

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



**OBTENÇÃO E PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS
BORRACHA/ARGILA A PARTIR DE LÁTICES DE BORRACHAS
COMERCIAIS E BORRACHAS EPOXIDADAS**

Luciane Klafke de Azeredo

Tese de Doutorado

Porto Alegre, novembro de 2009

SUMÁRIO

Abreviaturas e Símbolos	XIX
Abstract	XXIII
Lista de Figuras	XVII
Lista de Tabelas	XVIII
Resumo	XXII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 POLÍMEROS	5
3.1.1 Látices	5
3.1.1.1 Látex de borracha natural	6
3.1.1.2 Látices sintéticos	6
3.1.1.2.1 Látices de borracha estireno-butadieno (SBR)	6
3.1.1.2.2 Látices de borracha nitrílica (NBR)	7
3.1.2 Borracha polibutadieno	7
3.1.3 Borracha epoxidada: obtenção e aplicações	8
3.2 CARGAS	9
3.2.1 Princípio do reforço	9
3.2.2 Reforço hidrodinâmico e comportamento viscoelástico não-linear	10
3.2.3 Interação polímero-carga	14
3.2.3.1 Determinação do teor de borracha ligada, "Bound Rubber"	14
3.2.3.2 Inchamento	15
3.2.3.3 Ressonância magnética nuclear de relaxação	16
3.2.4 Classificação das cargas	19
3.2.5 Silicatos	20
3.2.6 Negro-de-fumo	22
3.2.7 Sílica	23
3.3 NANOCOMPÓSITOS	24
3.3.1 Estrutura dos nanocompósitos polímero-silicatos	25
3.3.2 Obtenção de nanocompósitos elastoméricos	26
3.3.3 Caracterização e propriedades de nanocompósitos	28
3.3.3.1 Morfologia	28

3.3.3.1.1	Difratometria de raio-X	28
3.3.3.1.2	Microscopia eletrônica de transmissão	30
3.3.3.2	Propriedades mecânicas.....	31
3.3.3.2.1	Aspectos Gerais.....	31
3.3.3.2.2	Análise mecânico-dinâmica (DMA)	33
3.3.3.2.3	Resistência à tração.....	35
3.3.3.3	Permeabilidade	36
4	PARTE EXPERIMENTAL	39
4.1	MATERIAIS.....	39
4.1.1	Polímeros.....	39
4.1.2	Cargas	40
4.1.3	Reagentes e Solventes	40
4.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	41
4.2.1	Nanocompósitos borracha epoxidada/argila	44
4.2.1.1	Metodologia de epoxidação	44
4.2.1.2	Caracterização das borrachas epoxidadas	45
4.2.1.3	Preparação dos nanocompósitos borrachas epoxidadas/argila	46
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS BORRACHA/ARGILA	46
4.3.1	Morfologia	46
4.3.2	Propriedades térmicas	47
4.3.3	Propriedades viscoelásticas.....	47
4.3.4	Características de cura	47
4.3.5	Propriedades mecânico-dinâmicas	47
4.3.6	Resistência à tração.....	48
4.3.7	Interação polímero-carga	48
4.3.8	Permeabilidade	49
4.3.9	Dureza	50
4.3.10	Densidade	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	NANOCOMPÓSITOS NBR/MMT E XNBR/MMT VIA CDLC	52
5.1.1	Nanocompósitos NBR(L1)/MMT obtidos via CDLC	53
5.1.1.1	Influência dos parâmetros de processo	53
5.1.1.2	Morfologia	55
5.1.1.3	Propriedades térmicas	59

5.1.1.4	Propriedades viscoelásticas.....	60
5.1.1.5	Comportamento frente à vulcanização.....	64
5.1.1.6	Propriedades mecânico-dinâmicas	65
5.1.1.7	Resistência à tração.....	69
5.1.2	Nanocompósitos NBR(L2)/MMT obtidos via CDLC	71
5.1.2.1	Influência dos parâmetros de processo	71
5.1.2.2	Morfologia	74
5.1.2.3	Propriedades térmicas	79
5.1.2.4	Propriedades viscoelásticas.....	81
5.1.2.5	Comportamento frente à vulcanização.....	83
5.1.2.6	Propriedades mecânico-dinâmicas	84
5.1.2.7	Resistência à tração.....	86
5.1.3	Nanocompósitos XNBR/MMT obtidos via CDLC	88
5.1.3.1	Influência dos parâmetros de processo	88
5.1.3.2	Morfologia	90
5.1.3.3	Propriedades térmicas	92
5.1.3.4	Propriedades viscoelásticas.....	92
5.1.3.5	Comportamento frente à vulcanização.....	93
5.1.3.6	Propriedades mecânico-dinâmicas	94
5.1.3.7	Resistência à tração.....	96
5.1.4	Comparação dos nanocompósitos preparados com látices NBR(L1) e NBR(L2).....	96
5.1.4.1	Morfologia	97
5.1.4.2	Propriedades térmicas	98
5.1.4.3	Propriedades viscoelásticas.....	99
5.1.4.4	Comportamento frente à vulcanização.....	100
5.1.4.5	Propriedades mecânico-dinâmicas	101
5.1.4.6	Resistência à tração.....	102
5.2	NANOCOMPÓSITOS SBR/MMT E NR/MMT VIA CDLC.....	103
5.2.1	Nanocompósitos SBR/MMT obtidos via CDLC	104
5.2.1.1	Morfologia	104
5.2.1.2	Propriedades térmicas	107
5.2.1.3	Propriedades viscoelásticas.....	108
5.2.1.4	Comportamento frente à vulcanização.....	111

5.2.1.5	Propriedades mecânico-dinâmicas	113
5.2.1.6	Resistência à tração.....	114
5.2.2	Nanocompósitos NR/MMT obtidos via CDLC	116
5.2.2.1	Morfologia	116
5.2.2.2	Propriedades térmicas	118
5.2.2.3	Propriedades viscoelásticas.....	119
5.2.2.4	Comportamento frente à vulcanização.....	119
5.2.2.5	Propriedades mecânico-dinâmicas	120
5.2.2.6	Resistência à tração.....	121
5.3	INFLUÊNCIA DA NATUREZA QUÍMICA DO LÁTEX NAS PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS	122
5.3.1	Morfologia	122
5.3.2	Propriedades térmicas	124
5.3.3	Propriedades viscoelásticas.....	125
5.3.4	Comportamento frente à vulcanização.....	126
5.3.5	Propriedades mecânico-dinâmicas	127
5.3.6	Resistência à tração.....	128
5.4	NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DE POLIBUTADIENO EPOXIDADO E OMMT	129
5.4.1	Caracterização dos polímeros epoxidados	129
5.4.2	Influência das condições reacionais sobre o avanço da epoxidação	131
5.4.3	Influência da epoxidação nos nanocompósitos poliméricos.....	132
5.4.3.1	Morfologia	132
5.4.3.2	Propriedades térmicas	133
5.4.3.3	Propriedades viscoelásticas.....	134
5.4.3.4	Comportamento frente à vulcanização.....	135
5.4.3.5	Propriedades mecânico-dinâmicas	136
5.4.3.6	Resistência à tração.....	137
5.5	INTERAÇÃO POLÍMERO-CARGA	138
5.6	PROPRIEDADES DE TRANSPORTE	143
5.7	DUREZA E DENSIDADE	149
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	152
7	CONCLUSÕES.....	153
8	TRABALHOS FUTUROS.....	155

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	156
10 ANEXOS	168
ANEXO I	168
ANEXO II	169
ANEXO III	170
ANEXO IV	171
ANEXO V.....	172

RESUMO

Atualmente, nanocompósitos tem sido alvo de grande interesse científico e tecnológico. Além do negro-de-fumo e da sílica, materiais já consagrados como nanopartículas de reforço para uma grande variedade de borrachas, outras nanopartículas funcionalizadas tem sido o centro das atenções. Especialmente, nanopartículas bidimensionais (lâminas) e unidimensionais (tubos ou fibras, com destaque aos nanotubos de carbono) tem surgido como excelentes candidatos a partículas de reforço e apresentando efeito superior, já a frações volumétricas muito pequenas, bem inferiores as aplicadas tradicionalmente.

Este trabalho tinha como objetivo investigar a epoxidação de polibutadieno e explorar a potencialidade de sílicas lamelares, especialmente filossilicatos 2:1, como agentes efetivos de reforço e barreira. Para alcançar este objetivo uma nova tecnologia de mistura e dispersão para a argila montmorilonita (MMT) foi desenvolvida. Baseia-se na Coagulação Dinâmica Contínua de Látex ("Continuous Dynamic Latex Coumpounding - CDLC), na qual MMT é misturada ao látex de borracha e bem dispersa em um regime especial de fluxo. Face à coagulação do látex foi possível preparar nanocompósitos com propriedades superiores. O método vale-se do potencial que a água possui de enfraquecer os contatos interlamelares da MMT. Látices de NR, SBR, NBR e XNBR foram investigados. As condições de processo afetam a morfologia dos nanocompósitos, determinada por MET e DRX. A polaridade das borrachas influencia a dispersão da MMT assim como as propriedades finais dos nanocompósitos. Comparando-se estes nanocompósitos com nanocompósitos obtidos com negro-de-fumo, sílica precipitada ou mesmo de argila obtidos pelo processo da incorporação no estado fundido, os de CDLC exibem desempenho de reforço e uma resistência à permeação superiores, aplicando-se frações volumétricas de carga bem inferiores.

Paralelamente, mostrou-se que é possível epoxidar polibutadieno comercial, diretamente do cimento de polimerização (solução de ciclohexano), até 30% em mol, face ao limite de solubilidade do mesmo no solvente. Nanocompósitos de polibutadieno epoxidado com argila foram preparados obtendo-se também propriedades melhores do que a borracha epoxidada pura.

Com estes resultados, o presente trabalho mostra novas oportunidades para os nanocompósitos poliméricos.

ABSTRACT

Nowadays, polymer nanocomposites received an increasing scientific and technological interest. Besides carbon black and silica which have been proven reinforcing nanofillers for a large variety of rubber, other types of functional nanoparticles are coming in the center of this attention. Especially two-dimensional nanoparticles (platelets) and one-dimensional tubes or fibers (i.e. carbon nanotubes) are serious candidates to determine large reinforcing effects as for less volume fraction than traditional fillers.

This work had as objective to investigate the epoxidation of polybutadiene and to explore the potential of layered silicas, especially 2:1 phyllosilicates, as reinforcing agents and effective permeation barriers. In order to achieve this objective a new mixing and dispersion technology for montmorillonite (MMT) was developed. This technology is based on "Continuous Dynamic Latex Compounding" (CDLC), in which MMT is mixed with a rubber latex and well dispersed in particular flow regime. Due to the coagulation of the latex, it was possible to prepare superior types of rubber nanocomposites. One important fact is that the interlayer contacts in the MMT tactoids are weakened by swelling in water. Latices of NR, SBR, NBR and XNBR have been used. It is shown that the process conditions affect the phase morphology of nanocomposites characterized by transmission electron microscopy and x-ray diffraction. The polarity of rubbers influence the dispersion of MMT as well as the properties of the resulting nanocomposites. Compared to nanocomposites filled with carbon black, precipitated silica, or those obtained by melt mixing, nanocomposites by CDLC demonstrate a better reinforcement and permeation resistance at far less volume fractions.

The epoxidation of commercial polybutadiene with high cis content, from its commercial solution (cyclohexan), was possible, but due to the solubility of epoxidized polymer, the system coagulated and gelled when a epoxidation degree of 30 mol% was reached, independent of the initial concentrations of reagents. Nanocomposites from polybutadiene, 14 and 19 mol% epoxidation degree, and organoclay were prepared. The mechanical and barrier properties had been superior to those compositions of epoxidized polybutadiene without clay.

By this achievements, the present work demonstrate new opportunities for polymeric nanocomposites.

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é hoje o centro das atenções em várias áreas da ciência. Ela está presente em muitos componentes eletrônicos, desde computadores até aparelhos de medicina e outros itens de alta tecnologia. No entanto, o marco inicial da mesma se deu já no final da década de 50, mais precisamente, em 29 de dezembro de 1959, em uma reunião da Sociedade Americana de Física realizada no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech). Nesta reunião, o físico e prêmio Nobel Richard Feynman profetizou em sua palestra intitulada “There’s plenty of room at the bottom” (Há muito espaço lá em baixo) que os materiais poderiam ser manipulados átomo por átomo. Assim, segundo Feynman, o objetivo da nanotecnologia é criar novos materiais e desenvolver novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas.

Na área da ciência de polímeros, muitos avanços tem sido alcançados com o uso de nanocargas. A adição de determinadas nanocargas mesmo em quantidades muito pequenas a determinados polímeros proporciona melhorias consideráveis nas propriedades mecânicas, na resistência ao calor e na resistência a permeabilidade a gases destes materiais. Estas melhorias permitem que os mesmos possam ser aplicados em diferentes segmentos industriais, tais como no setor de embalagens e no automotivo^{1,2}.

Nanocompósitos poliméricos são comumente definidos como a combinação de uma matriz polimérica e cargas, as quais apresentam no mínimo uma dimensão (comprimento, largura ou espessura) na ordem de nanômetros. O primeiro nanocompósito apresentado ao mercado foi desenvolvido pelo grupo Toyota, no Japão, na metade dos anos 80, e consistia de uma mistura de nylon-6 com montmorilonita¹. Comercialmente, além dos nanocompósitos obtidos a partir de argilas, como a montmorilonita, nanocompósitos de nanotubos de carbono tem sido apresentados. Enquanto os nanocompósitos a base de argilas melhoram as propriedades mecânicas, resistência ao calor e propriedades de barreira, os nanocompósitos com nanotubos de carbono conferem ainda propriedades de condutividade elétrica³.

Uma propriedade muito interessante que ambos, argilas e nanotubos de carbono, apresentam é a alta razão de aspecto, responsável pelas melhorias

alcançadas com estas nanocargas. A limitação do uso de nanotubos de carbono é o seu alto custo. Enquanto cargas como a montmorilonita são abundantes na natureza, nanotubos são raros e são substancialmente mais caros do que ouro¹. Assim, a montmorilonita é atualmente uma das cargas mais usadas para investigar a produção de nanocompósitos poliméricos.

A maioria dos estudos envolvendo obtenção de nanocompósitos poliméricos com montmorilonita descreve misturas mecânicas obtidas em misturador aberto ou fechado, processo não muito eficiente, e misturas em solução utilizando solventes, tais como tolueno, o que ambientalmente não é muito interessante, além da dificuldade para evaporar o solvente. Além disso, para ambos processos é aconselhado o uso da argila organicamente modificada a fim de compatibilizar com polímeros hidrofóbicos e alcançar melhores propriedades, uma vez que a mesma apresenta um maior espaçamento entre as placas de silicato possibilitando a intercalação do polímero.

O uso de argila natural, hidrofílica, torna-se possível quando látex é utilizado, uma vez que, normalmente, o meio de dispersão usado para o mesmo é a água. Alguns estudos tem sido apresentados usando látex, tanto natural como sintético, na produção de nanocompósitos com argilas. Entretanto, o método de obtenção é um método simples de coagulação.

Tendo em vista os excelentes resultados alcançados para a obtenção de nanocompósitos a base de látex e fibras de celulose^{4,5}, a partir de um equipamento desenvolvido e patenteado pelo Instituto Alemão de Tecnologia da Borracha⁶, que permite a coagulação dinâmica do látex com as fibras de celulose geradas *in situ*; abriu-se a possibilidade da preparação de nanocompósitos a base de látices e argila aplicando a coagulação dinâmica, buscando-se, além de uma boa distribuição e dispersão, a orientação das placas a partir de um fluxo induzido por uma determinada pressão.

Sabe-se também que a polaridade da argila é um fator, muitas vezes limitante, para atingir-se uma boa dispersão da mesma na matriz polimérica. Desta forma, tanto a borracha na forma de látex, quanto a introdução de grupamentos polares nas borrachas apolares, devem favorecer esta interação. Em um trabalho recente foi mostrado que o uso de argila combinada ao copolímero em bloco, SBS epoxidado, como agente compatibilizante, aumentou a tensão de impacto cerca de 60% sem redução do módulo⁷. Considerando que existem poucos estudos explorando o uso

de borrachas epoxidadas na obtenção de nanocompósitos e aliado ao fato que nosso grupo de pesquisa vem desenvolvendo trabalhos com epoxidação há alguns anos⁸⁻¹⁰, a obtenção de nanocompósitos a base de argila e borracha epoxidada torna-se também um atraente objeto de estudo.