔH de Cura (J/g)	
CP	13,68	
CFG	14,58	
CFGT	19,68	
C20A	18,36	
C30B	19,11	

Tabela 8: Energia de cura dos compósitos estudados.

As análises via DMA permitiram avaliar conjuntamente a Tg do material através da mensuração da temperatura de tan δ . Os valores máximos de tan δ também são importantes nesta avaliação, pois a diminuição dos valores de tan δ , devido ao aumento dos valores do módulo de armazenamento que é resultante da interação superficial entre matriz e reforço, fato ligado à formação de nanocompósitos.

Na figura 38 podemos visualizar o gráfico de tan δ em função da temperatura, no qual é possível observar que os compósitos em questão quando comparados ao compósito CP sofreram uma diminuição nas temperaturas máximas de tan δ , conseqüentemente, nas temperaturas de Tg. Esse fato é um indicativo que a interação de superfície mais forte entre matriz polimérica e elemento de reforço aconteceu nos compósitos estudados. Exceto pelo compósito C30B, todos os outros compósitos também apresentaram, com relação à CP, uma queda no valor máximo de tan δ , evidenciando um aumento no módulo de armazenamento dos compósitos, fato que também é fruto de maior interação de superfície entre matriz polimérica e elemento dos compósitos, fato que também é fruto de maior interação de superfície entre matriz polimérica e elemento de reforço. Na tabela 9 é possível observar os valores exatos de tan δ e temperatura nos picos dos gráficos em questão.



Figura 38: Gráfico de tan δ em função da temperatura dos compósitos estudados.

Compósito	Tg (°C)	tan δ (1)
CP	-37,04	1,16
CFG	-36,99	1,07
CFGT	-36,19	1,04
C20A	-34,93	1,13
C30B	-35,58	1,18

Tabela 9: Valores de Tg e tan δ encontrados através de análise de DMA.

Na tabela acima podemos visualizar os aumentos de Tg (temperatura correspondente ao pico de tan δ) dos compósitos estudados. Entre CP e CFG a diferença é quase nula. Considerando os valores dos compósitos com argilominerais tratados e CP, as diferenças começam a aumentar significativamente.

Apesar de demonstrar propriedades em solução e de cura parelhas e um desempenho mecânico superior com relação à CFGT, o compósito C20A também demonstrou um aumento de Tg maior que CFGT e C30B. Com relação a CP a diferença foi de 2,11 °C e com relação a CFGT foi de 1,26 °C. Esses dados demonstram que a interação entre matriz e reforço realmente foi eficiente no compósito estudado, não só com relação a CP, mas também com relação à CFGT, que mesmo apresentando algumas propriedades parecidas com C20A, não tem uma interação matriz/reforço tão bem realizada como em C20A, que se demonstrou estar em condição de compósito intercalado. Analisando os valores de tan δ na tabela 9, os compósitos apresentaram uma queda no valor exceto pelo compósito C30B. Esta queda no valor de tan δ também demonstra um aumento na componente elástica dos materiais em questão, fato que já foi confirmado pelos dados de aumento de Δ T nas propriedades de cura e também pelo aumento de G' nas propriedades reológicas.

5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Após a exposição de todos os resultados obtidos através da análise de todas as propriedades demonstradas neste trabalho, podemos concluir e apresentar alternativas de estudo para os diversos pontos expostos ao longo deste trabalho.

De modo geral, a análise dos resultados de ensaios de todos os compósitos estudados devem sempre levar em consideração o tipo de estrutura formada e também a apresença do sal de tratamento organofílico. Não é possivel, dentro do modelo proposto para este trabalho, dissociar por completo a influência de cada um desses fatores nas propriedades finais dos compósitos. Em todos as propriedades, sem exceção, os dois fatores citados influiram fortemente nos resultados e, portanto, não podem deixar de ser interpretados em conjunto em todas as propriedades aqui analisadas.

O compósito com a argila Cloisite 20A, denominado C20A, apresentou o melhor perfil geral de propriedades. Esta afirmação se suporta em três pontos básicos: o primeiro, no qual tal compósito foi o único que apresentou em DRX um aumento significativo da distância interplanar do argilomineral utilizado, apresentando, sem dúvidas, uma estrutura intercalada; o segundo ponto, no qual o C20A apresentou o melhor desempenho geral em propriedades mecânicas, apresentando principalmente, uma estrutura mais rígida e ao mesmo tempo mais tenaz, ao contrário dos outros compósitos; o terceiro ponto, que se baseia no deslocamento em 2,11 °C do ponto máximo de tan δ , que representa um aumento substancial da temperatura de transição vítrea, Tg.

Os ensaios de DRX apresentaram compósitos que sofreram um aumento da distância interplanar pequeno ou nulo, exceto pelo compósito C20A. A argila Cloisite 20A é a

única das argilas que tem um teor de tratamento organofílico em torno de 40% em massa, enquanto que as outras argilas organofílicas têm teores de tratamento em torno de 30%. É possível que essa diferença no teor de tratamento dos argilominerais pode ter facilitado a intercalação de 20A e não de FGT e 30B.

O tipo de agente de tratamento organofílico utilizado nos argilominerais utilizados também pode ter influenciado o grau de intercalação/esfoliação no processo de obtenção dos compósitos. Porém, nada se pode afirmar a respeito da influência das diferentes espécies químicas de tratamento organofílico dos argilominerias utilizados pois o modelo de ensaios utilizado bem como os argilominerais escolhidos não permitiram estudar essa diferença.

Outros fatores que podem ter influenciado tal grau de intercalação/esfoliação dos compósitos são a granulometria dos argilominerais tratados. A argila FGT apresentou partículas bem maiores que 20A e 30B, fato que certamente dificulta a difusão de macromoléculas entre as lamelas do argilomineral, dificultando consequentemente a obtenção de uma estrutura em escala nanométrica.

Um ensaio que poderia melhor suportar as conclusões a respeito da nanoestrutura, apesar de não haver dúvida que o compósito C20A apresenta estrutura intercalada e que os outros compósitos não apresentaram aumento da distância interplanar, seria a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Apesar de não apresentar aumento na distância interplanar, existe a possibilidade, mesmo que as propriedades gerais dos compósitos não apresentem nível parelho ao compósito C20A, que as moléculas de tratamento organofílico sofressem um dobramento e que se formasse uma estrutura intercalada sem aumento da distância interplanar.

No tocante às propriedades mecânicas um aumento geral no perfil de propriedades ocorreu em todos os compósitos, principalmente nos compósitos com argilominerais tratados. A presença dos sais de tratamento influenciam as propriedades mecânicas dos compósitos.

O desempenho em propriedades mecânicas mais destacado do compósito C20A certamente pode ser atribuído à sua estrutura intercalada. O aumento da rigidez, com aumento da tenacidade do compósito, fato que pode ser verificado através do aumento substancial do seu alongamento quando se compara ao compósito CP e aos outros compósitos com argilominerais organofílicos é um ponto importante a ser citado. O mesmo comportamento não pode ser percebido no compósito CFGT com relação ao compósito CFG. O alongamento de CFGT é menor que de CFG e o inverso acontece com módulo de elasticidade e tensão de ruptura.

Esse comportamento de aumento de rigidez com diminuição de alongamento apresntado entre CFG e CFGT é um comportamento clássico em propriedades mecânicas de microcompósitos. Neste caso, o aumento de rigidez de CFGT em relação à CFG é devido à presença do argilomineral tratado FGT, que aumentou o grau de cura e consequentemente a rigidez e a diminuição do seu alongamento com relação à CFG caracterizam esse comportamento completamente diferente quando se compara ao comportamento de C20A.

C20A certamente apresentou aumento de rigidez e alongamento devido à forte interação entre matriz polimérica e argilomineral, que propicia, de acordo com as referências desse trabalho, um deslizamento das lamelas auxiliando na absorção de energia durante o estiramento do ensaio. Tal comportamento, de aumento em rigidez e tenacidade de forma pronunciada só pode ser atribuído á formação de nanoestrutura.

A presença de maior quantidade de sais de tratamento em 20A não representou uma maior diminuição do tempo de cura e inchamento do compósito C20A. Os argilominerais 30B e FGT, que tem teor de tratamento menor que 20A apresentarm um menor tempo de cura e inchamento dos compósito. Mais uma vez, o tipo de tratamento utilizado nesses argilominerais podem ter influenciado mais fortemente as propriedades que o teor presente dos mesmos no tratamento dos argilominerais.

O ensaio de inchamento em solventes não é hábil em fornecer dados conclusivos a respeito do grau de cura dos compósitos. Como este serve apenas como dado orientativo, supõe-se que o sal presente na argila FGT tem um grau de reatividade maior com o elastômero que os outros sais presentes, devido ao menor inchamento do compósito CFGT.

O comportamento dos compósitos estiveram muito atrelados entre si em três propriedades medidas: ΔT , G' e altura do pico de tan δ . Em tais propriedades, tanto CFGT e C30B apresentaram maiores valores quando comparados à C20A. Além disso, esses três compósitos, em conjunto, apresentaram maiores valores de ΔT e G' quando em comparação à CP e CFG.

Nessas três propriedades a influência do tratamento organofílico dos argilominerais foi marcante. Mesmo não apresentando estruturas intercaladas como C20A, C30B e CFGT apresentarm maiores ΔT e G['], fato que só pode ser explicado pelo enrijecimento causado pela presença dos sais organofílicos nos compósitos estudados.

Os sais organofílicos dos argilominerais em estruturas não intercaladas/esfoliadas são capazes de não só deslocar as propriedades de cura e reológica acima citadas mas como também são capazes de deslocar os picos de tan δ de CFGT e C30B em valores em torno de 1 °C. Porém, o deslocamento ocorrido em C20A de 2,11 °C só pode ser

explicado pela somatória do efeito causado pelo sal organofílico e a formação da estrutura intercalada.

Como dito anteriormente, a dissociação da influência dos sais organofílicos e da estrutura formada nos compósitos com relação às propriedades obtidas nos mesmos não é possível de ser realizada neste modelo proposto de trabalho.

Um modelo que permita a dissociação desses fatores é uma boa proposta de trabalho para próximos estudos. Utilizar maneiras de se obter nanocompósitos que não se utilizem de argilominerais tratados pode ser uma saída para tal questão.

Outra proposta poderia ser estudar de maneira focada diversos tipos de tratamentos organofílicos para que se possa avaliar a influência do tipo e quantidade dos mesmos nas propriedades finais dos compósitos.

Uma outra vertente de trabalho poderia levar em consideração o método de processamento dos compósitos. A utilização de métodos de compostagem com mairores taxas de cisalhamento, como por exemplo o processamento em "banbury", poderia ser interessante devido à grande disponibilidade desses equipamentos na indústria de borracha.
6. Bibliografia

1 – BRYDSON, J.A. **Rubbery materials and their compounds**. 1^a Edição. Essex: Elsevier Science Publishers, 1988. 469p.

2- HOFMANN, W. **Rubber technology handbook**.1^a Edição. Munique, Viena e Nova Iorque: Hanser Publishers, 1989. 611p.

3- SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª Edição. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1989, 1088p.

4- GRIM, R.E. Clay Mineralogy. 2ª Edição. Nova lorque: McGraw-Hill, 1968, 596p.

5- UTRACKI, L. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**. 1^a Edição. Montreal: Rapra Technology, 2004, 785p.

6- PINNAVAIA, T.J. BEALL, G.W. **Polymer-Clay Nanocomposites**. 1^a Edição. Nova lorque: John Wiley & Sons, 1997, 349p.

7- PEREIRA, K. R. O, Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

8-VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Obtenção, em nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas**, Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

9- RAY, S.S. OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, Nova lorque, p 1-103, 2003.

10- LE BARON, P.C. WANG, Z. PINNAVAIA, T.J. Polymer/layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, Nova Iorque, nº 15, p 11-29, 1999.

11- WU, Y.P. WANG Y.Q. ZHANG, H.F. WANG Y.Z. YU, D.S. ZHANG, L.Q. YANG, J. Rubber-pristine clay nanocomposites prepared by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension. **Composites Science and Technology**. Nova lorque, n° 65, p 1195-1202, 2005.

12- ZHANG, L.Q. WANG, Y.Z. WANG, Y.Q. SUI, Y. YU, D.S. Morphology and Mechanical Properties of Clay/Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, Nova lorque, n° 78, p 1873-1878, 2000.

13- WANG, Y.Z. ZHANG, L.Q. TANG, C.H. YU, D.S. Preparation and Characterization of Rubber-Clay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, Nova Iorque, n° 78, p 1879-1883, 2000.

14- SADHU, S. BHOWMICK, A.K. Preparation and Properties of Styrene-Butadiene Rubber Based Nanocomposites: The Influence of Structural and Processing Parameters. **Journal of Applied Polymer Science**, Nova Iorque, n^o 92, p 698-709, 2003.

15- WANG, Y.Q. ZHANG, L.Q. ZHANG, H.F. WU, Y.P. YANG, J. Preparation, Structure and Properties of a Novel Rectorite/Styrene-Butadiene Copolymer Nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, Nova Iorque, nº 96, p 324-328, 2004.

16- WANG, Y.Z. ZHANG, L.Q. WANG, Y.Q. SUI, Y. YU, D.S. Study on Flamability of Montmorillonite/Styrene-Butadiene Rubber (SBR) Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, Nova Iorque, n° 97, p 844-849, 2004.

17- SADHU, S. BHOWMICK, A.K. Morphology study of rubber based nanocomposites by transmission electron microscopy and atomic force microscopy. **Journal of Material Science**, Nova lorque, nº 40, p 1633-1642, 2005.

18- SADHU, S. BHOWMICK, A.K. Preparation and Properties of Nanocomposites Based on Acrylonitrile-Butadiene Rubber, Styrene-Butadiene Rubber and Polybutadiene Rubber. **Journal of Polymer Science**, Nova Iorque, nº 42, p 1573-1585, 2003.

19- SADHU, S. BHOWMICK, A.K. Unique Rheological Behavior of Rubber Based Nanocomposites. **Journal of Polymer Science**, Nova Iorque, nº 43, p 1854-1864, 2005.

20- MOUSA, S. KARGER-KOCSIS, J. Rheological and Thermodynamical Behavior of Styrene/Butadiene Rubber-Organoclay Nanocomposites. **Macromolecular Material Engineering**, Nova Iorque, nº 286, p 260-266, 2001.

21- WU, P. MA, Y. WANG, Y.Q. ZHANG, L.Q. Effects of Characteristics of Rubber, Mixing and Vulcanization on the Structure and Properties of Rubber/Clay Nanocomposites by Melt Blending. **Macromolecular Material Engineering**, Nova Iorque, nº 289, p 890-894, 2004.

22- ZHANG, Z. ZHANG, L. Effect of Addition of Toluene on the Structure and Properties of Styrene-Isoprene-Butadiene Rubber/Montmorillonite Nanocomposites. **Macromolecular Material Engineering**, Nova Iorque, nº 290, p 430-437, 2005.

23- ALEXANDRE, M. DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Material Science and Engineering**, Nova lorque, n° 28, p 1-63, 2000.

24- ARROYO, M. LÓPEZ-MANCHADO, M.A. HERRERO, B. Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds. **Polymer**, Nova lorque, nº 44, p 2447-2453, 2003.

25- MA, J. XU, J. REN, J.H. YU, Z.Z. MAI, Y.W. A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, Nova Iorque, nº 44, p 4619-4624, 2003.

26- VARGHESE, S. KARGER-KOCSIS, J. Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. **Polymer**, Nova lorque, nº 44, p 4921-4927, 2003.

27- ZHANG, Z.F. WANG, B. QI, N. ZHANG, H.F. ZHANG, L.Q. Influence of fillers on free volume and gas barrier properties in styrene-butadiene rubber studied by positrons. **Polymer**, Nova Iorque, nº 46, p 719-724, 2005.

28- WU, C.M. KARGER-KOCSIS, J. Thermoset Rubber/Layered Silicate Nanocomposites: Status and Future Trends. **Polymer and Engineering Science**, Nova Iorque, n^o 44, p 1083-1093, 2004.

29- ESSAWY, H. EL-NASHAR, D. the use of montmorillonite as a reinforcing and compatibilizing filler for NBR/SBR rubber blends. **Polymer Testing**, Nova lorque, n° 23, p 803-807, 2004.

30- LIANG, Y. ZHANG, L.Q. WANG, Y.Q. ZHANG, H.F. WU, Y.P. LU, Y.L. Preparation and properties of isobutylene-isoprene rubber (IIR)/clay nanocomposites. **Polymer Testing**, Nova Iorque, n° 24, p 12-17, 2005.

31- MÜLHAUPT, R. GANTER, M. GRONSKI, W. REICHERT, P. Rubber Nanocomposites: Morphology and Mechanical Properties of Brand SBR Vulcanizates Reinforced by Organophilic Layered Silicates. **Rubber Chemistry and Technology**, Berlin, n° 74, p 221-235, 2001.

32- BRETAS, R.E.S. D'AVILA, M.A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 1ª Edição. São Carlos: Editora UFSCar, 2000, 196p.

33- NAVARRO, R.F. **Fundamentos de Reologia de Polímeros**. 1ª Edição. Caxias do Sul: Editora da Universidade de Caxias do Sul, 1997, 265p.

34- CANEVAROLO JR., S.V. **Ciência dos Polímeros**. 1ª Edição. São Paulo: Editora Artliber, 2002, 183p.

35- BILLMEYER JR., F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3^a Edição. Nova iorque: John Wiley & Sons, 1984, 578p.

36- FLORY, P.J. **Principles of Polymer Chemistry**. 1^a Edição. Ithaca: Cornell University Press, 1953, 672p.

37- VARGHESE, S. KARGER-KOCSIS, J. Melt Compounded natural rubber nanocomposites with pristine and organophilic layered silicates of natural and synthetic origin. **Journal of Applied Polymer Science**, Nova lorque, n° 91, p 813-819, 2003.

38- UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Escola Politécnica. **Matérias Primas Cerâmicas**, PMT-5847: Apresentação de Disciplina de Pós-Graduação. (São Paulo): Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, (2005). 84p. Material de apresentação de disciplina PMT-5847.