

INFLUÊNCIA DA ARGILA ORGANOFÍLICA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS EM NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS A PARTIR DE BORRACHA NATURAL

Silva, A. A. ¹; Pereira, K.R de O. ²; Santana, L. N. de L. ³; Rodrigues, M. G.F ⁴; Wiebeck, H. ⁵, Valenzuela-Diaz, F. R. ⁵

1- Aluna do Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais /CCT/UFMG Universidade Federal de Campina Grande, 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil email: adriana_anp@yahoo.com.br.

2- Aluno de Doutorado em Engenharia, LMPSol/PMT/EPUSP

3- Professora do Departamento de Engenharia de Materiais, DEMa/CCT/UFMG

4- Professora do Departamento de Engenharia de Química, DEQ/CCT/UFMG

5- Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, LMPSol/PMT/EPUSP

RESUMO

Algumas aplicações dos elastômeros seriam impossíveis sem a utilização de cargas de reforço. A adição desse reforço à matriz polimérica, reduz custos, e confere melhorias de: resistência mecânica, dureza, e outras propriedades. Borrachas vulcanizadas são normalmente carregadas com negro de fumo, porém, há problemas de poluição do meio ambiente. Nanocompósitos silicato/polímero são compósitos com matrizes poliméricas que tem como carga silicatos, onde suas partículas têm ao menos uma dimensão nanométrica. Este trabalho tem como objetivo verificar a influência de novos agentes de reforço (argilas organofílicas) em borrachas naturais. Estes materiais foram caracterizados, físico-química e mecânicamente. Os resultados confirmam que houve formação de sistemas nanocompósitos argila organofílica/borracha natural, onde estes apresentaram notáveis melhorias de propriedades mecânicas quando comparados à borracha carregada com a mesma quantidade de negro de fumo.

Palavras-chave: argila, argilas organofílicas, borracha, nanocompósito.

INTRODUÇÃO

O grupo de argilas com maior variedade de empregos industriais é o das argilas esmectitas, por causa das suas interessantes propriedades físico-químicas⁽¹⁾. Dos argilominerais esmectíticos, a montmorilonita é o mais abundante. Os argilominerais do grupo das esmectitas (antigo grupo das montmorilonitas) são constituídos por duas folhas de silicatos tetraédricas, com uma folha central

octaédrica (chamadas de camadas 2:1), unidas entre si por oxigênios comuns as folhas. As folhas são contínuas nas direções dos eixos a e b e estão empilhadas umas sobre as outras com maior ou menor ordem segundo o tipo de argilomineral esmectítico. As camadas 2:1 estão ligadas frouxamente entre si e moléculas de água podem penetrar entre elas, separando-as e podendo as deixar livres (quando a distância interplanar atinge valores superiores a 40,0Å) ⁽²⁾.

Os sais quaternários de amônio apresentam um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa e estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio. Constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, cujos usos incluem a fabricação de argilas organofílicas ⁽⁵⁾.

As argilas são geralmente incompatíveis com polímeros hidrofóbicos por causa da sua natureza hidrofílica. Visando aumentar a compatibilidade entre a argila e o polímero, as argilas são tratadas organicamente com sais quaternários de amônio, onde ocorre uma reação de troca iônica entre o sódio das montmorilonitas e o surfactante amônio do sal ⁽⁶⁾. Segundo Grim (10), as argilas cujos cristais estão recobertos por substâncias orgânicas são chamadas de “organic clad clays”, ou seja, argilas “encapadas” por material orgânico ou “organoargilas” ⁽¹⁾. Argilas organofílicas são aquelas “organoargilas” sintetizadas, geralmente, a partir de esmectíticas e de sais quaternários de amônio com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono. A síntese é geralmente efetuada em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas ⁽⁵⁾.

Em solução aquosa, os cátions quaternários de amônio (QUATs) podem ser adsorvidos pelas superfícies externas e interlamelares das partículas do argilomineral através de uma reação de troca iônica ⁽⁷⁾. A substituição do cátion inorgânico por cátions quaternários reduz a hidratação da argila, pode aumentar o espaço interlamelar (caso o cátion quaternário não se posicione paralelamente à superfície do argilomineral) e simultaneamente diminui a área superficial do aluminossilicato. Como os cátions inorgânicos são progressivamente substituídos pelos cátions orgânicos, as propriedades da argila podem mudar consideravelmente de altamente hidrofílica a altamente hidrofóbica ⁽⁸⁾.

A borracha natural é um hidrocarboneto com configuração de um

poliisopreno, cujas moléculas apresentam a fórmula C_5H_8 com carbonos ligados entre si por duplas ligações ⁽⁹⁾. O arranjo dos átomos se repete num ciclo regular, assim, a estrutura pode ser escrita como sendo um segmento que se repete n vezes. A borracha pertence a um grupo de materiais chamados de elastômeros ⁽¹⁰⁾. O uso de diversas cargas de enchimento na escala nanométricas para formação de compósitos poliméricos tem atraído nos últimos anos a atenção de pesquisadores, devido aos mesmos apresentarem muitas vantagens quanto à performance de suas propriedades mecânicas, demonstrando conseqüentemente a oportunidade de criação de novas tecnologias ⁽¹¹⁾.

Um nanocompósito constitui uma nova classe de materiais bifásicos, onde pelo menos uma das fases possui dimensões em escala nanométrica. Desta maneira, as propriedades destes materiais não são resultantes da soma das propriedades individuais dos componentes de cada fase. Um nanocompósito pode ser formado entre duas fases orgânicas, duas fases inorgânicas ou entre uma fase orgânica e outra inorgânica. A possibilidade de se combinar propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material é um desafio antigo. Nanocompósitos silicato/polímero são compósitos com matrizes poliméricas e tendo como carga silicatos, com as partículas desses silicatos tendo ao menos uma dimensão da ordem de nanômetros e estando essas partículas embebidas na matriz polimérica ⁽¹²⁾. Os nanocompósitos silicato/polímero geralmente são classificados em três grupos de acordo com suas estruturas: fases separadas, intercalada e delaminada ou esfoliada ^(13,14). As três classificações acima podem ser facilmente diferenciadas por análises de DRX. No caso de fases separadas teremos as distâncias interplanares d_{001} características do argilomineral. No caso de nanocompósitos intercalados teremos valores de d_{001} maiores aos do argilomineral, dado haver um polímero intercalado entre as camadas do argilomineral o que provocará uma alteração na distância interplanar e no caso de nanocompósitos totalmente esfoliados não se observa o pico d_{001} devido as camadas estarem em desordem umas em relação às outras.

ARROYO (2003) realizou uma pesquisa envolvendo uma esmectita modificada com sal quaternário de amônio e uma borracha natural e obteve

nanocompósitos argila/borracha com notáveis melhorias nas propriedades mecânicas da borracha vulcanizada quando comparada com a borracha carregada com a mesma quantidade de negro de fumo. Seus estudos mostraram ainda que utilizando somente 10pcr (partes por cem partes de resina) de argila organofílica eram necessários para conseguir uma força tensil comparável aos compostos carregados com 40 pcr de negro de fumo⁽¹⁵⁾.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo verificar a influência de novos agentes de reforço (argilas organofílicas) em borrachas naturais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foram utilizadas três amostras de argilas organofílicas: **CBO** (argila organofílica sintetizada em laboratório a partir de uma argila esmectítica nacional não modificada), **FGO** (argila organofílica sintetizada em laboratório a partir de uma argila esmectítica nacional modificada), fornecidas na forma bruta pela empresa DOLOMIL Industrial Ltda e **C30B** (argila organofílica comercial importada), comercializada pela empresa Southern Clay . A amostra de negro de fumo: **NF**, que foi o material de comparação para as cargas inseridas na matriz polimérica de borracha natural para as propriedades mecânicas dos nanocompósitos estudados. A borracha natural e o NF utilizados neste trabalho foram fornecidos pela Indústria de Artefatos de Borracha Esper Ltda. O sal quaternário de amônio utilizado para a obtenção das argilas organofílicas em laboratório foi o GENAMIN-CTAC50 (Cloreto de Hexadecil Trimetil Amônio). As propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram analisadas através dos seguintes ensaios mecânicos: Resistência a Tração e Alongamento na Ruptura (ASTM D 412), Densidade pelo Método Hidrostático (ASTM D 297) e Dureza Shore A (ASTM D 2240). Todos esses ensaios foram realizados na Indústria de Artefatos de Borracha Esper Ltda.

Métodos

Os Fluxogramas apresentados na Figura 1a e Figura 1b descrevem de forma simplificada a metodologia de preparação das argilas organofílicas ⁽¹⁰⁾. Todo processo descrito de preparação das argilas organofílicas, foi realizado no laboratório do LMP SOL/PMT/EPUSP.

Com base nos trabalhos de Arroyo ⁽¹⁵⁾, foram formuladas 23 composições, onde se fixou as quantidades de: 100 pcr de Borracha Natural, 1 pcr de Ácido Esteárico (ativadores), 5 pcr de Óxido de Zinco (ativadores), 0,5 pcr de Disulfeto de Benzotiasil (aceleradores), 0,5 pcr de Disulfeto de Tetrametilurama (aceleradores), 1 pcr de Banox H (antioxidante). Quanto aos teores de carga foi realizado um estudo variando o teor de carga na proporção de 2,5 pcr a 10 pcr de carga para 100 pcr de Borracha natural. Logo, para esse trabalho foram estudadas as seguintes proporções de carga: 2,5 pcr; 5,0 pcr; 7,5 pcr e 10 pcr para 100 pcr de borracha natural. A partir de todas essas 23 formulações foram conformadas mantas, posteriormente vulcanizadas, preparados os corpos de prova e submetidos aos ensaios de propriedades mecânicas.

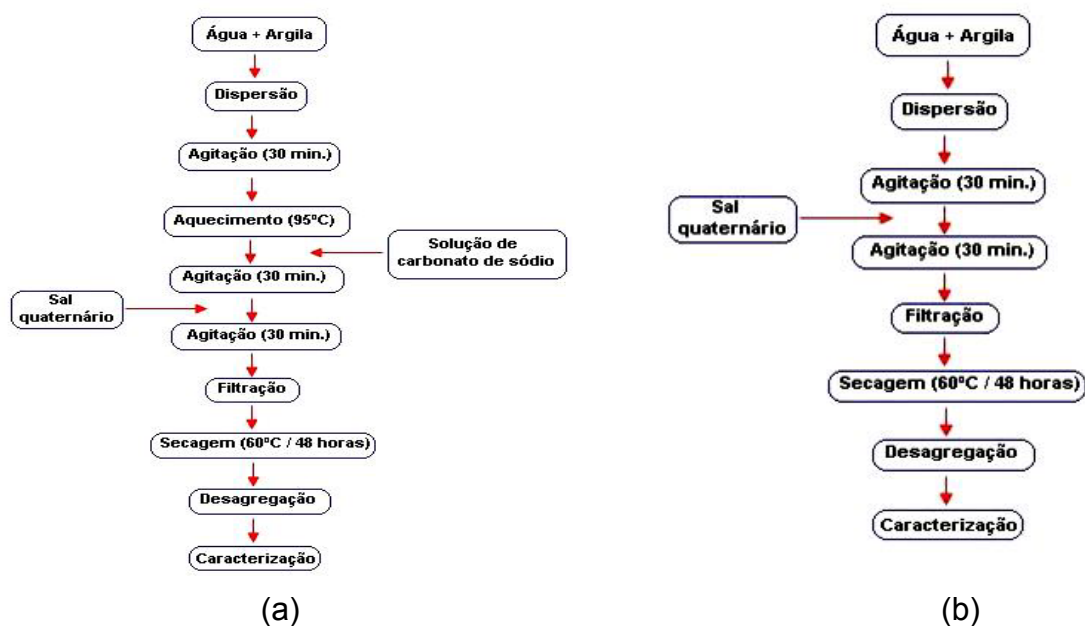


Figura 1: Preparação das argilas organofílicas. (a) Fluxograma 1: utilizando argilas não modificadas e (b) Fluxograma 2: utilizando argila comercial.

Tanto a borracha pura, quanto às mantas argila organofílica/borracha, foram submetidos a ensaios mecânicos para avaliar: resistência à tração, alongamento

na ruptura, densidade e dureza. A partir desses resultados, foram selecionadas as quatro melhores composições, ou seja, aquelas composições que originaram os materiais com as melhores propriedades mecânicas. Dentre as 23 formulações estudadas as amostras geradas a partir das formulações F19, F20, F21 e F22 foram as que apresentaram um maior destaque, evidenciando melhorias significativas de suas propriedades mecânicas. Para esse trabalho, também foi dado uma maior ênfase a formulação F1 que por se tratar de um material que não possui carga será utilizado nas discussões desses resultados como material comparativo no que se refere as propriedades mecânicas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores referentes às propriedades mecânicas dos corpos de prova obtidos com as formulações selecionadas, como também, da borracha pura.

Tabela 1: Propriedades Mecânicas dos sistemas: borracha pura, argila organofílica/borracha e negro de fumo/borracha.

Material	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Dureza (shore A)	Densidade (g/cm ³)
F ₁	8,82±0,2	750±20	42±1,0	0,97±0,1
F ₁₉	16,76±0,2	650±20	50±1,0	1,01±0,1
F ₂₀	17,64±0,2	650±20	52±1,0	1,01±0,1
F ₂₁	14,60±0,2	675±20	47±1,0	1,01±0,1
F ₂₂	10,49±0,2	625±20	45±1,0	1,09±0,1

F1 – borracha sem carga

F19 – borracha carregada com 10 pcr de argila organofílica fabricada em laboratório a partir da argila não modificada (CBO)

F20 – borracha carregada com 10 pcr de argila organofílica fabricada em laboratório a partir da argila comercial sódica (FGO)

F21 – borracha carregada com 10 pcr de argila organofílica comercial importada (C30B)

F22 – borracha carregada com 10 pcr de negro de fumo

Ao observarmos a Tabela 1 verifica-se que os maiores valores de propriedades mecânicas foram apresentados pelos materiais que em sua formulação continham 10 pcr de carga (argila organofílica ou negro de fumo) por 100pcr de borracha, ou seja, esses materiais (F19, F20, F21 e F22) foram os que provavelmente tiveram uma maior interação do polímero com suas respectivas cargas, conseqüentemente maiores valores de suas propriedades mecânicas.

A Figura 2 ilustra o comportamento dos sistemas estudados com relação à

resistência à tração.

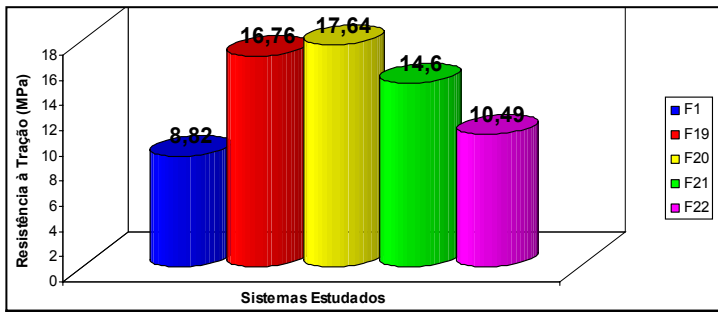


Figura 2: Resistência à tração dos sistemas estudados.

Analisando os valores apresentados para as amostras F1, F19, F20, F21 e F22 referentes à resistência à tração, pode-se verificar que estas sofreram alterações significativas. Dentre as

amostras F19, F20, F21 percebe-se que a amostra F20, apresentou um maior valor de resistência à tração. A diferença nos valores observados entre as amostras que utilizaram em sua composição argilas organofílicas preparadas em laboratório e argila organofílica comercial importada deve-se provavelmente ao fato de ter havido uma maior compatibilidade do polímero com as argilas modificadas em laboratório. Provavelmente também houve uma melhor dispersão da argila no polímero proporcionando um aumento de resistência à tração desse material. Esse resultado mostrou que houve uma interação do sal com a argila e que os métodos de obtenção de argila organofílica quando comparado ao da amostra de argila organofílica comercial importada foram eficientes. As argilas organofílicas atuaram como melhores cargas de reforço.

A Figura 3 ilustra o comportamento dos sistemas estudados com relação ao alongamento na ruptura.

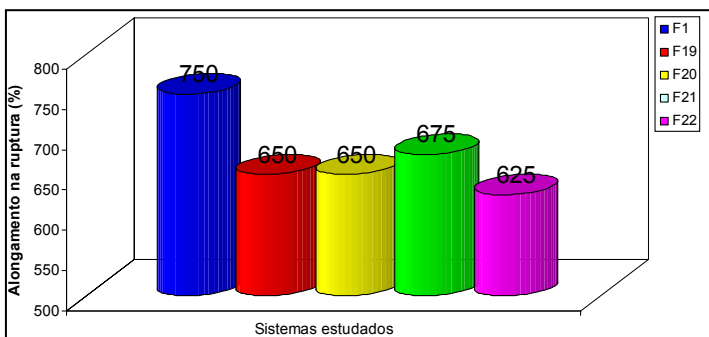
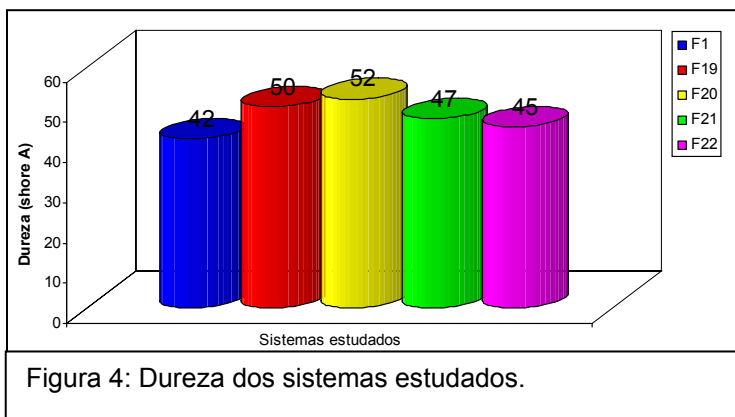


Figura 3: Alongamento na ruptura dos sistemas estudados.

As amostras carregadas com argila organofílica (F19, F20, F21) não apresentaram alterações significativas no seu alongamento à ruptura. Nas amostras que continham argila organofílica preparada em laboratório, F19 e F20,

percebe-se que praticamente não houve alteração no módulo, ficando na faixa de

650% de alongamento na ruptura. Já a amostra F21, que apresenta em sua composição argila organofílica comercial importada, apresentou um pequeno aumento de valor (675%) quando comparada com as anteriores (F19 e F20). Esse resultado mais uma vez vem comprovar que realmente houve uma influencia direta relacionada ao processo de preparação e ao tipo de sal incorporado nessas argilas sobre as propriedades mecânicas dos sistemas. Isso pode ser atribuído também a maior difusão de alguns segmentos moleculares do polímero dentro das camadas da argila tratada com diferentes sais. Pois as amostras de argilas organofílicas preparadas em laboratório foram tratadas com um sal denominado Genamim-CTAC50, enquanto a amostra de argila organofílica comercial importada foi tratada com um que apresenta longos grupos alquil conduzindo a uma fraca interação entre o polímero e as camadas da argila e facilitando, portanto o alongamento do material. Percebe-se ainda que a amostra F22 foi a que apresentou um menor valor de alongamento na ruptura. Apesar dessa amostra apresentar carga em sua composição (negro de fumo), verifica-se que seu valor de alongamento é inferior ao das amostras carregadas com argila organofílica. Esse fato pode ser explicado se levarmos em consideração que o negro de fumo trata-se de uma carga que apresenta partículas esféricas na faixa nanométrica, enquanto que as argilas organofílicas apresentam partículas lamelares geralmente também na faixa nanométrica. As partículas lamelares provavelmente favorecerem uma melhor interação da matriz com a carga, o que pode ser observado através da melhoria das propriedades mecânicas quando do uso das mesmas.



A Figura 4 ilustra o comportamento dos sistemas estudados com relação à dureza.

Com relação à propriedade de dureza verificou-se que a amostra F20 apresentou maior valor

de resistência a penetração, ou seja, apresentou maior dureza. Percebemos ainda

a existência de variações entre os valores apresentados pelos materiais com carga e sem carga. A amostra F1 possui uma dureza inferior aos demais sistemas, evidenciando, portanto, como comentado anteriormente que as cargas atuam como reforço, fazendo com que o material resista à deformação permanente. Para as amostras carregadas com argila organofílica, também se percebe a existência de uma influência no tratamento da argila organofílica, pois as amostras F19 e F20 apresentaram maiores valores de dureza, na faixa de 50 e 52 respectivamente. Esse resultado está de acordo com os resultados mostrados pelos ensaios de resistência à tração e alongamento na ruptura, pois como esses materiais apresentaram maiores valores para a resistência a tração e menores alongamentos na ruptura isso evidencia que provavelmente sua dureza será elevada devido ao fato do material está carregado com partículas de silicatos que favorecem interações com a borracha. Então basicamente pode-se observar que dois fatores influenciam significativamente as propriedades mecânicas em nanocompósitos argila/borracha, são eles: dispersão da argila no polímero e interação entre o polímero e as camadas da argila, pois quanto melhor for a dispersão da argila no polímero e mais forte for a interação entre o polímero e as camadas da argila maiores valores de suas propriedades mecânicas serão alcançadas. Quanto à amostra F22, que é uma amostra carregada com negro de fumo, pelas mesmas razões explicadas anteriormente, essa amostra F22 apresenta um valor superior a amostra F1.

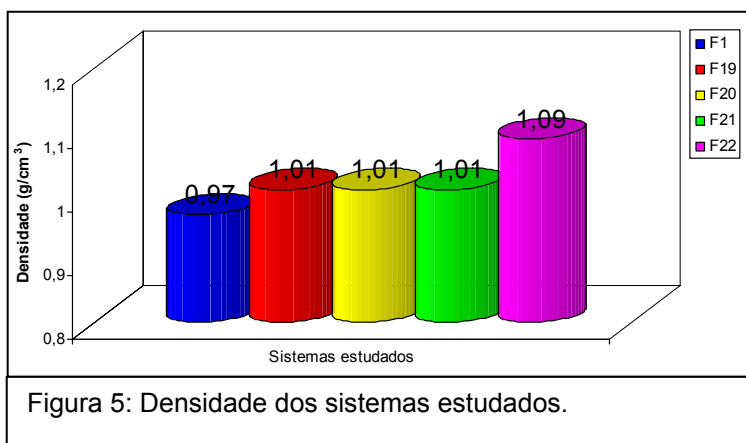


Figura 5: Densidade dos sistemas estudados.

A Figura 5 ilustra o comportamento dos sistemas estudados com relação à densidade.

Observando os valores de densidade verificou-se que amostra F1 apresentou um valor inferior ($0,97\text{g/cm}^3$) aos demais

sistemas, devido ao fato da mesma se tratar de uma amostra de borracha pura, ou

seja, sem cargas incorporadas a sua estrutura. Entre as amostras F19, F20, F21 percebe-se que não houve alteração na densidade, pois ficaram na faixa de 1,01 g/cm³. Esse fato pode ser explicado se levarmos em consideração que apesar das amostras terem passado por tratamentos de organofilização diferentes, mas as matérias-primas utilizadas para preparação das mesmas não mudou, ou seja, todas essas argilas são do grupo das esmectitas, logo é de se esperar que as mesmas não apresentem muitas discrepâncias nos seus valores de densidade.

Por fim, fazendo uma análise comparativa conjunta de todas as propriedades mecânicas para as amostras com carga F19, F20, F21 e F22 com a F1 sem carga, observa-se que todas as amostras carregadas com argilas organofílicas (F19, F20, F21) apresentaram um desempenho de suas propriedades mecânicas superiores as amostras carregadas com a mesma quantidade (10pcr) de negro de fumo (F22) e a amostra sem carga (F1). Esses resultados confirmam o que já foi descrito por Arroyo ⁽²²⁾.

CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos para as amostras estudadas pode-se concluir que: o tipo de sal quartenário utilizado na obtenção das organofílicas afeta as propriedades mecânicas dos sistemas argila organofílica/borracha. Observa-se ainda que as amostras carregadas com argilas organofílicas apresentaram melhor desempenho de suas propriedades mecânicas quando comparadas as amostras carregadas com o mesmo teor de negro de fumo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SOUZA SANTOS, P. Ciência e tecnologia de argilas. 2.ed. São Paulo, Edgar Blucher, 1992.
2. RAY, S. S. & OKAMOTO, M. – Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in Polymer Science, 28, 1593-1641, 2003.
3. Anuário Mineral Brasileiro, 2005, Departamento Nacional da Produção Mineral,

Parte III: Estatística por Substância, p. 34-46, 2005.

4. Disponível em: www.dnpm.gov.br .Acesso em: 02/06/2006.

5. VALENZUELA-DÍAZ, F. R. –Obtenção, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo 1994.

6. YANG, I. K.; TSAI, P. H. - Intercalation and viscoelasticity of poly(ether-block-amide) copolymer/montmorillonite nanocomposites: Effect of surfactant. *Polymer*, v. 47, p. 5131–5140, 2006.

7. FERREIRA, H. S. – Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo. Dissertação apresentada a Universidade Federal de Campina Grande, Campus I. Campina Grande, 2005.

8. PEREIRA, K. R. O, RODRIGUES, M.G.F ,Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba ., Dissertação de Mestrado, Campina Grande- PB, Março de 2003.

9. Disponível em: <http://www.econocenter.com.br/reclagem/borracha.htm>. Acesso em: Maio de 2006.

10. Disponível em: <http://www.vulcanizar.com.br/> Acesso em: Maio de 2005.

11. TAKAHASHI. S. et al. – Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposite coatings. *Polymer* ,47, 3083-3093, 2006.

12. MOREIRA, A. G. Preparação e caracterização de nanocompósitos poli(vinil butiral)/argila esmectítica. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

13. MORGAN, A.B.; GILMAN.W. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, n. 8, p. 1329-1338, 2003.

14. SHARIF, J.; YUNUS, W. M. Z. W.; DAHLAN, K. Z. H. M.; AHMAD, M. H. - Preparation and properties of radiation crosslinked natural rubber/clay nanocomposites. *Polymer Testing*, 23,1-7, (53), 2004.

15. ARROYO, M., LÓPEZ-MACHADO, M. A., HERRERO, B. –Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds,

Polymer, 44, 2447-2453, 2003.

ABSTRACT

INFLUENCE OF ORGANOCCLAY IN THE MECHANICAL PROPERTIES IN NANOCOMPÓSITES PREPARED FROM NATURAL RUBBER

Some applications of elastomers would be impossible without the use of reinforcement fillers. The addition of these reinforcements to the polymeric matrix, reduces costs, and confers improvements of mechanic resistance, hardness, and other properties. Vulcanized rubbers are normally filled with carbon black, however, it is an environmental concern. Silicate/polymer nanocomposites are composites with polymeric matrices that have layered silicates as fillers, the particles having at least one nanometric dimension and the layers being embedded in the polymeric matrix. The kind of mineral fillers more used are the montmorillonitic clays. This work has as objective to verify the influence of new agents of reinforcement (organophilic clays) in natural rubber. The obtained composites were submitted to analyzes of properties physical-mechanics. The results confirm that natural rubber and the organophilic clays had formed nanocomposites probably with exfoliated structure, and with notable improvement of the mechanical properties when compared with rubber filled with the same amount of carbon black.

Key-words: clay, esmectitic clay, nanocomposite