

# CARACTERIZAÇÃO DA DISPERSÃO DE NANOARGILAS EM NANOCOMPÓSITOS DE NBR POR DIFRATOGRAFIAS DE RAIOS-X

Fabiula D. B. Sousa<sup>1\*</sup>, Carlos H. Scuracchio<sup>1</sup>, Gerson L. Mantovani<sup>1</sup>

<sup>1\*</sup> Centro de Engenharia Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas-CECS, Universidade Federal do ABC-UFABC – [fabuilasousa@gmail.com](mailto:fabuilasousa@gmail.com)

O objetivo do trabalho é o estudo da dispersão de nanoargilas em nanocompósitos de NBR, utilizando-se de difratografias de raios-X. Foram utilizadas as borrachas nitrílicas NBR 3330 e NBR 3350, ambas com 33% de acrilonitrila em peso, variando apenas os valores de viscosidade Mooney, e as nanoargilas bentonita, montmorilonita organicamente modificada (Cloisite 30B®) e montmorilonita sódica. Utilizou-se difração de raios-X a altos ângulos (WAXD). Os resultados mostram que há certa influência tanto do tipo de tratamento da argila quanto da massa molar do polímero no estado de intercalação da carga.

**Palavras-chave:** Nanocompósitos, NBR, montmorilonita, bentonita, difração de raios-X

*Characterization of nanoclays dispersion in NBR nanocomposites by X-ray difratografies*

The main objective of this work is the study of nanoclays dispersion in NBR nanocomposites by X-ray diffraction. Nitrile rubbers NBR 3330 and NBR 3350 were used, both with 33%wt of acrylonitrile and with different Mooney viscosity. The nanoclays were bentonite, organically modified montmorilonite (Cloisite 30B®) and sodic montmorilonite. The results showed that the intercalation state of the filler had influence of both, the type of treatment at which clay was submitted and the molar mass of the polymer.

**Keywords:** Nanocomposites, NBR, montmorilonite, bentonite, X-ray.

## Introdução

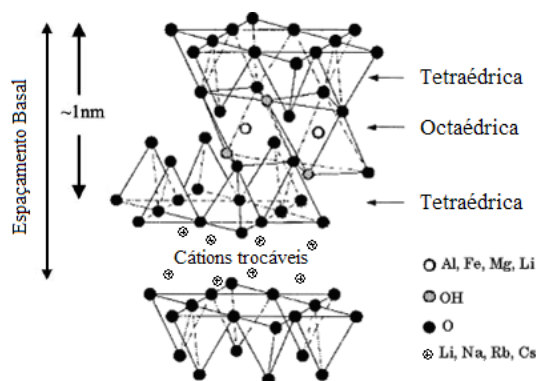
Nanocompósito é o resultado da união de dois ou mais tipos de materiais com propriedades distintas, sendo que a fase dispersa apresenta pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica [1]. São formados pela fase contínua ou matriz, fase dispersa ou reforço e região interfacial. As propriedades da matriz serão modificadas pela presença da fase dispersa.

A escala nanométrica vai das dimensões de aproximadamente 1 a 100 nanômetros, sendo que um nanômetro (nm) tem um bilionésimo de metro ( $10^{-9}$  m), ou aproximadamente 4 vezes o diâmetro de um átomo. Estruturas em escalas nanométricas como nanopartículas e nanocamadas possuem altos níveis de superfície específica (área da superfície de uma determinada porção de material, sendo dada em g ou  $\text{cm}^3$ ) e razão de aspecto (L/D, ou seja, a maior medida da nanocarga dividida pela menor), tornando-as ideais para uso em materiais poliméricos [1,2].

Dentre as nanocargas utilizadas em nanocompósitos destaca-se a argila Montmorilonita, um silicato do grupo das esmectitas que pertence à subclasse dos Filossilicatos 2:1, os quais possuem uma estrutura cristalina na forma de camadas. Cada camada consiste de dois tipos de folhas juntas na forma de sanduíche, o que é chamado de lamela (Figura 1) [3,4]. Uma é chamada de folha tetraédrica e é composta de dióxido de silício, enquanto a outra é chamada de folha octaédrica,

composta de hidróxido de alumínio ou magnésio [5]. A espessura de uma lamela é de aproximadamente 1nm, e suas dimensões laterais podem variar de 30nm até alguns microns, dependendo do silicato lamelar particular. São empilhadas juntas devido a forças iônicas e forças de van der Waals, e possuem um espaçamento uniforme entre as camadas, chamado de espaçamento basal, interlamelar ou galeria [6].

Substituições isomórficas dentro das camadas (por exemplo,  $Al^{3+}$  substituído por  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ , ou  $Mg^{2+}$  substituído por  $Li^{1+}$ ) ocorrem no caso da MMT nas unidades das camadas octaédricas, gerando cargas negativas que são contrabalançadas por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos localizados dentro das galerias, tais como os de Cálcio e Sódio. Este tipo de silicato lamelar é caracterizado por uma carga superficial moderada conhecida como capacidade de troca catiônica (CTC), e é geralmente expressa em miliequivalentes por 100 gramas (mequiv/100g) [3,7].



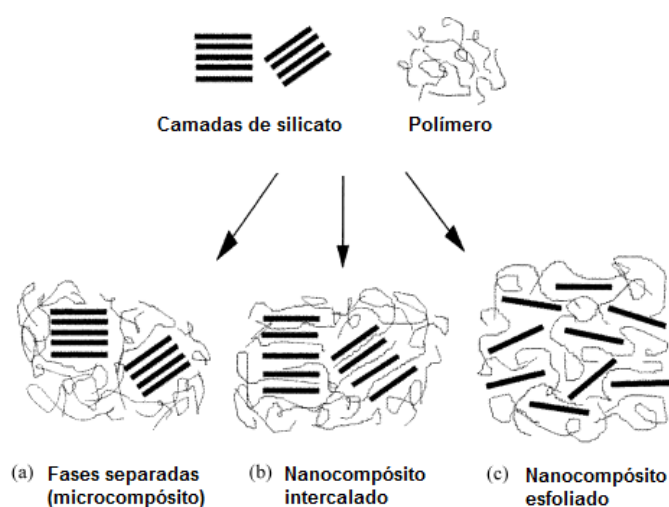
**Figura 1:** Estrutura dos 2:1 Filossilicatos [6].

Montmorilonita é encontrada em todo o mundo em pequenas quantidades, no seu estado geológico natural. Em grandes depósitos, onde o mineral pode ser encontrado em concentrações superiores a 50% das concentrações com uma variedade de outros minerais, ele é conhecido como Bentonita [8]. Nanocompósitos de matriz elastomérica têm atraído a atenção da indústria e de pesquisadores pela grande variação positiva das propriedades mecânicas quando comparados às propriedades dos elastômeros sozinhos [6]. Elastômeros são materiais poliméricos que podem experimentar deformações elásticas grandes e reversíveis a temperatura ambiente, possuindo como características a elasticidade, flexibilidade e tenacidade [7]. Entre os elastômeros encontram-se as borrachas e entre elas a borracha nitrílica - NBR, que possui comportamento elástico graças à presença de grandes cadeias poliméricas unidas por ligações cruzadas formadas pelo processo de vulcanização, sendo realizado através de reações químicas irreversíveis. Mesmo quando deformadas acima do dobro de seu comprimento inicial, as borrachas recuperam esta deformação instantaneamente e não mantêm qualquer deformação permanente [9].

A borracha nitrílica (NBR – Nitrile Butadiene Rubber) é um copolímero aleatório, composto de acrilonitrila e butadieno. É muito elástico e resistente ao inchamento em solventes orgânicos [7,10], possui excelente resistência a óleos, combustíveis e graxas, mas é sujeita a degradação a elevadas temperaturas [10]. A presença do grupo acrilonitrila, fortemente polar, confere ao elastômero resistência a compostos apolares e a fração polibutadieno a característica elástica [11].

Dependendo da natureza dos componentes usados (argila, cátion orgânico e matriz polimérica) e o método de preparação, três tipos principais de compósitos podem ser obtidos quando camadas de argila estão associadas a um polímero (Figura 2).

Quando o polímero é incapaz de penetrar entre as lamelas de silicato, um composto de fase separado (Fig. 2(a)) é obtido, cujas propriedades permanecem no grupo dos microcompósitos tradicionais. Além desta família clássica de compósitos, dois tipos de nanocompósitos podem ser obtidos: estrutura intercalada (Figura 2(b)), na qual uma cadeia polimérica única (e por vezes várias) é intercalada entre as camadas de silicato, resultando em uma morfologia de camadas múltiplas bem ordenadas, construído com alternância de camadas poliméricas e inorgânicas. Quando as camadas de silicato são completamente e uniformemente dispersas na matriz de polímero contínua, uma estrutura esfoliada ou delaminada é obtida (Figura 2(c)) [12].



**Figura 2:** Diferentes tipos de compostos decorrentes da interação entre as camadas dos silicatos e cadeias poliméricas: (a) fases separadas (microcompósito); (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado [12].

Para caracterizar a dispersão das argilas, a técnica de difratometria de raios-X é utilizada em larga escala. Em tais nanocompósitos, a estrutura de camadas múltiplas repetitiva é bem conservada, permitindo a determinação dos espaçamentos interlamelares. A intercalação das cadeias poliméricas normalmente aumenta o espaçamento interlamelar, em comparação com o espaçamento interlamelar do compósito tradicional, levando a uma mudança do pico de difração no sentido de valores de baixos de ângulos (ângulos e valores de espaçamentos de camadas sendo relacionados

através de relação de Bragg:  $\lambda=2.d.\text{sen}\theta$ , onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação de raio-X utilizada no experimento de difração, 'd' o espaçamento entre as lamelas da argila e ' $\theta$ ' é a medida do ângulo de difração) [12].

Quando o material está esfoliado, picos de difração não são mais visíveis nos difratogramas, devido aos grandes espaçamentos entre as camadas, ou porque o nanocompósito não apresenta ordenação alguma.

## **Experimental**

### *Materiais*

A borracha nitrílica (NBR) foi utilizada em duas versões, NBR 3330 e NBR 3350. NBR 3330 possui Viscosidade Mooney de 28 [ML(1 + 4) 100°C] e NBR 3350 de 48 [ML(1 + 4) 100°C], sendo que ambas possuem 33% de acrilonitrila em peso [13].

As nanoargilas utilizadas foram montmorilonita sódica, montmorilonita organicamente modificada (Cloisite 30B®), e bentonita.

### *Preparação dos nanocompósitos*

As borrachas nitrílicas em suas duas versões foram misturadas com sistema de vulcanização apropriado e nanocargas utilizando-se um moinho de rolos PRENMAR para laboratório.

As características de cura foram determinadas usando-se o reômetro tipo MDR 2000 fabricado pela Monsanto (Alpha Technologies), conforme a ASTM D 2084-95.

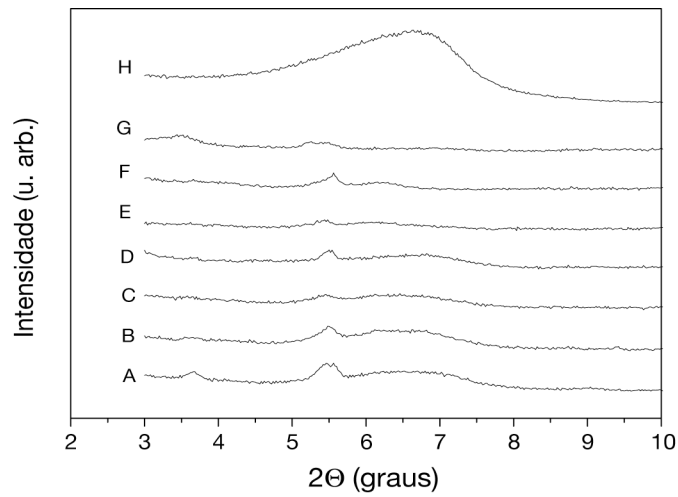
As composições foram vulcanizadas em uma prensa Tecnal TE-098-E2 a 160 °C por 4 minutos, utilizando um molde na forma de placas com dimensões 150x150x3 mm<sup>3</sup> e pressão de 45 Kgf/cm<sup>2</sup>. O material foi então cortado em forma de corpos de prova para ensaio de tração segundo a norma ASTM D412, tipo IV.

### *Análise de raios-X*

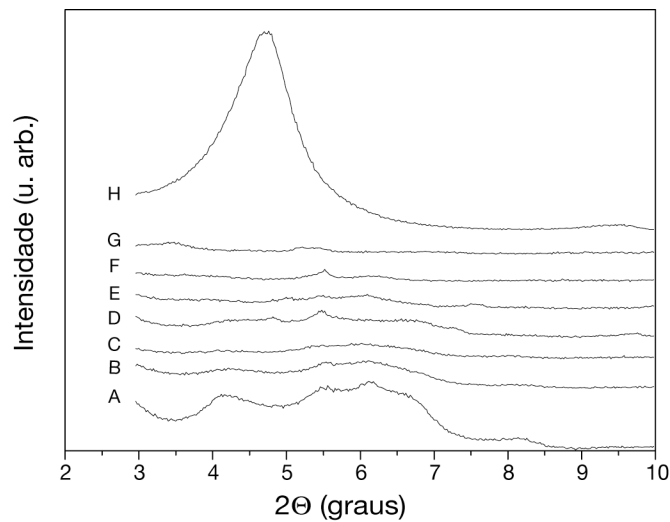
As medidas de difração de raios X a altos ângulos (WAXD) foram realizadas usando-se um difratômetro Rigaku (Rotaflex) modelo RU 200B, no modo de reflexão usando um feixe incidente com comprimento de onda de 1,542 Å a uma taxa de varredura de 2°/min, em um intervalo de 2 $\theta$  de 2 a 10°.

## **Resultados e Discussão**

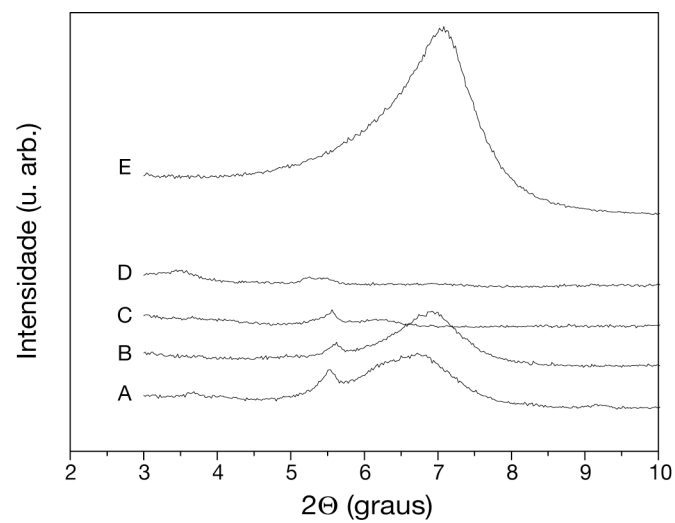
Os resultados encontram-se nos gráficos e tabela a seguir.



**Figura 3:** Difratomogramas de (A) NBR 3350 com 7 phr de Bentonita, (B) NBR 3350 com 5 phr de Bentonita, (C) NBR 3350 com 3 phr de Bentonita, (D) NBR 3330 com 3 phr de Bentonita, (E) NBR 3350 com 1 phr de Bentonita, (F) NBR 3350, (G) NBR 3330, (H) Bentonita; phr: *parts per hundred rubber*.



**Figura 4:** Difratomogramas de: (A) NBR 3350 com 7 phr de Cloisite 30B®, (B) NBR 3350 com 5 phr de Cloisite 30B®, (C) NBR 3350 com 3 phr de Cloisite 30B®, (D) NBR 3330 com 3 phr de Cloisite 30B®, (E) NBR 3350 com 1 phr de Cloisite 30B®, (F) NBR 3350, (G) NBR 3330, (H) Cloisite 30B®; phr: *parts per hundred rubber*.



**Figura 5:** Difratomogramas de: (A) NBR 3350 com 3 phr de MMT Sódica, (B) NBR 3330 com 3 phr de MMT Sódica, (C) NBR 3350, (D) NBR 3330, (E) MMT Sódica; phr: *parts per hundred rubber*.

**Tabela 1:** Valores de  $2\theta$ (graus) e  $d(\text{Å})$  das amostras analisadas por difração de raios-X a altos ângulos (WAXD).

| Amostra                               | $2\theta$ (graus) | $d$ (Å) | Amostra                               | $2\theta$ (graus) | $d$ (Å) |
|---------------------------------------|-------------------|---------|---------------------------------------|-------------------|---------|
| Bentonita                             | 6,7               | 13,2    | NBR 3330 com 3phr                     | 7,3               | 12,1    |
| Cloisite 30B®                         | 4,7               | 18,8    | de Cloisite 30B®                      | 9,8               | 9       |
| MMT Sódica                            | 7,1               | 12,5    |                                       | 5,1               | 17,3    |
| NBR 3330                              | 3,5               | 25,2    | NBR 3350 com 1phr<br>de Cloisite 30B® | 5,5               | 16,1    |
|                                       | 5,2               | 16,9    |                                       | 6,1               | 14,5    |
| NBR 3350                              | 5,5               | 16,1    |                                       | 7,6               | 11,6    |
|                                       | 6,2               | 14,3    |                                       | 4,1               | 21,6    |
| NBR 3330 com 3phr<br>de Bentonita     | 5,5               | 16,1    | NBR 3350 com 3phr<br>de Cloisite 30B® | 5,4               | 16,4    |
|                                       | 6,8               | 13      |                                       | 5,9               | 14,9    |
| NBR 3350 com 1phr<br>de Bentonita     | 5,4               | 16,4    |                                       | 8,1               | 10,9    |
|                                       | 6,1               | 14,5    |                                       | 4,3               | 20,6    |
| NBR 3350 com 3phr<br>de Bentonita     | 5,4               | 16,4    | NBR 3350 com 5phr<br>de Cloisite 30B® | 5,6               | 15,8    |
|                                       | 6,4               | 13,8    |                                       | 6,1               | 14,5    |
| NBR 3350 com 5phr<br>de Bentonita     | 5,5               | 16,1    |                                       | 8,2               | 10,8    |
|                                       | 6,4               | 13,8    |                                       | 4,2               | 21      |
| NBR 3350 com 7phr<br>de Bentonita     | 3,7               | 23,9    | NBR 3350 com 7phr<br>de Cloisite 30B® | 5,5               | 16,1    |
|                                       | 5,5               | 16,1    |                                       | 6,2               | 14,3    |
|                                       | 6,5               | 13,6    |                                       | 8,2               | 10,8    |
| NBR 3330 com 3phr<br>de Cloisite 30B® | 3,7               | 23,9    | NBR 3330 com 3phr                     | 5,6               | 15,8    |
|                                       | 4,3               | 20,6    | de MMT Sódica                         | 6,9               | 12,8    |
|                                       | 4,9               | 18      |                                       | 3,7               | 23,9    |
|                                       | 5,5               | 16,1    | NBR 3350 com 3phr                     | 5,5               | 16,1    |
|                                       | 6,7               | 13,2    | de MMT Sódica                         | 6,7               | 13,2    |

Em geral, percebe-se que os picos são deslocados para a esquerda (ângulos inferiores) relativamente ao pico da borracha sem nanocarga (Tabela 1), sugerindo intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas das argilas [14].

Em relação às misturas com Bentonita (Figura 3), houve intercalação das lamelas pelas cadeias poliméricas de ambas as borrachas, porém houve menor intercalação da NBR 3350 com 7 phr de Bentonita, provavelmente devido à grande quantidade de nanocarga presente em comparação com as demais amostras.

Já no caso de nanocompósitos com Cloisite 30B® (Figura 4), não há ocorrência visível de picos associados à argila para as composições com até 5% de argila, fato que pode ser devido à completa esfoliação da argila. Porém, esta hipótese deverá ser comprovada por análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão, que será a próxima etapa deste trabalho. Com 7 phr de nanocarga percebe-se no difratograma a presença de vários picos, devido aos prováveis diferentes níveis de intercalação presentes no nanocompósito, gerados pela elevada quantidade de nanocarga no nanocompósito. Observa-se um alargamento do pico associado à argila, inclusive sugerindo uma população de argilas com um menor espaçamento basal entre as lamelas do que aqueles da argila modificada original. Uma melhor investigação deverá ser feita, já que não se espera degradação dos modificadores orgânicos da argila devido ao fato de que as misturas foram realizadas a temperaturas pouco acima da ambiente.

Em relação às misturas com Montmorilonita sódica (Figura 5), comparando-se NBR 3330 e NBR 3350 percebe-se um leve alargamento do pico no nanocompósito de NBR 3350, havendo um maior nível de intercalação nesse caso. Também se pode observar a presença de um novo pico a menores valores de  $\theta$ , ou seja, aparentemente ocorre um fenômeno de intercalação de polímero de forma

discreta, gerando uma população de argila com ordenação empilhada, porém com aproximadamente a mesma distância interlamelar. Os picos observados nos nanocompósitos com MMT sódica foram os que sofreram menores variações em relação aos picos das borrachas sem carga, quando comparados aos demais nanocompósitos estudados. O fato ocorreu provavelmente pela pequena interação existente entre as fases do nanocompósito, já que o polímero é orgânico e a nanoargila inorgânica.

Observou-se também que, quando comparados os resultados encontrados das misturas com NBR 3330 e NBR 3350, valores de 'd' mais elevados são encontrados no último caso. Isto pode ser devido à maior viscosidade do polímero, que gera maiores tensões de cisalhamento durante a mistura, podendo forçar uma separação das camadas de argila e a intercalação do polímero.

## **Conclusões**

A incorporação de montmorilonitas modificadas e não modificadas em NBR, por meio de mistura em moinho de rolos mostrou-se um meio viável, rápido e simples para obtenção de materiais reforçados. Os resultados de raios-X mostram que houve intercalação do polímero entre as lamelas da argila, principalmente quando modificadas organicamente. A massa molar do polímero parece ter um efeito importante sobre o estado de intercalação, sendo que maiores massas molares, ou seja, maiores viscosidades dos polímeros levam a um maior nível de intercalação. O uso de argila sem modificadores orgânicos levou a uma intercalação discreta da argila pelo polímero, fato que abre novas possibilidades de investigação futura.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem a Petroflex, Flexsys, Indukern e Parabor pela doação de material; CAPES, FAPESP (processo número 2008/03331-0) e CNPq (Proj. Nº 481853/2007-3) pelo apoio financeiro; Flexsys, Pirelli e DEMAR – EEL – USP pela utilização das instalações laboratoriais.

## **Referências Bibliográficas**

- [1] J. H. KOO; J. H.; *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*, McGraw-Hill, USA, 2006.
- [2] [www.nano.gov](http://www.nano.gov), 18/05/09.
- [3] S. JOLY; G. GARNAUD; R. OLLITRAULT; L. BOKOBZA *Chem. Mater.* 2002,14.
- [4] E. P. GIANNELIS; R. KRISHNAMOORTI; E. MANIAS. *Polymers in Confined Environments*. 1999, 138, 107-147.

- [5] K. OKAMOTO; S. S. RAY; M. OKAMOTO *Journal of Polymer Science Part B – Polymer Physics*. 2003, 41, 3160-3172.
- [6] B. K. G. THENG. *Geoderma*. 1974, 15, 243-251.
- [7] S. S. RAY; M. OKAMOTO. *Progress in Polymer Science*. 2003, 28, 1539–1641.
- [8] M. XANTHOS; *Functional Fillers for Plastics*, New York, 2005.
- [9] W. D. CALLISTER JR.; *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Trad. Murilo Stamile Soares, LTC, Rio de Janeiro, 2002.
- [10] M. ARROYO; M. A. LÓPEZ-MANCHADO; B. HERRERO. *Polymer*. 2003, 44, 2447–2453.
- [11] W. JINCHENG; C. YUEHUI; W. JIHU. *Journal of Elastomers and Plastics*. 2005, 37.
- [12] M. ALEXANDRE; P. DUBOIS. *Materials Science and Engineering*. 2000, 28.
- [13] <http://www.altrubber.com/nbr.html>, 18/05/2009.
- [14] C.G. MARTINS; N. M. LAROCCA; D.R. PAUL; L.A. PESSAN. *Polymer*. 2009, 50, 1743–1754.