

## **Determinação das propriedades reométricas, mecânicas, densidade de ligações cruzadas e parâmetros termodinâmicos de nanocompósito de látex de SBR com mica sintética**

### **Dertermination of the rheometric, mechanical, crosslinking density and thermodynamic parameters of SBR latex nanocomposite with synthetic mica**

DOI:10.34117/bjdv8n3-231

Recebimento dos originais: 14/02/2022

Aceitação para publicação: 18/03/2022

#### **Skarlet Toledo Caetano**

Mestre em Engenharia Química

Instituição: Instituto de Macromoléculas - IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro -UFRJ

Endereço: Cidade Universitária – Av. Horácio Macedo, 2.030 Centro de Tecnologia, Bloco J. CEP 21941-598. Rio de Janeiro, RJ, Brasil

E-mail: skarlet.toledo@yahoo.com.br.

#### **Amanda Galvão Carvalho**

Graduanda em Engenharia Química

Instituição: Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ

Endereço: Universidade Federal do Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia. Av. Athos da Silveira Ramos, 149. Escola de Química Bloco E - Sala E-201. CEP 21941-909. Ilha do Fundão, Rio de Janeiro. Brasil

E-mail: amandagcar@gmail.com

#### **Cléverson Fernandes Senra Gabriel**

Mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Instituição: Instituto Nacional de Tecnologia- Laboratório de Tecnologia de Materiais Poliméricos

Endereço: Av. Venezuela, 82 – Praça Mauá - CEP 20.081-312 - Rio de Janeiro/RJ

E-mail: cleverson.fernandes@hotmail.com

#### **Thiago Castro Lopes**

Químico Industrial

Instituição: Universidade Federal do Rio de Janeiro -UFRJ

Endereço: Universidade Federal do Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia. Av. Athos da Silveira Ramos, 149. Escola de Química Bloco E - Sala E-201. CEP 21941-909. Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: th.ufrj@gmail.com

#### **Regina Célia Reis Nunes**

Doutora em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Instituição: Instituto de Macromoléculas - IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro -UFRJ

Endereço: Cidade Universitária – Av. Horácio Macedo, 2.030 Centro de Tecnologia, Bloco J. CEP 21941-598. Rio de Janeiro, RJ, Brasil

E-mail: rcnunes@ima.ufrj.br

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi produzir e analisar nanocompósitos de copolímero de butadieno-estireno (SBR), partindo da coagulação do látex SBR com mica sintética Somasif ME-100 em diferentes proporções, 0, 2, 4, 6, 8 e 10 phr. As propriedades reométricas e mecânicas destas composições foram determinadas, e verificou-se que a mica sintética age como uma carga semirreforçadora. A densidade de ligações cruzadas e os aspectos termodinâmicos sugerem alguma interação SBR-mica sintética, corroborada pelos resultados reométricos e mecânicos.

**Palavras-chave:** látex de copolímero de butadieno estireno (SBR), mica ME-100, propriedades físico- mecânicas, parâmetros termodinâmicos.

## ABSTRACT

The objective of this work was to produce and analyze butadiene-styrene copolymer (SBR) nanocomposites, starting from the coagulation of SBR latex with Somasif ME-100 synthetic mica in different proportions, 0, 2, 4, 6, 8 and 10 phr. The rheometric and mechanical properties of these compositions were determined, and it was found that the synthetic mica acts as a semi-reinforcing filler. The cross-link density and thermodynamic aspects suggest some SBR-synthetic mica interaction, corroborated by the rheometric and mechanical results.

**Keywords:** styrene butadiene copolymer (SBR) latex, ME-100 mica, physical-mechanical properties, thermodynamic parameters.

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos muitos pesquisadores têm estudado nanocompósitos formados por borrachas contendo argilas naturais ou sintéticas como carga de reforço, devido as suas excelentes propriedades de barreira, resistência mecânica, térmica e inflamabilidade, aliadas ao baixo custo [1-6]. As argilas naturais apresentam algumas desvantagens como a presença de contaminantes, composição variável, cor, defeitos cristalográficos, etc. Por outro lado, as argilas sintéticas apresentam composição química controlada, pureza, alta cristalinidade e coloração clara. Um tipo de argila sintética que vem sendo estudada é a fluoromica Somasif ME-100 por possuir capacidade de inchamento em água [7-9]. Somasif ME-100 é o nome comercial de um filossilicato expansível, produzido pela modificação do talco com  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , e possui uma estrutura semelhante à montmorilonita (MMT), isto é, em presença solução aquosa se esfolia formando nanocompósitos com matriz polimérica [7-14].

O copolímero de butadieno-estireno (SBR) é um dos elastômeros sintéticos mais utilizados pela indústria de pneumáticos e também pela indústria de maneira geral, em função da facilidade de processamento e do seu baixo custo de produção. Além disso, o

SBR também está disponível na forma de látex, o que permite que ele seja misturado com a suspensão aquosa de argila seguida pela coagulação para produzir nanocompósitos [14-17].

Neste contexto, a proposta deste trabalho foi produzir nanocompósitos de copolímero de butadieno-estireno (SBR) com mica sintética partindo da coagulação do látex de SBR com a nanocarga sintética fluoromica Somasif ME-100, que neste trabalho será referenciada como mica ME-100. Os nanocompósitos foram produzidos nas proporções SBR/ME-100: 100/0; 100/2; 100/4; 100/6; 100/8 e 100/10 em phr (partes por 100 partes de resina) e foram determinadas as propriedades reométricas, mecânicas, a densidade de ligações cruzadas e os parâmetros termodinâmicos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram: látex do copolímero de butadieno-estireno (SBR) tipo 1502, tendo 23,5 % em peso de estireno, fornecido pela ARLANXEO S.A.; fluoromica Somasif ME-100 ou mica sintética, fornecida pela CO-OP Chemical Co. Ltd. Japan, com capacidade de troca catiônica (CEC) de 120 meq/100g, e composição química geral  $(\text{Na})_{2x}(\text{Mg})_{3-x}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F}_y\text{OH}_{1-y})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $0,15 < x < 0,5$ ;  $0,8 < y < 1,0$ . Os demais reagentes: óxido de zinco (ZnO), ácido esteárico (AE), enxofre (S), dissulfeto de benzotiazila (MBTS), difenilguanidina (DPG), dissulfeto de tetrametil tiuram (TMTD), 2-pentaeritritol tetrakis 3-(3.5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato (Irganox 1010) foram doados pela Vipal Borrachas. Todos os materiais foram utilizados como recebido.

### 2.2 PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS POR COAGULAÇÃO

Foram preparados nanocompósitos elastoméricos utilizando o látex de SBR e a mica sintética ME-100. Inicialmente a mica ME-100 foi dispersa em água destilada sob agitação magnética, à temperatura ambiente, durante 24 horas, para ocorrer o seu intumescimento. Em seguida a ME-100 foi esfoliada utilizando um ultraturrax. O teor de mica sintética estudado foi de 0, 2, 4, 6, 8 e 10 phr. Em um sistema formado por um agitador mecânico e um béquer foram adicionados: a água destilada, o látex de SBR contendo o antioxidante e a suspensão de mica esfoliada. O sistema resultante foi mantido com agitação lenta por uma hora. Após este período foi realizada a coagulação, e o

sistema foi filtrado, lavado, e seco em estufa com circulação forçada de ar a 100°C até peso constante. Os nanocompósitos obtidos do látex de SBR foram nomeados de SBRLX onde SBRL se refere ao látex de SBR e X ao teor de ME-100 estudado sendo: SBRL0, SBRL2, SBRL4, SBRL6, SBRL8, SBRL10.

### 2.3 OBTENÇÃO DAS COMPOSIÇÕES VULCANIZÁVEIS

As composições vulcanizáveis de SBRLX foram preparadas de acordo com a norma ASTM D 3185, com base na formulação mostrada na Tabela 1, adaptada de Zhang *et al.*, 2005 [1] e Zine, 2011 [18] utilizando o misturador de rolos LRMR-SC-150/0 da marca Lab Tech Engineering Company LTDA, à temperatura de 50°C ± 5°C e com a velocidade dos rolos, em rpm, de 24:34.

Tabela 1: Formulação das composições de SBRL com ME-100 em phr<sup>(a)</sup>

Componentes	SBRL0	SBRL2	SBRL4	SBRL6	SBRL8	SBRL10
SBR	100	100	100	100	100	100
MICA ME-100	0	2	4	6	8	10
Óxido de zinco	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Ácido Esteárico	2	2	2	2	2	2
Enxofre	2	2	2	2	2	2
MBTS <sup>(b)</sup>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
DPG <sup>(c)</sup>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
TMTD <sup>(d)</sup>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Irganox1010 <sup>(e)</sup>	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

(a) phr (partes por 100 partes de resina)

(b) dissulfeto de benzotiazila; (c) difenilguanidina; (d) dissulfeto de tetrametil tiuram;

(e) pentaeritritol tetrakis 3-(3.5-di-terc-butil-4-hidroxifenil

### 2.4 CARACTERIZAÇÃO

#### 2.4.1 Parâmetros reométricos

Todas as misturas preparadas foram analisadas no Analisador de Processamento de Borracha RPA 2000 da Alpha Technologies, na temperatura de 160°C, arco de 1°, por 30 minutos, seguindo o método ASTM D 2084 (“Vulcanization using oscillating disk cure meter”). Os seguintes parâmetros reométricos foram determinados: torque máximo (MH), torque mínimo (ML), tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ), tempo de pré-cura ( $t_{s1}$ ), e Índice de velocidade de cura ( $CRI = 100/(t_{90} - t_{s1})$ ) [19].

O processo de vulcanização foi realizado por moldagem por compressão em prensa hidráulica de bancada, à temperatura de 160°C e sob pressão de 1034 x 10<sup>5</sup> Pa. O tempo utilizado para moldagem foi o tempo ótimo de cura (t<sub>90</sub>) determinado pelo RPA.

#### 2.4.2 Propriedades Mecânicas

A dureza foi determinada no durômetro Shore A segundo ASTM D2240 e os ensaios de resistência à tração e resistência ao rasgamento foram realizados na máquina de teste universal EMIC modelo DL3000, com célula de carga de 1 kN.

A determinação da resistência à tração teve por base a norma DIN 53504, com os corpos de prova modelo S2, e resistência ao rasgamento seguiu a norma ASTM D624 com os corpos de prova modelo C.

Foi considerado como resultado final de cada composição para os diferentes ensaios mecânicos a mediana de cinco corpos de prova testados.

#### 2.4.3 Densidade de ligações cruzadas

A densidade de ligações cruzadas foi determinada pelo RPA, que é um método fundamentado na teoria de que as borrachas vulcanizadas apresentam dois tipos de ligações cruzadas: uma física (X<sub>físico</sub>) proveniente dos nós físicos (*entanglements*) e outra química (X<sub>químico</sub>) derivada do processo de vulcanização. Por esse método é necessário determinar o módulo elástico (G') dos compostos não curados e curados na temperatura de 100°C, com 0,25° de deformação e frequências de 5Hz e 0,5Hz, respectivamente [20-21]. As equações necessárias para a obtenção da densidade de ligações cruzadas estão mostradas abaixo:

$$X_{total} = X_{físico} + X_{químico} \quad \text{Equação (1)}$$

$$X_{físico} = \frac{G'_{antesdatura} (5Hz)}{2RT} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde R é a constante dos gases (8,314 L·kPa·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>) e T é a temperatura em Kelvin.

$$X_{total} = \frac{G'_{apóscura} (0,5Hz)}{2RT} \quad \text{Equação (3)}$$

$$X_{químico} = \frac{\text{Logo: } G'_{apósacura} (0,5\text{Hz}) - G'_{antesdacura} (5\text{Hz})}{2RT}$$

Equação (4)

Se a formulação a ser analisada apresentar carga em sua composição é necessário determinar a sua contribuição na densidade de ligações cruzadas totais e descontá-la para obter um valor de módulo complexo mais próximo do que teria a borracha não carregada. Isso pode ser feito através da equação de Guth-Gold com correção de Medalia [20] Equação 5.

$$G'_{COMCARGA} = G'_{SEMCARGA} \cdot (1 + 2,5 \varphi + 14,1 \varphi^2)$$

Equação (5)

Onde  $\varphi$  é a fração de volume de carga (volume de carga / volume total).

A densidade de ligações cruzadas também foi calculada de acordo com a equação de Flory-Rehner (Equação 6) [22, 23] que é fundamentada na técnica do inchamento no equilíbrio em solventes orgânicos. Foram preparados corpos de prova com dimensões de 20 x 20 x 2 mm<sup>3</sup> e os testes foram feitos em duplicata. As amostras foram imersas em tolueno na temperatura ambiente e ao abrigo da luz até atingir o equilíbrio de inchamento. Após a determinação das massas das amostras inchadas elas foram secas em estufa à vácuo a 30 °C até peso constante e então foram novamente pesadas.

$$\eta = - \left[ \frac{\ln(1 - Vr) + Vr + \chi Vr^2}{V_0 \left( Vr^{\frac{1}{3}} - \frac{Vr}{2} \right)} \right]$$

Equação (6)

Onde:  $\eta$  é a densidade de ligações cruzadas mol/cm<sup>3</sup>; Vr é a fração volumétrica de borracha na amostra inchada; V<sub>0</sub> é o volume molar do solvente (106,29 cm<sup>3</sup>/gmol) [24] e  $\chi$  é o parâmetro de interação entre o solvente e o elastômero (0,3135) [25]. Para calcular a fração de volume de borracha presente na rede inchada, Vr, utilizou-se a Equação 7:

$$V_r = \frac{\left( \frac{M_1 - M_c}{\rho_2 - \rho_c} \right)}{\left\{ \left( \frac{M_1 - M_c}{\rho_2 - \rho_c} \right) + \left[ \frac{(M_2 - M_3)}{\rho_1} \right] \right\}}$$

Equação (7)

Onde:  $V_r$  é fração de volume de borracha inchada;  $M_1$  é a massa da amostra antes do inchamento;  $M_2$  é a massa da amostra inchada;  $M_3$  é a massa da amostra seca após o inchamento;  $M_c$  é a massa da carga na amostra;  $\rho_1$  é a densidade do solvente;  $\rho_2$  é a densidade da amostra;  $\rho_c$  é a densidade da carga.

#### 2.4.4 Parâmetros Termodinâmicos

Os efeitos termodinâmicos que ocorrem durante o inchamento das cadeias de borracha também foram estudados. A expansão da borracha na presença de um solvente irá modificar significativamente a entropia conformacional ( $S$ ) e a energia livre de Gibbs ( $G$ ) [26, 27].

A energia livre de Gibbs elástica ( $\Delta G$ ) para os nanocompósitos SBRLX pode ser estimada utilizando a Equação (8) de Flory-Huggins [23].

$$\Delta G = R.T [\ln(1 - Vr) + Vr + \chi(Vr)^2]$$

Equação (8)

Onde:  $R$ : constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J. K}^{-1}. \text{ mol}^{-1}$ ).  $T$  é a temperatura absoluta.  $V_r$  é a fração de volume de borracha presente na rede inchada e  $\chi$  é o parâmetro de interação borracha - solvente.

A partir da teoria estatística da elasticidade da borracha é possível determinar  $\Delta S$ , assumindo que nenhuma mudança na energia interna das cadeias ocorre durante a deformação. (Equação 9) [26, 27].

$$\Delta G = -T \Delta S$$

Equação (9)

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 PARÂMETROS REOMÉTRICOS

A Tabela 2 apresenta os parâmetros reométricos. Observa-se que o torque mínimo  $ML$  que significa a viscosidade da composição antes da cura, teve um aumento pouco significativo com o teor de carga. O torque máximo  $MH$  relacionado à rigidez molecular após a cura, influenciado tanto pelo sistema de cura como pela carga presente, e melhor representado pelo  $\Delta M$  ( $\Delta M = MH - ML$ ) apresentou para a composição com 10 phr de mica, um aumento de 145,8 % em relação à composição sem carga, indicando o caráter semirreforçadora desta carga. Como os valores de torque mínimo não foram

influenciados pela presença da carga, a contribuição do aumento do  $\Delta M$  pode sugerir também a influência da mica na formação das ligações cruzadas. O tempo de pré-vulcanização ( $t_{s1}$ ) é o tempo máximo de residência onde é possível processar o material antes que inicie a vulcanização, mostrou um pequeno aumento com a adição de ME-100. O mesmo comportamento ocorreu para o tempo necessário para a formação de 90% das ligações cruzadas ( $t_{90}$ ), mas de uma forma mais efetiva. Estes resultados influenciaram o cálculo do índice de velocidade de cura (CRI), onde baixos valores indicam lenta reação de vulcanização. Os resultados mostram um decréscimo no CRI com o aumento do teor de mica ME-100, indicando que a presença de mica ME-100 está interferindo de alguma maneira na velocidade de cura e deixando a reação mais lenta. Para a composição com 10 phr de mica ME-100 o decréscimo na velocidade foi de 34,75 % em relação à composição sem carga.

No trabalho de Jia *et al.*, 2006 [28] referente a nanocompósitos de SBR/argila não modificada, houve um tempo maior para a formação da cura na presença da carga, que foi afirmado pelos autores como a formação de ligação de hidrogênio. Este comportamento pode justificar o comportamento dos nanocompósitos em estudo, uma vez que o mesmo sistema de cura de Jia *et al.*, 2006 [28] foi usado neste trabalho.

Tabela 2: Parâmetros Reométricos para as composições de SBRL com ME-100

Parâmetros	SBRL0	SBRL2	SBRL4	SBRL6	SBRL8	SBRL10
ML (dN m)	0,77	0,87	0,8	0,87	0,91	1,05
MH (dN m)	4,81	8,79	10,06	10,28	10,36	10,98
$\Delta M$ (dN m)	4,04	7,91	9,26	9,41	9,45	9,93
$t_{90}$ (min)	2,95	2,9	3,53	3,63	3,99	5,01
$t_{s1}$ (min)	0,68	0,99	1,52	1,55	1,62	1,53
CRI, %	44,05	52,36	49,75	48,08	42,19	28,74

Fonte: O autor

### 3.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A Tabela 3 apresenta os resultados de alongamento na ruptura, tensão na ruptura (resistência à tração), módulo a 100%, resistência ao rasgamento e dureza para as composições de SBRL com mica ME-100.

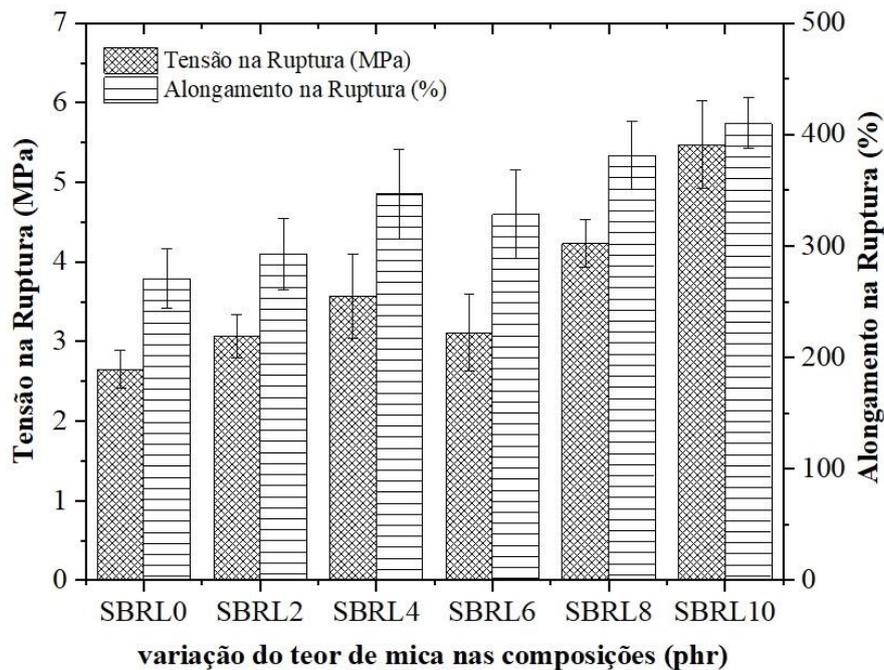
Tabela 3: Propriedades Mecânicas para as composições de SBRL com ME-100

Propriedade	SBRL0	SBRL2	SBRL4	SBRL6	SBRL8	SBRL10
Alongamento na Ruptura (%)	271 ± 27	293 ± 32	346 ± 40	329 ± 40	381 ± 30	410 ± 23
Tensão na ruptura (MPa)	2,7 ± 0,2	3,1 ± 0,3	3,6 ± 0,5	3,1 ± 0,5	4,2 ± 0,3	5,5 ± 0,6
Módulo a 100 % (MPa)	1,0 ± 0,12	1,3 ± 0,07	1,4 ± 0,05	1,4 ± 0,05	1,6 ± 0,12	1,72 ± 0,15
Resistência ao Rasgamento (N/mm)	16,7 ± 2,6	13,9 ± 4,3	17,9 ± 2,1	18,4 ± 2,80	23,5 ± 2,2	21,53 ± 3,8
Dureza (Shore A)	40 ± 1,3	44 ± 0,8	46 ± 0,5	46 ± 1,4	48 ± 0,5	54 ± 0,8

Fonte: O autor

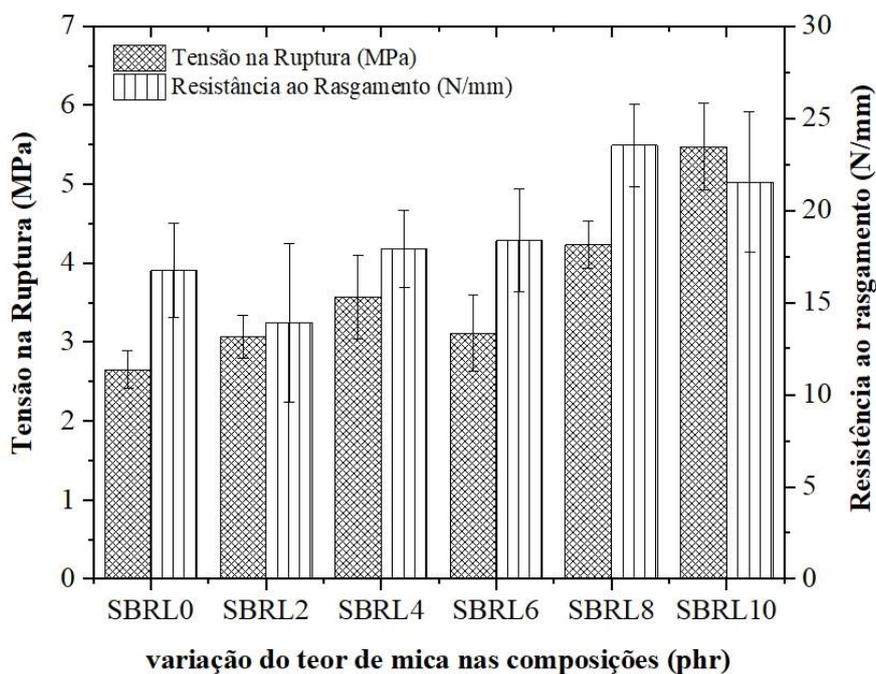
A Tabela 3 mostra que, em relação à composição sem carga, os resultados dos nanocompósitos são superiores. Para os nanocompósitos, o alongamento na ruptura, tensão na ruptura e resistência ao rasgamento apresentaram um discreto aumento com a adição de mica ME-100. O aumento de alongamento na ruptura pode ter ocorrido devido a acomodação das lamelas da mica nas cadeias de borracha, causando assim um “efeito deslizante”. Avaliando os nanocompósitos em relação à tensão na ruptura (resistência a tração) e resistência ao rasgamento pode-se notar que até 6 phr de ME-100 os resultados estão próximos, dentro do erro experimental, havendo um aumento nas propriedades a partir deste valor, tendo como melhor resultado para tensão na ruptura a composição com 10 phr e para resistência ao rasgamento a com 8 phr. Estes resultados permitem classificar a mica ME-100 como carga semirreforçadora. As Figuras 1 e 2 mostram, respectivamente, os resultados de tensão na ruptura e de alongamento na ruptura e de tensão na ruptura e resistência ao rasgamento para as composições estudadas.

Figura 1: Tensão na ruptura (MPa) e Alongamento na Ruptura (%) para as composições de SBRL com mica ME-100.



Fonte: O autor

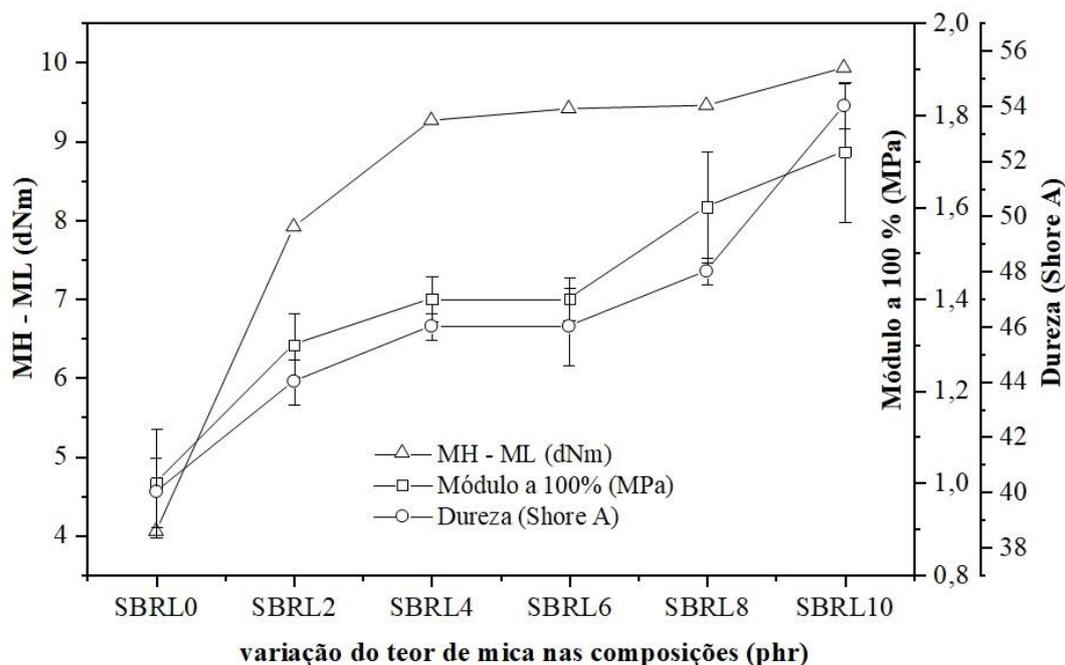
Figura 2: Tensão na ruptura (MPa) e Resistência ao Rasgamento (N/mm) para as composições de SBRL com mica ME-100.



Fonte: O autor

Os resultados de Módulo a 100%, dureza e delta torque ( $\Delta M$ ), que são influenciados pelo sistema de cura e presença de carga estão mostrados na Figura 3. Houve um pequeno aumento dessas propriedades, tendo como melhor resultado o nanocomposto SBRL10 com teor máximo de mica sintética estudado neste trabalho.

Figura 3: Delta torque ( $\Delta M$ ) (dNm), Módulo a 100% (MPa) e Dureza (Shore A) para as composições de SBRL com mica ME-100.



Fonte: O autor

### 3.3. DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS

A densidade de ligações cruzadas para composição sem carga e para os nanocompósitos foi determinada por dois métodos: na Tabela 4 estão mostrados os resultados determinados pelo RPA, e na Tabela 5 os resultados determinados pelo método do inchamento em solvente no equilíbrio.

Por RPA obtêm-se o teor físico das ligações cruzadas relacionado à morfologia das composições e o teor total que é a soma da contribuição química e física na formação da rede de cura. Os resultados do teor físico dos nanocompósitos indicaram pouca contribuição da carga na morfologia das composições, pela proximidade dos valores com a composição sem carga. O maior aumento foi de 2,86% para SBRL10.

O valor da densidade total apresentou valores bem superiores, como consequência das contribuições químicas que são influenciadas pelo ~~ao~~ sistema de vulcanização e demais interações, e teve um aumento de 132,47% para 10 phr de ME-100 em relação à composição sem carga. De acordo com os resultados estudados, o aumento do teor de mica ME-100 nas composições de SBRL favorece a formação de ligações cruzadas, contribuindo de alguma forma com o sistema de cura presente, o que corrobora os resultados reométricos e mecânicos podendo classificar a mica ME-100 como semirreforçadora para SBR.

Tabela 4: Densidade de Ligação Cruzada para as composições de SBRL com ME-100 pelo método RPA

Crosslink density (SBRL)	SBRL0	SBRL2	SBRL4	SBRL6	SBRL8	SBRL10
$(X_{total})(10^{-5} \text{ mol/cm}^3)$	4,68	7,99	8,75	8,87	9,03	10,88
$(X_{ffisico})(10^{-5} \text{ mol/cm}^3)$	3,14	2,92	2,84	2,9	3,07	3,23
$X_{químico} (10^{-5} \text{ mol/cm}^3)$	1,55	5,06	5,91	5,97	5,96	7,65

Fonte: O autor

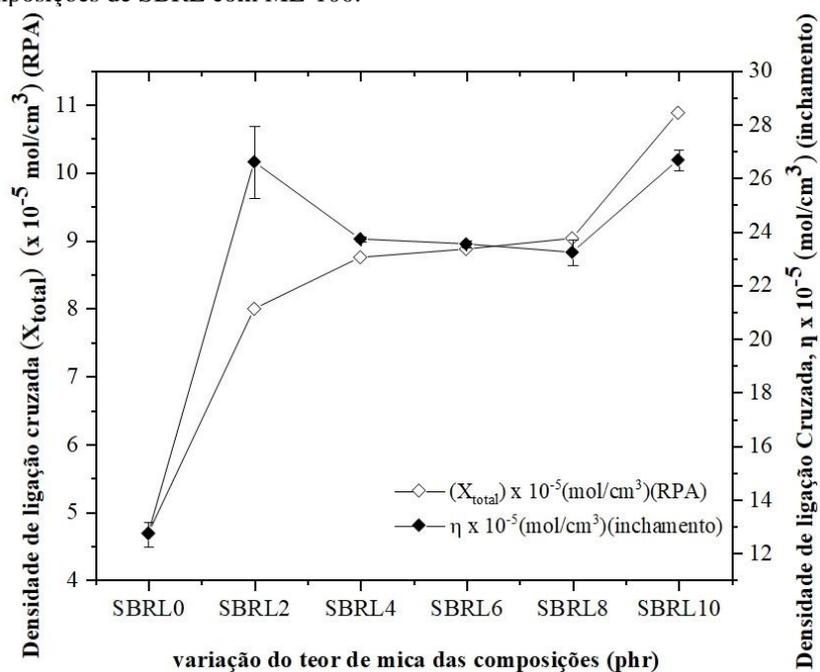
Os resultados da densidade de ligações cruzadas pelo método de inchamento no equilíbrio em solventes estão mostrados na Tabela 5. Os nanocompósitos SBRL2 e SBRL10 apresentaram praticamente o dobro de ligações cruzadas em relação a SBRL0. Para os demais nanocompósitos a densidade de ligações cruzadas se manteve um pouco inferior a SBRL10, mas os valores estão próximos entre si. Analisando os dois métodos distintos usados para determinar a densidade de ligações cruzadas (Figura 4), é importante ressaltar que não era esperado que os resultados fossem numericamente iguais, mas que existisse uma correlação entre valores obtidos. O método por RPA é mais simples, mais rápido, menos oneroso e mais seguro pelo não uso de solvente, mas menos preciso quando comparado com o do inchamento no equilíbrio em solvente.

Tabela 5: Densidade de ligações cruzadas pelo método de inchamento no equilíbrio e Parâmetros termodinâmicos para as composições de SBRL com ME-100.

Composição	$\eta \times 10^{-5}$ (mol/cm <sup>3</sup> )	$V_r$	$\Delta G$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
SBRL0	12,72 ± 0,46	0,1591 ± 0,0028	-15,58	0,05
SBRL2	26,60 ± 1,35	0,2249 ± 0,0051	-34,93	0,12
SBRL4	23,72 ± 0,09	0,2135 ± 0,0003	-30,86	0,10
SBRL6	23,53 ± 0,12	0,2127 ± 0,0005	-30,59	0,10
SBRL8	23,22 ± 0,47	0,2115 ± 0,002	-30,18	0,10
SBRL10	26,67 ± 0,37	0,2252 ± 0,0014	-35,05	0,12

Fonte: O autor.

Figura 4: Densidade de ligação cruzada pelo RPA ( $X_{total}$ ) e Densidade de ligação cruzada pelo inchamento ( $\eta$ ) para as composições de SBRL com ME-100.



Fonte: O autor.

### 3.4 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Os parâmetros termodinâmicos que ocorrem durante o inchamento das cadeias elastoméricas em solventes orgânicos também foram estudados. A abordagem termodinâmica é de grande importância para o entendimento da interação borracha-carga no nanocompósito. Um elastômero reticulado não pode ser dissolvido, mas pode sofrer inchamento em solventes. Este inchamento depende da densidade de ligações cruzadas do elastômero e do solvente utilizado. Um material altamente reticulado apresentará um inchamento limitado, mas, se o material apresentar baixa densidade de ligações cruzadas apresentará maior grau de inchamento. Esta expansão da borracha na presença de um solvente irá modificar significativamente a entropia ( $\Delta S$ ) e a energia livre de Gibbs elástica ( $\Delta G$ ) [27].

A Tabela 5 mostra a influência da densidade de ligações cruzadas na energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e na entropia ( $\Delta S$ ) das composições estudadas. Uma vez que a energia livre de Gibbs está associada à elasticidade do material, esses resultados sugerem que o nanocompósito SBRL com mica ME-100 apresenta uma melhor elasticidade do que a composição sem carga (SBRL0). Estes resultados podem ser atribuídos ao fato de que existe interação entre a borracha SBR e a mica ME-100, que ocasionou um aumento no número de possíveis rearranjos nos nanocompósitos de SBR/ME-100 reticulados. Mousa *et al.*, 2001 e López-Manchado *et al.*, 2003 [26,27] encontraram resultados semelhantes.

Segundo os autores estes resultados podem ser atribuídos à compatibilidade entre a mica sintética e o elastômero, devido a predominância de estruturas esfoliadas que devem ser resultantes da penetração das moléculas de borracha nas galerias da mica ME-100. Esses rearranjos que ocorreram na presença de mica sintética foram os responsáveis pelo aumento de  $\Delta S$ .

#### 4 CONCLUSÕES

Foram obtidos nanocompósitos pelo método de coagulação de látex de SBR com ME-100.

Os resultados reométricos sugerem que a nanocarga mica ME-100 possui alguma interação com a matriz elastomérica, exercendo influência na formação das ligações cruzadas ( $\Delta M$ ) e corroborando os parâmetros de cura como CRI,  $t_{90}$  e  $ts_1$ .

Os resultados de tensão na ruptura e de resistência ao rasgamento permitem classificar a mica ME-100 como semirreforçadora devido ao aumento com o teor de carga; o alongamento na ruptura, com valores crescentes em função da nanocarga, indica a ME-100 como um auxiliar de processamento.

A densidade de ligação cruzada obtida pelo RPA mostrou pouca influência da nanocarga na contribuição física, porém o valor da densidade total, que é a soma da contribuição química e física na formação da rede de cura, teve um aumento de 132,47% para 10 phr de ME-100, sendo o melhor resultado.

A densidade de ligação cruzada obtida por inchamento apresentou a mesma tendência da densidade de ligação cruzada obtida pelo RPA, ou seja, o aumento do teor de mica favoreceu a formação de ligações cruzadas, o que sugere a existência de interação borracha-nanocarga, o que corrobora os resultados reométricos e mecânicos.

Os resultados termodinâmicos sugerem que as composições com mica apresentaram maior elasticidade durante o inchamento em relação a composição sem carga e isso se deve aos possíveis rearranjos que ocorreram na presença de mica ME-100. Os resultados de densidade de ligações cruzadas e dos aspectos termodinâmicos corroboram o desempenho dos nanocompósitos em relação às propriedades mecânicas, influenciadas não somente pelo sistema de cura na formação de ligações cruzadas, mas também pelo efeito semirreforçador da nanocarga.

### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro e as empresas ARLANXEO S. A. Brasil; CO-OP Chemical Co., Ltd. Japan e Vival Borrachas, Brasil pela doação das matérias primas.

## REFERÊNCIAS

1. H. Zhang; Y. Wang; Y. Wu; L. Zhang; J. Yang. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005. 97. 844–849.
2. M. Nadeem Qureshi; H. Qammar. *Materials Science and Engineering*. 2010. 30. 590–596.
3. F. D. O. Bezerra; A. S. Gomes; M. G. Oliveira; E. N. Ito. *Polímeros*. 2013. 23. 223–228.
4. R. M. Mariano; R. C. R. Nunes; L. L. Y. Visconte. *Polímeros*. 2013. 23. 123–127.
5. S. Kumar; G. B. Nando; Sujith Nair; G. Unnikrishnan; A. Sreejesh; S. Chattopadhyay. *Rubber Chemistry and Technology*. 2015. 88. 176–196.
6. B. Zhong; Z. Jia; Y. Luo; D. Jia; F. Liu. *Polymer Testing*. 2017. 58. 31–39.
7. H. Tateyama; S. Nishimura; K. Tsunematsu; K. Jinnai; Y. Adachi; M. Kimura. *Clays and Clay Minerals*. 1992. 40. 180–185.
8. K. Tamura; H. Nakazawa. *Clays and Clay Minerals*. 1996. 44. 501–505.
9. L. A. Utracki; M. Sepehr; E. Boccaleri. *Polymers for Advanced Technologies*. 2007. 18. 1–37.
10. D. H. S. Souza; S. Dahmouche; C. T. Andrade; M. L. Dias. *Applied Clay Science*. 2011. 54. 226–234.
11. Y. Zhu; G. A. Edwards; D. J. Martin. *Applied Clay Science*. 2015. 114. 315–320.
12. L. Honorato; M. L. Dias; C. Azuma; R. C. R. Nunes. *Polímeros*. 2016. 26. 249–253.
13. F. N. Linhares; C. F. S. Gabriel; A.; M. F. D. Sousa; R. C. R. Nunes. *Applied Clay Science*. 2018. 162. 165–174.
14. S. J. He; Y. Q. Wang; Y. P. Wu; X. H. Wu; Y. L. Lu; L. Q. Zhang. *Plastics, Rubber and Composites*. 2010. 39. 33–42.
15. Z. S. C. Nascimento; P. R. Pinto; A. S. Sirqueira. *Journal of Engineering and Exact Sciences*. JCEC. 2019. 5.
16. J. R. Riba; M. A. Mansilla; T. Canals; R. Cantero. *Materials Research*. 2019. 22.
17. J. N. Henderson. *Styrene-butadiene rubbers*. In: MORTON. M. Rubber technology. Van Nostrand & Reinhold. New York. 1999.
18. C. L. G. Zine. Tese (doutorado). Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.
19. J. S. Dick. H. Pawlowski. *Polymer Testing*. 1996. 15. 207–224. 1996.
20. S. Lee; H. Pawlowski. *Rubber Chemistry and Technology*. 1994. 67. 854–858.

21. W. Pechurai; K. Sahakaro; C. Nakason. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009. 113. 1232-1240.
22. P. J. Flory; J. J. Rehner. *Journal of Chemical Physics*. 1943. 11. 521-526.
23. P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell University Press. 1953.
24. D. R. Lide; H. P. R. Frederikse. *Handbook of Chemistry and Physics*. Flórida: CRC Press. 3-55. 1997.
25. J. Brandrup; E. H. Immergut; E. A. Grulke. *Polymer handbook*. 4 ed. New York: John Wiley & Sons. 1999.
26. A. Mousa; J. Karger-Kocsis. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2001. 286. 4. 260-266.
- 27.. MA. López-Manchado; B. Herrero; M. Arroyo. *Polymer International*. 2003. 52. 1070–1077.
28. Q-X. Jia; Y-P. Wu; Y-Q. Wang; M. Lu; J. YANG; L-Q. Zhang. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. 103. 1826–1833.