

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ADESIVOS SENSÍVEIS À PRESSÃO À BASE DE
NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA E ARGILA**

Autora: Aileen Nicole Fowler Zanin

Orientador: Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

**Dissertação de Mestrado
apresentada à Faculdade de Engenharia
Química como parte dos requisitos
exigidos para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.**

UNIDADE BC
Nº CHAMADA UNICAMP
Z16a
V _____ EX _____
TOMBO BC/ 72487
PROC. 16.145-07
C _____ D
PREÇO 11,00
DATA 26-02-07
BIB-ID 401035

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

Z16a Zanin, Aileen Nicole Fowler
Adesivos sensíveis à pressão à base de nanocompósitos
de borracha e argila / Aileen Nicole Fowler Zanin.--
Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Julio Roberto Bartoli
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adesivos. 2. Borracha. 3. Nanocompósito. 4. Argila.
I. Bartoli, Julio Roberto. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Natural rubber / modified clay nanocomposite pressure
sensitive adhesive

Palavras-chave em Inglês: Pressure sensitive adhesive, Natural rubber,
Nanocomposites, Clay

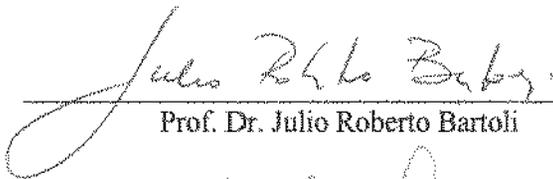
Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

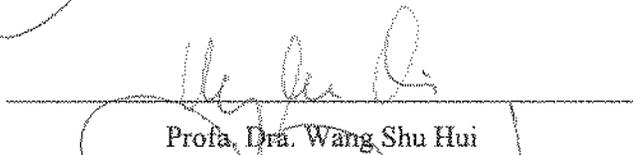
Titulação: Mestre em Engenharia Química

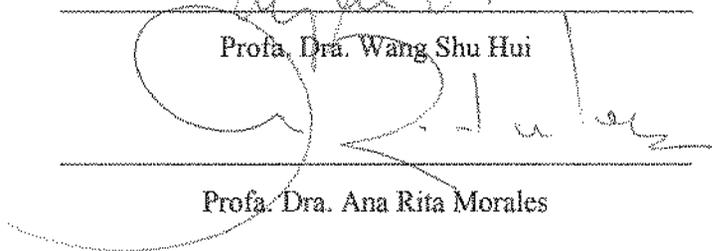
Banca examinadora: Wang Shu Hui e Ana Rita Morales

Data da defesa: 05/05/2006

Dissertação de Mestrado defendida por Aileen Nicole Fowler Zanin e aprovada em 5 de maio de 2006 pela banca examinadora constituída pelos doutores:


Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli


Profa. Dra. Wang Shu Hui


Profa. Dra. Ana Rita Morales

22.05.2006

BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO
COLEÇÃO
UNICAMP

*Ao meu marido, Henrique, pelo amor e apoio.
Aos meus pais, Elena e Harry, pelos sacrifícios e esforços.*

AGRADECIMENTOS

- Ao suporte do Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli, sempre presente, com uma orientação não só acadêmica, mas como cidadã.
- A 3M do Brasil, pelo suporte para a realização dos experimentos, matérias-primas e conhecimento adquirido durante este período, em especial para Jefferson Denofrio e Benedito Santos;
- A Kelly Palma, do departamento de Eng. Química da UNICAMP, para a execução dos ensaios de Difração de Raio-X e MEV;
- Ao Dr. Mauro Murakami, do Depto de Química da UNICAMP, pelos ensaios de MEV e EDS;
- A Dra. Gislaine Silva, da 3M do Brasil pela realização de análises térmicas e de FTIR, apoio e incentivo;
- Aos colegas e orientados do grupo de estudo do Prof. Julio: Vanina, Virgínia, Giovana, Tatiane, pela troca de informações e suporte neste período;
- Ao meu marido, Henrique, pela paciência, suporte e amor durante estes anos;
- Aos meus pais, Elena e Harry, e aos meus irmãos Jennifer e Hayden por me apoiarem, sempre;
- Aos meus sogros, Celso e Eneida e cunhados, Fernando e Daniel, pelo amor de família;
- A todos, que direta ou indiretamente contribuíram e fizeram parte da minha vida nesta etapa.

RESUMO

Adesivos Sensíveis à Pressão (*PSA*) são adesivos poliméricos usados principalmente em fitas e etiquetas. De modo geral, existem três tipos de adesivos *PSA*: a base de solvente, a base d'água e "hot melt". Os adesivos a base de solvente apresentam algumas limitações como inflamabilidade e toxicidade, mas ainda são amplamente usados, devido às propriedades finais que apresentam, como boa adesividade a substratos polares e boa adesão com alguns plásticos. Geralmente, os compostos poliméricos para *PSA* utilizam cargas minerais devido à redução de custo e às propriedades finais que os *PSA* podem apresentar, como propriedades dielétricas, resistência à umidade e tensão na ruptura. Por outro lado, nanocompósitos estão mostrando grandes vantagens em várias aplicações poliméricas, melhorando suas propriedades térmicas, mecânicas e retardância à chama.

Adesivos *PSA* nanocompósitos a base de solvente foram preparados pelo processo de esfoliação-solução de compostos a base de borracha natural e argilas organicamente modificadas. Um planejamento fatorial de experimentos, 2^2 com replicata, foi utilizado para verificar a influência dos fatores da composição: concentração e tipos de argilas modificadas, nas propriedades físicas dos adesivos. Um composto adesivo de referência (*PSA* convencional) foi também preparado utilizando CaCO_3 , carga de uso comum nessas formulações. Os adesivos foram caracterizados através das suas propriedades adesivas (coesão ou "shear", adesão ao aço ou "peel", tato à superfície ou "tack"), gel e resistência à propagação de chama. A maioria dessas propriedades apresentou significância estatística em ao menos um dos fatores de composição estudados, tipo ou concentração de nanoargila. Os ensaios de resistência à propagação de chama mostraram melhoria nas propriedades de resistência à propagação da chama em todos os adesivos com argilas modificadas, comparados ao composto de referência. Análises TGA indicaram o mesmo comportamento de variação de massa em função da temperatura para todos os adesivos. As análises DMTA dos adesivos mostraram diferenças entre os dois tipos de argilas modificadas quanto às suas T_g . Nas análises XRD dos adesivos não foram identificados picos de difração característicos das argilas, talvez devido à diluição das amostras ou até à desejada esfoliação. Nas análises de SEM dos compostos adesivos observou-se uma tênue forma lamelar devido às argilas e as análises EDS dos compostos indicaram a presença de Si e Al, constituintes da argila modificada.

ABSTRACT

Pressure sensitive adhesives (PSA) are polymeric adhesives used for mainly in tapes and labels. Usually, there are 3 types of PSA: solvent based, water based and hot melt. Solvent based adhesives have few limitations, like flammability and toxicity, but they are still often used, due to their properties as good adhesion to polar substrates and good bonding with some plastics. The compounds for pressure sensitive adhesives, in general, use fillers due to cost reduction and properties they can give, like dielectric properties, water resistance and tensile strength. On the other side, nanocomposites are showing great advantages on several polymers applications improving thermal resistance, flame retardancy and mechanical properties.

Nanocomposites for solvent-based adhesives were prepared by an exfoliation-solution process of natural rubber and organically modified clay compounds. A Design of Experiment (DOE), 2^2 with replication, was used to verify the influence of compounding factors: concentration and grades of nanoclays. A control adhesive compound was prepared using CaCO_3 , very common filler for adhesive formulations.

The PSA were characterized by their adhesive properties (cohesion or shear, adhesion to steel or peel test, tack), gel and flammability. Almost all these properties showed statistical significance at least for one of the compounding factors, grade or concentration of nanoclay.

The flammability tests showed an improvement on the flame retardancy properties for all the nanoclays adhesives compared to the control compound. TGA analyses showed the same pattern of mass reduction as a function of temperature for all the adhesives. DMTA showed differences between the 2 kinds of nanoclays regarding T_g . XRD analyses did not show any diffraction peak related to the clays, likely due to the diluted samples or even to an exfoliation. SEM analyses showed a slightly lamellar pattern of clays and EDS analyses of the compounds confirmed the presence of Si and Al, elements of the nanoclays.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	v
AGRADECIMENTOS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
SUMÁRIO.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xvi
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xvi
1. INTRODUÇÃO:.....	1
1.1. Objetivo.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 Adesivos Sensíveis à Pressão.....	2
2.1.1 História dos Adesivos Sensíveis à Pressão.....	3
2.1.2 Mercado dos Adesivos Sensíveis à Pressão.....	4
2.2 Teorias de Adesão.....	5
2.3. Temperatura de Transição Vítrea (T _g).....	9
2.4. Reologia dos Adesivos.....	10
2.4.1 Conceitos viscoelásticos dos adesivos.....	10
2.5 Adesivos.....	15
2.5.1 Adesivos a base de Solvente.....	15
2.5.2 Composição dos Adesivos.....	15
2.5.3 Exemplos de Formulações de Adesivos.....	22
2.6 Tipos de ensaios em PSAs.....	23
2.6.1 “Tack” (“pega do adesivo”).....	23
2.6.2 “Peel” (Adesão do Adesivo).....	24
2.6.3 “Shear” (Coesão do Adesivo).....	26
2.7. Nanocompósitos.....	27
2.7.1 Definições.....	27
2.7.2 Análise Econômica do mercado de nanocompósitos.....	28
2.7.3 Desenvolvimentos com Nanocompósitos.....	29

2.7.4	Produtos feitos de Nanomateriais	31
2.7.5	A Estrutura e Propriedades de Silicatos em Camadas (Lamelas).....	33
2.7.6	Nanoargilas Cloisite®	36
2.7.7	Estrutura dos Nanocompósitos.....	38
2.7.8	Métodos de Preparação.....	39
2.7.9	Nanocompósito de Borracha Natural	42
2.7.10	Retardância à chama.....	46
3.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	48
3.1	Difração de Raios X (XRD)	48
3.2	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	52
3.3	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	55
3.4	Análise Termo Dinâmico-Mecânica (DMTA)	57
3.5	Análise Termogravimétrica (TGA)	58
3.6	Análise de Infravermelho (FTIR).....	59
3.7	Teste de Resistência à propagação de chama	63
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
4.1	Materiais	65
4.1.1	Borracha Natural	65
4.1.2	Antioxidante	65
4.1.3	Resina Fenólica	66
4.1.4	Resina Tatificante.....	66
4.1.5	Cargas	67
4.2	Formulações	69
4.3	Métodos	70
4.3.1	Preparação da Base.....	70
4.3.2	Preparação do Adesivo	71
4.4	Ensaio de Caracterização dos adesivos.....	73
4.4.1	Adesão ao Aço (“peel” ou despelamento).....	73
4.4.2	“Bond” (“shear” ou cisalhamento)	74
4.4.3	“Rolling Ball” (“tack”)	75
4.4.4	Sol-Gel.....	76
4.4.5	Resistência à propagação de chama (NBR5037/1982)	76
4.4.6	FTIR	77

4.4.7 TGA	78
4.4.8 DMTA	78
4.4.9 XRD	79
4.4.10 SEM e EDS.....	79
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1 Caracterização Reológica	81
5.2 Ensaio de Adesão ao Aço	86
5.3 Ensaio de “Bond” (coesão)	89
5.4. Ensaio de “Rolling Ball”(“tack”).....	91
5.5. Ensaio de Sol-Gel	94
5.6 Ensaio de retardância à propagação da chama.....	95
5.7 Análises de espectrofotometria no Infravermelho (FTIR)	98
5.8 Análises Termogravimétricas (TGA)	101
5.9 Ensaio Termo Dinâmico Mecânico (DMTA)	108
5.10 Difração de Raios-X (XRD).....	115
5.11 Análises por microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	120
5.12. Discussão Geral	129
6. CONCLUSÕES	133
7. TRABALHOS FUTUROS	134
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	135
Anexo A: Dados de torque no Banbury (HAAKE).....	145
Anexo B Dados de torque no Mógul	146
Anexo C: Análise estatística da propriedade adesão Aço	147
Anexo D: Análise estatística da propriedade de Bond	149
Anexo E: Análise estatística da propriedade de tack.....	151
Anexo F: Análise estatística da propriedade de gel.....	153
Anexo G: Análise estatística da propriedade de resistência à propagação de chama.....	155
Anexo H: Análise de FTIR para cada argila modificada e os sistemas adesivos.....	159

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: a): gotas de um líquido tendo um alto e baixo ângulo de contato (θ) em uma superfície sólida, plana; b) alto ângulo de contato levando a um espalhamento não uniforme em uma superfície rugosa; c) molhabilidade em uma superfície rugosa. ($\theta \approx 0^\circ$) [10].	2
Figura 2: Distribuição do mercado mundial por demanda de adesivos e selantes por região – ano base 2002 [18].	5
Figura 3: Exemplo da teoria da difusão em 2 substratos distintos	7
Figura 4: Deformação e recuperação de materiais ideais e não ideais sujeitos a uma tensão constante [22]	12
Figura 5: Comportamento da tensão e da deformação em $f(t)$ de acordo com os modelos de Maxwell (relaxação) e Voigt (fluência).	13
Figura 6: Modelos mecânicos usados para representar o comportamento viscoelásticos dos polímeros [21]	13
Figura 7: Tensão elástica e deformação de um material viscoelástico [21]	14
Figura 8: Esquema do ensaio de “rolling ball” para determinar o “tack”	24
Figura 9: Despelamento de uma fita flexível de um aderendo rígido [10]	25
Figura 10: Esquema do teste de “Shear”	26
Figura 11: Escala de nanômetro a metro [34]	28
Figura 12: Estrutura de um mineral de argila (smectita) 2:1 [47]	34
Figura 13: SEM da rocha bentonita (direita) com escala de 10 microns e TEM da montmorilonita (esquerda), escala de 1 microns [48]	35
Figura 14: Gráfico de seleção de Cloisite® baseado nas características hidrofóbicas polímero/monômero [53]	37
Figura 15: Estrutura molecular dos Agentes Modificadores das argilas Cloisite® 20A (esquerda) e Cloisite® 25A (direita)	38
Figura 16: Uma visão esquemática de estruturas de polímero-silicato em camadas de nanocompósitos [2]	39
Figura 17: Elemento estrutural triboelástico [75]	46
Figura 18: Princípio do funcionamento da análise de XRD [77]	50
Figura 19: Difração de raio-X da organoargila, Borracha natural epoxidada 25% epoxidado (mol) - ENR 25 e 50% epoxidada (mol) ENR 50 compatibilizado e incompatibilizado por Borracha Natural/organoargilas nanocompósitas com 2 phr de organoargila [42].	51
Figura 20: Esquema de funcionamento do TEM [79]	53
Figura 21: Micrografias TEM dos nanocompósitos de Borracha Natural/organoargila com 2 phr de carga com ENR 25 (a), ENR 50 compatibilizada (b) e incompatibilizada (c) [42]	54
Figura 22: Esquema da operação do SEM [77]	55
Figura 23: Micrografias SEM mostrando a tensão de fratura na superfície dos nanocompósitos de Borracha Natural/organoargila com 2 phr de carga com ENR 25 (a), ENR 50 compatibilizada (b) e incompatibilizada (c) [42]	56
Figura 24: DMTA de uma blenda de EP/PP [79]	57
Figura 25: Termograma de um composto elastomérico [79]	58
Figura 26: componentes básicos da análise de FTIR [79]	59
Figura 27: Espectros de FTIR de Borracha butílica [79]	60

Figura 28: Espectro de FTIR/ ATR da região de Si-O, de um espectro com 0%, 25% e 50%, comparado com a montmorilonita molhada e lama de montmorilonita.....	62
Figura 29: Estrutura química da borracha natural	65
Figura 30: Banbury ou misturador intensivo (catálogo Haake)	71
Figura 31: Figura do Mógul (vista externa)	72
Figura 32: Vista no interior do Mógul (vista interna)	72
Figura 33: Máquina de ensaio de adesão (Kratos)	74
Figura 34: Ensaio de “bond” (coesão).....	75
Figura 35: Ensaio de “rolling ball” (“tack”).....	76
Figura 36: Equipamento para ensaio de resistência à propagação de chama	77
Figura 37: Esquema de preparação do corpo de prova para ensaio de DMTA.....	79
Figura 38: Curvas de torque dos compostos base dos adesivos	81
Figura 39: Análise da variação do torque dos lotes da base dos adesivos preparados no tempo 84 s, no HAAKE.....	82
Figura 40: Análise da variação do torque dos lotes da base dos adesivos preparados no tempo 144 s, no HAAKE.....	83
Figura 41: Análise da variação do torque dos lotes da base dos adesivos preparados no tempo 162 s, no HAAKE.....	83
Figura 42: Análise da variação do torque dos lotes da base dos adesivos preparados no tempo 222 s, no HAAKE.....	84
Figura 43: Análise da variação do torque dos lotes da base dos adesivos preparados no tempo 498 s, no HAAKE.....	85
Figura 44: Curvas de torque dos adesivos (Mógul).....	86
Figura 45: Pareto de Adesão ao Aço (confiança de 90%).....	87
Figura 46: Contorno de superfície para adesão (N/cm).....	88
Figura 47: Diagrama de Pareto dos testes de bond (confiança de 90%)	90
Figura 48: Superfície de contorno para “bond”(min).....	91
Figura 49: Diagrama de Pareto para testes de rolling ball (confiança de 90%)	93
Figura 50: Superfície de contorno para “rolling ball”(cm).....	93
Figura 51: Diagrama de Pareto do ensaio de gel (confiança de 90%).....	95
Figura 52: Diagrama de Pareto para o ensaio de flamabilidade –segundos (confiança 90%)	96
Figura 53: Superfície de contorno para flamabilidade (seg) - referência 1,6 seg.....	97
Figura 54: Diagrama <i>Boxplot</i> da flamabilidade do filme de PVC e com os adesivos analisados	98
Figura 55: Espectro no infravermelho da argila Cloisite® 20A.....	99
Figura 56: Espectro no infravermelho da argila Cloisite® 25A.....	100
Figura 57: Espectros no infravermelho dos Adesivos com Cloisite® 20A, comparados com o adesivo referência (padrão)	100
Figura 58: Espectros no infravermelho dos Adesivos com Cloisite® 25A, comparados com o adesivo referência (padrão)	101
Figura 59: Curva termogravimétrica dos adesivo referência (CaCO ₃).....	103
Figura 60: Curva termogravimétrica dos adesivo com 3 phr da argila Cloisite 20A	104
Figura 61: Curva termogravimétrica dos adesivo com 6 phr da argila Cloisite 20A	105
Figura 62: Curva termogravimétrica dos adesivo com 3 phr da argila Cloisite 25A	106
Figura 63: Curva termogravimétrica dos adesivo com 6 phr da argila Cloisite 25A	107
Figura 64: Curvas de DMTA do adesivo 3 20A entre –80 ^o C e 80 ^o C.....	109
Figura 65: Curvas de DMTA do adesivo 3 25A entre –80 ^o C e 80 ^o C.....	110

Figura 66: Curvas de DMTA do adesivo 6 20A entre -80°C e 80°C	111
Figura 67: Curvas de DMTA do adesivo 6 25A entre -80°C e 80°C	112
Figura 68: Curvas de DMTA do adesivo referencia (CaCO_3) entre -80°C e 80°C	113
Figura 69: Módulo de armazenamento em $f(T)$ - E' dos adesivos entre -80°C e 80°C	114
Figura 70: Difratoograma da argila Cloisite 20A.....	115
Figura 71: Difratoograma da argila Cloisite 25A.....	116
Figura 72: Difratoograma do adesivo 3 20A	116
Figura 73: Difratoograma do adesivo 6 20A	117
Figura 74: Difratoograma do adesivo 3 25A.....	117
Figura 75: Difratoograma do adesivo 6 25A	118
Figura 76: Difratoograma do adesivo referência (CaCO_3).....	118
Figura 77: Micrografias (SEM) das nanoargilas	121
Figura 78: SEM do Resíduo do Adesivo com 6 phr de Cloisite ® (6 20A) após pirólise .	122
Figura 79: SEM do Resíduo do Adesivo com 6 phr de Cloisite ® (6 25A) após pirólise .	123
Figura 80: SEM do composto Adesivo 6 25A (amostra fraturada).....	124
Figura 81: Análise elementar do adesivo 6 25A, após sofrer pirólise.....	126
Figura 82: Análise elementar do adesivo 6 20A, após sofrer pirólise.....	127
Figura 83: Análise elementar do adesivo 6 25A, sem pirólise.....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Adesivo com Resinato de Zinco como acelerador [29]	22
Tabela II: Adesivo com Enxofre como acelerador de [30]	22
Tabela III: Adesivo de fitas de mascaramento [10].....	22
Tabela IV: Características de escalas de comprimento em estado sólido [35].....	27
Tabela V: Impacto potencial da nanotecnologia na economia global em 15-20 anos [38], previsão de 2002.....	29
Tabela VI: Exemplos de uso de Nanomateriais [34].....	31
Tabela VII: Fórmulas químicas das Argilas [41]	35
Tabela VIII: Dependência do peel e tack em função das quantidades de tatificantes [8]....	42
Tabela IX: Teses encontradas na área de materiais nanoestruturados e em "sites" das universidades	44
Tabela X: Número de artigos, publicações e web de nanotecnologia. [72]	45
Tabela XI: Tipos de padrão de difração de raio-X em função dos compósitos [2].....	49
Tabela XII: Modos vibracionais da montmorilonita [87].....	61
Tabela XIII: DOE com fatorial de 2 ²	69
Tabela XIV: Formulações dos adesivos (phr)	69
Tabela XV: Formulações dos adesivos (% massa).....	70
Tabela XVI: Formulações das bases	71
Tabela XVII: Procedimento de preparo dos adesivos no Mógul	73
Tabela XVIII: Dados de adesão (N/cm) obtidos nos adesivos.....	87
Tabela XIX: Resultados de "bond" nos adesivos.....	89
Tabela XX: Resultados de "tack" nos adesivos.....	92
Tabela XXI: ensaio de Gel dos adesivos.....	94
Tabela XXII: Resultados do ensaio de resistência à chama (seg)	96
Tabela XXIII: Ensaio de flamabilidade (cm) nos adesivos e filme de PVC.....	98
Tabela XXIV: Análise de massa nas diferentes temperaturas (TGA).....	102
Tabela XXV: Tgs dos adesivos por análise de DMTA, inferidas pelas medidas de tan δ . 108	
Tabela XXVI: Comparativo entre o d_{001} teórico <i>versus</i> obtido para as argilas Cloisite 20A e 25A	119
Tabela XXVII: Análise quantitativa para adesivo 6 25A.....	126
Tabela XXVIII: Análise quantitativa para adesivo 6 20A	127
Tabela XXIX: Análise quantitativa para adesivo 6 25A (sem pirólise).....	128

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

PSA – Adesivos Sensíveis à Pressão

E_{pp} – energia potencial

k – constante de Boltzmann

E_{pi} – energia potencial de interação

E_{ii} – energia potencial de um par de moléculas

E_{+ -} – energia potencial de dois íons

T_g – temperatura de transição vítrea

σ - tensão

e- deformação

E - módulo elástico

E' - modulo de armazenamento

E'' - modulo de perda

Tan δ - E'/E''

η - viscosidade

phr - "*per hundred resin*" ou "*per hundred rubber*"

ASTM – American Society of Test Method

NBR- Norma Brasileira da Normas Técnicas

1. INTRODUÇÃO:

Compósitos são formados quando duas ou mais fases, química e fisicamente distintas, combinam e as propriedades do composto resultante apresentam propriedades superiores e distintas dos componentes individuais. Nanocompósitos estão baseados no mesmo princípio, porém a fase de mistura ocorre em uma escala dimensional nanométrica, em pelo menos uma dimensão [1]; [2]. Apesar de Blumenstein [3] ter apresentado esta tecnologia em 1961, a exploração mais intensa se deu na década de 1990. Dentre os nanocompósitos, os de polímeros-silicato em forma de lamelas são os mais comuns. Nestes, a fase dispersa (argila) está presente sob a forma de lamelas de aproximadamente 10Å de espessura e centenas de nanômetros de largura e comprimento. Modificações organofílicas tornam este silicato compatível com o polímero, as chamadas nanoargilas ou organoargilas.

As organoargilas, em geral, vêm sendo empregadas com plásticos de engenharia, mas até o momento não foram encontrados estudos divulgados em adesivos a base de borracha-nanocompósito, embora já existam estudos de borracha natural –nanocompósitos. Wang et al [4] mostraram que nanocompósitos de borracha natural-argila apresentaram melhoria nas propriedades mecânicas como elevada dureza, tensão na ruptura, módulo e força de rasgamento quando submetidas ao envelhecimento e propriedades de barreira ao gás, quando comparados com compósitos de borracha natural e negro de fumo. Arroyo et al [5] mostraram que as propriedades mecânicas (tensão na ruptura e alongamento) da borracha natural com 10 phr de organoargila são comparáveis ao composto similar com 40 phr de negro de fumo. López-Manchado et al [6] mostraram que uma pequena quantidade de organoargila (10 phr) melhora significativamente as propriedades da borracha natural, como alongamento na ruptura, dureza e tração na ruptura.

1.1. Objetivo

O objetivo deste trabalho é preparar compostos adesivos a base de nanocompósitos de borracha natural e avaliar suas propriedades físicas, em especial de adesão, comparando um composto com pequenas quantidades de organoargila (3 a 5 phr) com outro de referência comercial a base de CaCO₃ em grande quantidade (58 phr).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Adesivos Sensíveis à Pressão

O termo adesão pode assumir vários significados, como forças intermoleculares atuantes em uma interface (fenômeno interfacial) ou como referência à energia necessária para se romper uma junta adesiva (dissipação de energia ao longo de todo um volume da junta adesiva), quando esta é solicitada em um esforço de separação [7]-[13].

Dentre as várias definições de adesivo [7]-[13], uma delas descreve que adesivo é um material que, quando aplicado a superfícies de materiais, pode uni-las e não soltá-las mais. Basicamente, o adesivo deve possuir duas propriedades [10]:

- **Molhar as superfícies**, ou seja, deve dispersar e fazer um ângulo de contato próximo de zero, conforme mostrado na Figura 1. Isso significa que o adesivo e a superfície apresentam afinidade, polar ou apolar. Para que sua aplicação seja eficiente, o adesivo deve apresentar uma viscosidade relativamente baixa;
- **Endurecer em um sólido fortemente coesivo**, através de reações químicas, perda de solvente, água ou resfriamento, de modo que o adesivo sensível à pressão permaneça com características adesivas.

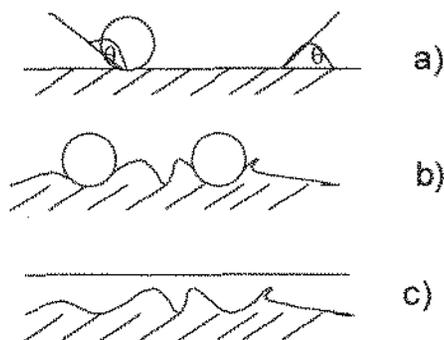


Figura 1: a): gotas de um líquido tendo um alto e baixo ângulo de contato (θ) em uma superfície sólida, plana; b) alto ângulo de contato levando a um espalhamento não uniforme em uma superfície rugosa; c) molhabilidade em uma superfície rugosa. ($\theta \approx 0^\circ$)[10].

Desse modo, os materiais denominados adesivos são aqueles que promovem a adesão entre dois substratos, através da ação de forças intermoleculares. A adesão é o fenômeno interfacial ou a energia de separação de dois substratos, enquanto que o adesivo é o material que promove a união dos mesmos [11].

Adesivos sensíveis à pressão ("*Pressure Sensitive Adhesives*", PSA) são, segundo definição do "*Pressure Sensitive Tape Council*" [14], materiais com as seguintes propriedades:

- "*tack*" (condição do adesivo pegajoso ou altamente adesivo, tato inicial do adesivo) elevado e permanente;
- Adere, não sendo necessário nada mais que a pressão de um dedo;
- Não requer nenhum tipo de energia de ativação;
- Tem a força adesiva necessária para se manter sobre o aderendo;
- Tem força de coesão suficiente para ser removida sem deixar resíduos na superfície.

2.1.1 História dos Adesivos Sensíveis à Pressão

O uso de borrachas nos compostos de adesivos sensíveis à pressão é atribuído ao Dr. Henry Day [15]. Porém, somente em 1845, uma patente americana foi depositada por Shecut e Day [16], para uma aplicação industrial. Após a invenção de Shecut e Day, os desenvolvimentos europeus continuaram e a patente alemã de 1882, depositada pelo farmacêutico P. Beiersdorf, de um emplastro baseado na borracha de guta-percha, permitiu a criação de uma linha de produtos que perdura até os dias atuais, conhecidos apenas como emplastos, utilizados em aplicações médicas. A manufatura em grande escala de fitas adesivas para fins médicos iniciou-se em 1874 quando Robert Wood Johnson e George Seaburg abriram a primeira planta em New Jersey. Em 1886, Johnson, separadamente fundou a Johnson & Johnson, empresa que até hoje atua neste segmento de mercado [7].

Por algum tempo, a aplicação em hospitais e primeiros socorros foram o maior foco dos adesivos sensíveis à pressão. Somente na década de 20, as primeiras aplicações industriais começaram a surgir. A primeira fita adesiva isolante elétrica foi produzida neste

período. As suas propriedades não eram adequadas, pois a sua força de coesão era baixa e o adesivo falhava no desenrolamento da fita [7].

Um dos principais usos dessas fitas adesivadas era para fins de mascaramento, especialmente em aplicações de pintura. Existem informações que um fabricante de fita hospitalar percebeu que a venda de fitas de um de seus distribuidores estava crescendo expressivamente. Verificou-se depois que o distribuidor estava vendendo a fita para a indústria automotiva, utilizada para segurar folhas de papel usadas como máscaras de pintura. Ao mesmo tempo, Richard G. Drew, da empresa Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M) [17] estava desenvolvendo uma fita para mascaramento para o mercado de pós-venda automotivo, e escolheu um papel enrugado como dorso. Isto levou ao desenvolvimento de fitas com papel saturado, o que se tornou o mais importante tipo de fita para muitas aplicações em adição às fitas de mascaramento. Drew iniciou a primeira fita da 3M no laboratório em 1926, e logo depois desenvolveu uma fita de celofane para aplicações de empacotamento. Esta foi a primeira fita transparente no mercado que encontrou um grande uso em escritórios e manutenção doméstica. O desenvolvimento seguinte de várias fitas teve uma escala gigantesca. Cada dorso concebido era usado para a construção de fitas sensíveis à pressão [7].

2.1.2 Mercado dos adesivos sensíveis à pressão

A demanda total do mercado de adesivos e selantes no mundo foi estimado em 9,1 milhões de toneladas e o valor deste mercado foi determinado em torno de US\$ 26,2 bilhões em 2002 [18]. A indústria representa mais de 60% da demanda dos adesivos e selantes e controlam mais de 80% de sua produção. O tamanho de mercado relativo à demanda por nível econômico e região está mostrado na Figura 2:

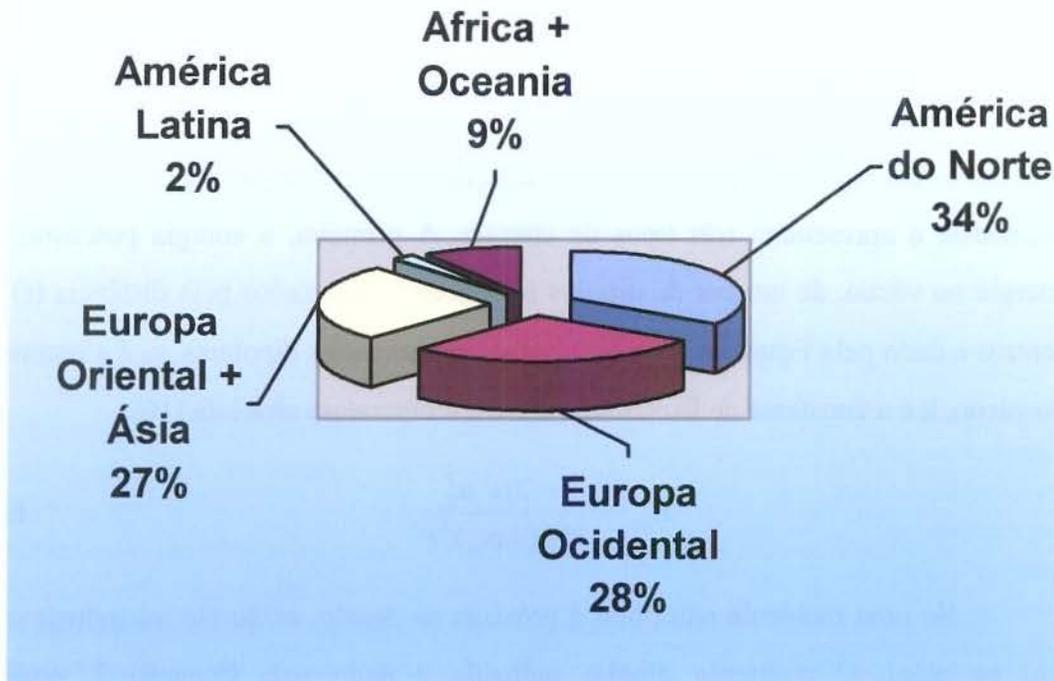


Figura 2: Distribuição do mercado mundial por demanda de adesivos e selantes por região – ano base 2002 [18]

O mercado dos adesivos a base de solventes continua a crescer, ainda que sua participação venha caindo nos países industrializados. Eles são usados principalmente em colagem de solados, no setor automotivos e adesivos sensíveis à pressão formulados para fitas e etiquetas.

2.2 Teorias de Adesão

Conforme mencionado anteriormente, o termo adesão contempla uma variedade de conceitos e idéias. Uma das principais dificuldades no estudo da adesão se deve ao fato de ele estar no limite de vários ramos da ciência, como ciência macromolecular, físico-química de superfícies e interfaces, ciência dos materiais, mecânica e micro-mecânica de fratura e reologia. Considerando todas as áreas que contemplam esta tecnologia, existem seis teorias de adesão: adsorção física, ligação química, difusão, eletrostática, intertravamento mecânico e camadas com força de adesão fraca. Estas teorias podem ser consideradas contrárias ou também complementares[10].

2.2.1 Teoria de Adsorção Física

A teoria de adsorção física compreende as forças de Van der Waals ao longo da interface. A adsorção física envolve as atrações entre os dipolos permanentes e dipolos induzidos, e apresentam três tipos de energia. A primeira, a energia potencial, E_{pp} , é a energia no vácuo, de um par de dipolos permanentes separados pela distância (r) aos seus centros e dado pela Equação 1, onde μ_1 e μ_2 são momentos dipolares, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta [10]:

$$E_{pp} = \frac{-2\mu_1^2\mu_2^2}{3kT(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad \text{Equação 1}$$

Se uma molécula não-polar é próxima ao dipolo, então ele irá induzir um dipolo (μ_i) no atual. O momento dipolar induzido é dado pela Equação 2, onde α é a polarizabilidade da molécula não-polar e E é o campo elétrico.

$$\mu_i = \alpha E \quad \text{Equação 2}$$

A energia potencial para tal interação E_{pi} , a 2ª energia é dada pela Equação 3, onde μ_1 é o momento de dipolo permanente.

$$E_{pi} = \frac{-\mu_1^2\alpha}{4\pi\epsilon_0 r^6} \quad \text{Equação 3}$$

Dipolos instantâneos existem em moléculas não-polares devido à distribuição não linear de elétrons. Isto produz forças atrativas entre moléculas. A energia potencial de um par de moléculas E_{ii} é dada pela Equação 4, onde α_1 e α_2 são as polaridades respectivas e I_1 e I_2 são potenciais de ionização. Tais forças se chamam forças de dispersão:

$$E_{ii} = \frac{-3(\alpha_1\alpha_2)^2 I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)r^6} \quad \text{Equação 4}$$

2.2.2 Teoria de Ligação Química

A teoria de ligação química da adesão considera a formação de ligações covalentes, iônicas ou pontes de hidrogênio ao longo da interface. A energia potencial de dois íons de carga z_1e e z_2e , separados pela distância r é dada pela Equação 5:

$$E_{+-} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad \text{Equação 5}$$

onde ϵ_r é a permissividade relativa ao meio, e é igual a 1 caso seja vácuo ou ar seco.

2.2.3 Teoria de Difusão

A teoria da difusão considera que, quando há dois substratos miscíveis e mobilidade molecular suficiente para que ocorra a difusão entre as superfícies de contato, pode-se desenvolver a adesão. Quando dois substratos são distintos, a região onde a difusão ocorre é denominada interfase, que é constituída por uma blenda dos materiais dos dois substratos [10], [13]. A figura 3 mostra este mecanismo:

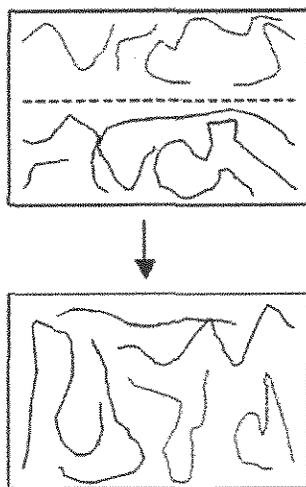


Figura 3: Exemplo da teoria da difusão em 2 substratos distintos

2.2.4 Teoria Eletrostática

A teoria eletrostática considera o fato de que quando dois metais são colocados em contato, seus elétrons irão ser transferidos de um para outro, de modo que uma dupla camada elétrica é formada, ocasionando uma força de atração. Como os polímeros são considerados materiais isolantes, esta teoria não é aplicável na maioria dos adesivos [10].

2.2.5 Intertravamento Mecânico

Se um substrato tem uma superfície rugosa, o adesivo deve entrar inicialmente nas irregularidades antes de endurecer. Este fator contribui para o aumento da adesão, desde que estas superfícies rugosas apresentem coesão suficiente para suportar esforços. Esta teoria explica as ligações adesivas em materiais porosos como madeira e têxteis [10], [13].

2.2.6 Teoria de Substratos de Ligações Fracas

A teoria de substrato com ligações fracas baseia-se em que as interfaces são formadas independente da natureza do adesivo e do substrato, com suas espessuras estando entre o nível molecular (alguns ângstrons e nanômetros) e a escala microscópica (alguns micrometros ou mais). Muitos fenômenos físicos, físico-químicos e químicos são responsáveis pela formação de tal interface [11]:

- A orientação de grupos químicos de elevada concentração de cadeias onde leva a uma minimização da energia livre na interface;
- A migração até a interface de aditivos com baixa massa molecular;
- O crescimento da estrutura transcristalina, por exemplo, quando o substrato age como um agente nucleante.

2.3. Temperatura de Transição Vítreia (Tg)

As propriedades mecânicas dos polímeros mudam na temperatura de transição vítreia (Tg), devido à mudança na mobilidade molecular. Acima desta temperatura (Tg), a mobilidade molecular é maior e o composto macromolecular pode aumentar as deformações viscoelásticas. O “*tack*” ou “*pega do adesivo*” é uma característica de polímeros amorfos acima da temperatura vítreia. Em termos de propriedades físicas, a Tg representa a faixa de temperatura no qual o polímero muda do estado vítreo para um estado borrachoso [8],[10],[11],[19]. De modo geral, um polímero com baixa viscosidade será capaz de atingir a superfície do substrato e estabelecer um contato com o aderendo. Desse modo, a temperatura de transição vítreia indicará as propriedades dos adesivos sensíveis à pressão. A dureza e a rigidez do polímero aumentam em polímeros com alta Tg, no qual a adesão apresenta forte dependência da temperatura e um máximo de adesão entre 50°C e 70°C acima da Tg. Adesivos sensíveis à pressão com uso na temperatura ambiente, devem possuir uma Tg entre -15°C a 5°C [19].

A Tg de uma mistura compatível de polímeros depende dos polímeros que a constituem e de sua massa molecular. Várias teorias e equações empíricas têm sido desenvolvidas para descrever a Tg e a dependência da composição de polímero/mistura de polímeros. Uma destas é a Equação de Fox [19],[20]. De acordo com a Equação 6, a temperatura de transição vítreia de uma mistura polimérica é relacionada ao Tg de seu componente como segue:

$$\frac{1}{Tg} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2} \quad \text{Equação 6}$$

onde W_1 e Tg_1 e W_2 e Tg_2 são as frações em massa e as temperaturas de transição vítreia da mistura dos componentes. Esta equação assume a miscibilidade em níveis moleculares.

Polímeros utilizados em adesivos devem apresentar um “*tack*” contínuo. O “*tack*” é o resultado da adesão (fluxo viscoso, molhabilidade, deformações elásticas) e desadesão do substrato (deformação e falha), onde a elasticidade e viscoelasticidade se referem ao armazenamento e dissipação de energia, respectivamente. Um dos mecanismos que contribuem na adesão do polímero é a difusão dos elementos da cadeia na interface do

polímero/substrato. O conceito faz sentido quando polímeros em contato estão acima da sua respectiva Tg. Durante a fase de adesão, a mobilidade molecular dos polímeros PSA (*“Pressure Sensitive Adhesive”* ou Adesivos Sensíveis à Pressão) contribui para o processo de relaxação do polímero, significativa para o aumento da força de adesão entre o PSA-substrato. Todos estes requerimentos implicam que as temperaturas de adesão estejam acima da Tg. Por outro lado, a força interna do adesivo (coesão) deve ser alta. A energia necessária para quebrar as cadeias dos polímeros depende de seu mecanismo de mobilidade molecular. Assim, a Tg e a massa molecular são críticos para o uso de polímeros como adesivos [8].

A Tg dos PSAs é geralmente o resultado da formulação a base de elastômero com baixo Tg e aditivos com alto Tg. Como exemplo, a Tg típica de borracha /resina PSA (-15°C a -5°C) é a combinação de baixo Tg da borracha, menor que -20°C, e a alta Tg de resinas taticantes, maior que 10°C. Neste caso as concentrações de cada componente são muito próximas [8].

2.4. Reologia dos Adesivos

2.4.1 Conceitos viscoelásticos dos adesivos

A reologia é a ciência que estuda a deformação e o fluxo de materiais, tanto no estado líquido, de amolecimento, ou sólidos, em função da elasticidade e viscoelasticidade do material. A elasticidade é a habilidade do material em armazenar a energia deformacional, e pode ser descrita como a capacidade do material em voltar a sua forma inicial após ter sido deformada. Já a viscosidade é a medida da resistência do material em fluir sob atrito e se manifesta na velocidade de dissipação da energia deformacional através do fluxo [21].

Os materiais tendem a responder a uma força aplicada através de seu comportamento elástico ou viscoso, ou através de combinações destes, o chamado comportamento viscoelástico. A maioria dos materiais poliméricos apresenta propriedades viscoelásticas, onde suas propriedades mecânicas mostram dependência do tempo e temperatura. A tensão é a distribuição de forças através de uma área infinitesimal do corpo.

A deformação, por sua vez, mede a mudança na forma do corpo. A mudança de deformação através do tempo é denominada como taxa de deformação.

As propriedades físicas do polímero mudam em função da temperatura. Estas mudanças são relacionadas a propriedades como massa molecular, distribuição de massa molecular, ramificações dos polímeros, cristalinidade e morfologia, por exemplo. Para polímeros que formam um estado reticulado de cadeias, com ligações covalentes entre as cadeias, verifica-se que a temperatura altera a viscosidade do polímero e a taxa de reação. Devido à massa molecular elevada e a estrutura complexa de compostos macromoleculares, o movimento molecular depende do tempo e temperatura. A viscosidade e módulo de polímeros medidos são características macroscópicas durante seu processamento ou aplicação são dependentes de tempo e temperatura também [19].

Pode-se assumir que a deformação dos polímeros é dividida em um componente elástico e um componente viscoso e que a deformação do polímero pode ser descrita através da combinação da lei de Hooke e da lei de Newton. A lei de Hooke prediz que a tensão (σ) é proporcional à deformação (e). O comportamento elástico descrito por Hooke pode ser descrito como (equação 7 e 8):

$$\sigma = Ee \quad \text{Equação 7}$$

ou

$$\frac{d\sigma}{dt} = E \frac{de}{dt} \quad \text{Equação 8}$$

onde E é o módulo elástico

A lei de Newton descreve o comportamento linear viscoso através da equação 9:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad \text{Equação 9}$$

onde η é a viscosidade e $d\varepsilon/dt$ é a taxa de deformação.

Um fluido é Newtoniano se a viscosidade é independente da taxa de deformação. A viscosidade de um fluido não-Newtoniano muda com a taxa de deformação. As soluções poliméricas e polímeros fundidos geralmente são não-Newtonianas, sua viscosidade os decresce quando a taxa de deformação aumenta. Estes materiais são chamados de pseudoplásticos.

Muitos materiais, além de apresentarem deformação e dependência da taxa de deformação, exibem um comportamento de dependência do tempo. Isto ocorre na recuperação do comportamento viscoelástico dos materiais quando comparados aos materiais Hookeanos e não – Newtonianos. Um sólido Hookeano em tensão constante deforma-se a (deformação constante), e quando a tensão é removida, recupera-se instantânea e completamente. No caso de um fluido Newtoniano, a deformação é continua quando a tensão é aplicada, mas a deformação prossegue quando a tensão é removida. Um material viscoelástico combina estes comportamentos, mostrando uma dependência do tempo. A Figura 4 ilustra isso:

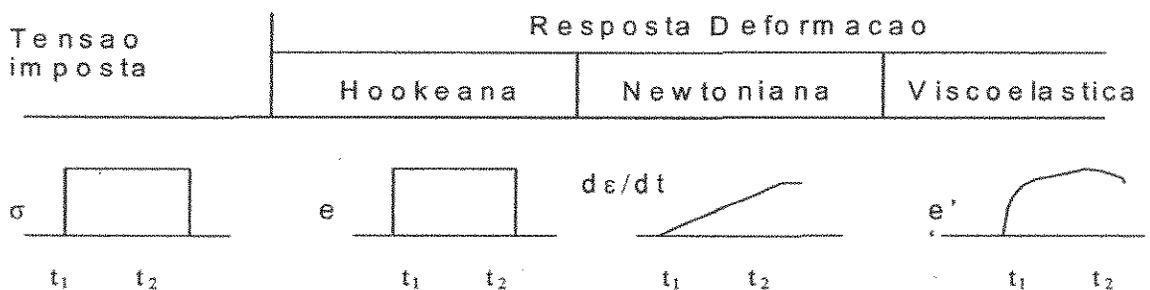


Figura 4: Deformação e recuperação de materiais ideais e não ideais sujeitos a uma tensão constante [22]

Para sólidos ideais, isto é, seguem a lei de Hooke, a tensão resultante é proporcional à amplitude de deformação, e a tensão e deformação estão em fase. Para um líquido ideal, isto é, segue a lei de Newton, então a tensão é proporcional à taxa de deformação. Neste caso, a tensão está fora de fase. A Figura 5 mostra este comportamento.

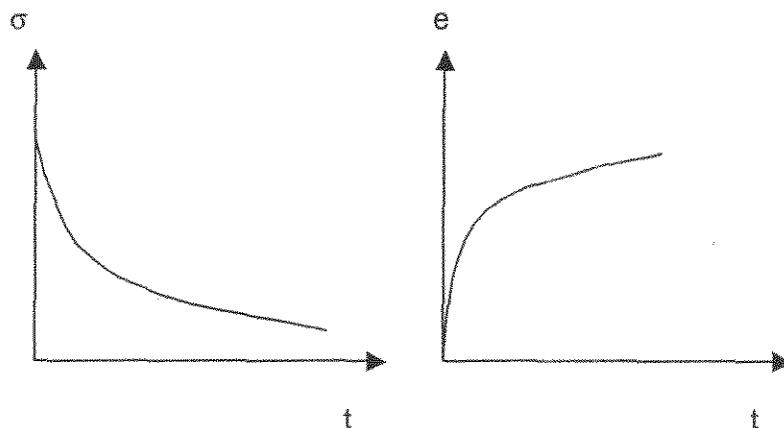


Figura 5: Comportamento da tensão e da deformação em $f(t)$ de acordo com os modelos de Maxwell (relaxação) e Voigt (fluência)

A dependência de tempo ou a dependência da frequência no módulo dinâmico, pode ser expressa pelo modelo de Maxwell ou de Voigt-Kelvin conforme mostrados na

Figura 6. No modelo de Maxwell, a mola e o amortecedor estão em série e são adequados para modelar o fenômeno de relaxação; isto é, quando a tensão varia com o tempo a uma deformação constante, considerando o comportamento mecânico de materiais viscosos, dependente do tempo. Já o comportamento do modelo de Voigt considera a mola e o amortecedor em paralelo e é um modelo adequado para o fenômeno de fluência, isto é, quando a deformação varia com o tempo a uma tensão constante.

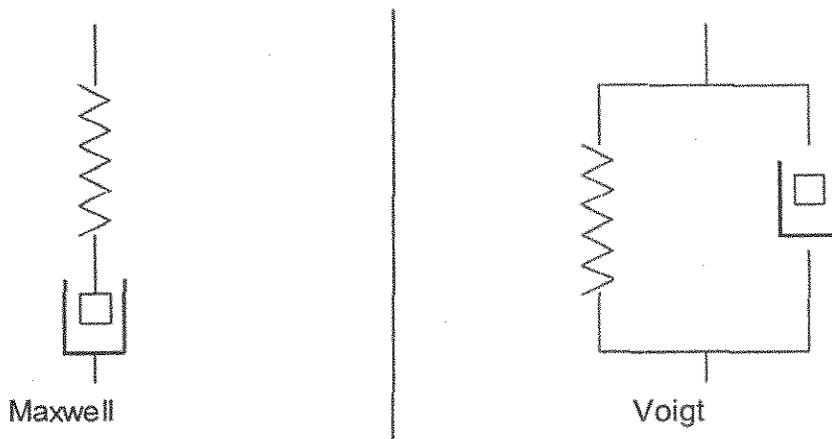


Figura 6: Modelos mecânicos usados para representar o comportamento viscoelásticos dos polímeros [21]

A tensão de um material viscoelástico pode ser separada em dois componentes: uma tensão elástica que está em fase com a deformação e uma tensão viscosa que está em fase com a taxa de deformação (90° fora de fase com a deformação), conforme mostrado na Figura 7. Separando a tensão nestes componentes, a dependência do material em uma amplitude de deformação e taxa de deformação podem ser medidos simultaneamente. As tensões elástica e viscosa são relacionadas às propriedades dos materiais através de uma razão entre a tensão e a deformação, o módulo. Em geral, os polímeros são submetidos a condições dinâmicas de tensão, a frequências relativamente altas (ω , frequência angular). Se a tensão varia com o tempo conforme $\sigma = \sigma_0 \text{sen } \omega t$, então a deformação, de modo similar, varia $e = e_0 \text{sen } \omega t$.

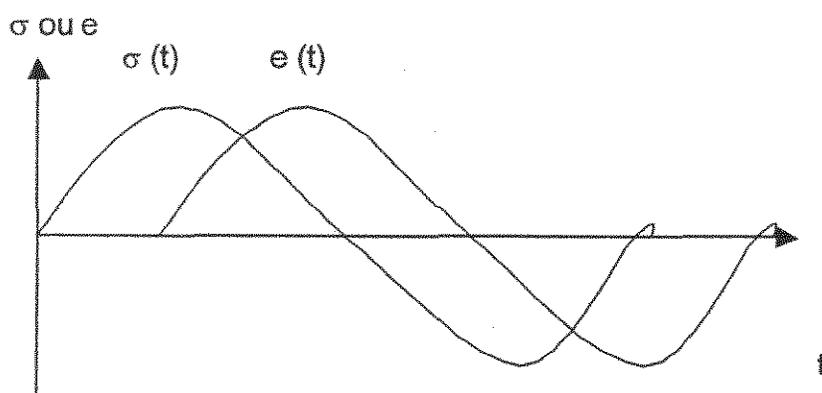


Figura 7: Tensão elástica e deformação de um material viscoelástico [21]

Baixos módulos do material são requeridos para permitir conformação do adesivo à superfície do substrato durante a adesão. Altos módulos são necessários para uma adesão de excelente resistência. Os valores da Tg e os módulos definem a “faixa de aplicação” do produto.

A adesão de elastômeros é influenciada pelos seguintes fatores: energia de superfície, energia efetiva de coesão, características das camadas de superfície e a mobilidade de cadeias macromoleculares. As propriedades de adesivos PSA requerem um comportamento de fluido viscoelástico não-Newtoniano. Nas propriedades do adesivo, tal

comportamento deve ser manifestado pelo tempo, tensão e dependência da temperatura na adesão e na desadesão do adesivo. [19].

2.5 Adesivos

Conforme mencionado anteriormente, existem basicamente três tipos de adesivos: a base de solvente, a base d'água e "hot melt". Serão discutidos os adesivos a base de solvente, que é o tema abordado nesta pesquisa.

2.5.1 Adesivos a base de Solvente

A principal diferença entre os adesivos a base de solvente e os sistemas a base d'água é que os a base de solvente exibem maior equilíbrio entre adesão e coesão, excelente envelhecimento, resistência à água, temperatura e plastificantes, além de serem transparentes. Os adesivos a base de borracha são sensíveis à intempéries e exibem amarelamento (degradação), no envelhecimento, devido a oxidação [7];[8];[11].

2.5.2 Composição dos Adesivos:

A formulação clássica dos compostos poliméricos para adesivos sensíveis à pressão é uma formulação polimérica baseada em elastômeros e outros componentes viscosos. As propriedades viscoelásticas necessárias para um adesivo sensível à pressão são dadas pelo polímero base.

A composição dos adesivos consiste basicamente de: borracha, resina taticante, antioxidante e, dependendo da aplicação, outros aditivos podem ser adicionados, como plastificantes, pigmentos e agentes de cura para vulcanizar parcialmente (reticulação em apenas alguns pontos da estrutura molecular) o adesivo. Os adesivos são geralmente dissolvidos através de soluções de base orgânica. Os solventes de maior uso são aqueles que geralmente apresentam uma secagem rápida e são de natureza não-polar, como tolueno e heptano. Isso se deve ao fato que as borrachas, em geral, apresentam natureza não-polar.

2.5.2.1 Borracha Natural

Uma grande variedade de elastômeros tem sido utilizada como adesivos sensíveis à pressão. O primeiro material a ser utilizado foi o adesivo baseado em borracha natural. A borracha natural é uma poli (cis-isopreno) e é obtida da planta *Hevea Brasiliensis* como um látex natural. Na fabricação de adesivos PSA, ela é reprocessada geralmente através de moinhos externos ou internos (banburys de mistura intensiva). Isto é necessário para diminuir a massa molecular, processo conhecido também como mastigação. Sem a mastigação é muito difícil obter o nível desejado de “*tack*” no adesivo e também, uma vez que a maioria dos sistemas apresenta solventes orgânicos, as borrachas não suficientemente mastigadas não fornecem um adesivo com dissolução eficiente, o que exige uma quantidade maior de solvente.

Uma das maiores vantagens da borracha natural é seu custo relativamente baixo, mas também por suas características adequadas de “*Peel*” (despelamento), que indicam a força de coesão deste adesivo. Porém, devido a insaturação (ligação covalente dupla) na sua estrutura química, este adesivo tem a grande tendência de amarelar, devido ao processo de degradação, quando exposto num longo prazo a intempéries. A borracha deve ser reticulada ou vulcanizada para melhorar a sua força de coesão e atender às propriedades específicas dos PSA.

2.5.2.2 Tatificantes (promotores de “*pega*”)

A borracha natural, isoladamente, apresenta um “*tack*” muito baixo e pouca adesão nas superfícies. Conseqüentemente, é necessário adicionar resinas tatificantes no elastômero para produzir o balanceamento de adesão e coesão desejado. Basicamente, existem três tipos de tatificantes utilizados com borracha natural [19]:

- Colofônia (breu);
- Resinas terpênicas;
- Resinas baseadas em petróleo.

As resinas tatificantes (massa molecular média ou baixa) são usadas para controlar a reologia dos elastômeros base em formulações de adesivos sensíveis à pressão. Geralmente, elas agem como plastificantes, melhorando a mobilidade das cadeias

macromoleculares. A teoria de tatificação mais conhecida de borracha natural com resinas se baseia na existência de uma estrutura de duas fases (adesão/desadesão) que fornece um alto “*tack*”. A fase rica em resina dá altos níveis de “*tack*”. Contudo, há resinas reativas que também podem modificar quimicamente a base elastomérica. Os tatificantes são geralmente caracterizados pela sua massa molecular, sua natureza química e sua polaridade [8],[19].

As resinas , tanto naturais quanto sintéticas, apresentam uma massa molecular entre 400-2500g/mol [23]. Geralmente, concentrações baixas, entre 20-40% em massa de resinas com alto ponto de amolecimento são adequados para a aumentar a coesão do adesivo, enquanto que altas concentrações, entre 40 e 60% são adequados para melhorar o “*tack*” do adesivo[24], porém a escolha nas quantidades está relacionada às propriedades finais desejadas.

A composição química da resina afeta a reatividade e a polaridade e tem um papel importante para com polímeros em blocos, em que vários segmentos possuem diferentes polaridades. Geralmente, as resinas influenciam a Tg do elastômero dependendo de sua polaridade. O aumento na Tg e a ausência de temperatura de amolecimento distinta indicam que a solução polímero-resina está dispersa. Sistemas com polaridades distintas não mostram aumento na Tg. Em tais casos o as fases entre polímero e resina são imiscíveis, apresentando Tgs distintas [25].

2.5.2.2.1 Colofônia (breu)

Além do breu de madeira e seu éster de glicerol, um grande número de outros derivados deste tipo de resina são usados com borracha natural. Para variar o ponto de amolecimento, diferentes tipos de ésteres podem ser utilizados. O ácido abiético tem sido utilizado em colofônias contendo ligações duplas que são susceptíveis à oxidação. Assim, os derivados de colofonia hidrogenada são frequentemente utilizados em adesivos que requerem as propriedades finais por longo tempo. Isto inclui os ésteres de glicerol de colofônia parcialmente hidrogenada e éster de pentearitrol [7];[19].

2.5.2.2.2 Resina Terpênica

A resina terpênica geralmente consiste em β -pineno polimerizado, tendo seu uso iniciado no final da década de 50 e início da década de 60. Ela pode ser utilizada com uma variedade de temperaturas de amolecimento. As resinas terpênicas se tornaram padrão nos compostos com borracha natural por muitos anos, mas apresentaram um declínio no seu uso devido a seu alto custo e variação na sua disponibilidade. Estas resinas mostram um equilíbrio entre “*tack*” e resistência ao cisalhamento quando comparados à resina de colofônia, e apresentam um comportamento ao envelhecimento excelente, além da sua utilização em adesivos especiais e que requerem certo equilíbrio de propriedades desejadas. A resina correspondente e com maior disponibilidade, α -pineno, não tem um efeito tatificante tão efetivo na borracha natural [7],[19].

2.5.2.2.3 Resinas de Petróleo

As resinas de petróleo geralmente são as derivadas do craqueamento da nafta, onde 2 tipos são os mais conhecidos: C5 e C9, das frações de C5 e C9 da nafta, que serão a base para estas resinas. Mesmo sendo utilizadas como tatificantes na borracha natural por mais de 20 anos, estas resinas não atingem um “*tack*” muito elevado, embora apresentem boa força de adesão e geralmente são utilizados devido ao seu baixo custo, quando comparados aos demais tipos de resinas. Esta classe de resinas tem sido vastamente explorada nos anos recentes. Hoje em dia, com a grande variedade de resinas, com diferentes temperaturas de amolecimento, é possível se obter um bom equilíbrio entre “*tack*” e coesão.

2.5.2.3 Antioxidantes

Conforme já comentado, as moléculas de cis-poliisopreno da borracha natural contêm ligações duplas ao longo da cadeia, que estão susceptíveis ao ataque oxidativo e cisão da cadeia com conseqüente perda da coesão. A degradação oxidativa geralmente é

mais intensa pela exposição a elevadas temperaturas e exposição a raios Ultravioleta. Deste modo, a inclusão de um antioxidante na formulação de adesivos baseados na borracha natural é necessária, para assegurar um tempo de vida útil adequado, ao adesivo.

De modo geral, são três os principais tipos de antioxidantes utilizados. O primeiro, um antioxidante aminico, como N-N' di- β -naftil-1,4-fenilenodiamina, que é um material manchante, e pode causar pequenas manchas em superfícies no qual o adesivo entra em contato. O antioxidante mais utilizado é o do tipo fenólico: isto inclui 2,5-di(tert amil)hidroquinona e 2,2'-metileno bis (4-metil-6-tertbutil fenol). Antioxidantes fenólicos são não-manchantes e particularmente efetivos em proteger adesivos da radiação UV e radiação solar. A terceira classe de antioxidantes encontrada com uso são os ditiocarbamatos. O mais comum entre eles é o ditiodibutil carbamato de zinco. Este tipo de antioxidante é efetivo contra o envelhecimento térmico, assim como, melhora a resistência a UV. Este tipo é não-manchante. Um dos maiores problemas dos antioxidantes é que eles não apresentam eficiência em todas as solicitações, tais como: calor, luz e os efeitos degradantes de alguns metais que catalisam a degradação da borracha. Assim, geralmente é realizada uma mistura de antioxidantes para obtenção das propriedades desejadas [7];[11];[19].

2.5.2.4 Resina Fenólica

As resinas fenólicas são geralmente termoplásticos p-alquilados. As dimensões e as configurações dos substituintes controlam a compatibilidade da resina com o elastômero. A massa molar das resinas fenólicas está situada entre 600 e 1800 g/mol e seu ponto de amolecimento está situado entre 80°C e 110°C. As resinas fenólicas reticuladas têm grupos reativos $-\text{CH}_2\text{OH}$ e $-\text{CH}_2\text{Cl}$, que agem durante a reação de reticulação com o elastômero.

O reforço da borracha através de resinas é um procedimento comum. O uso de resina fenólica em borracha é conhecida desde 1910, sendo usada como tatificantes, reforçantes, auxiliares no processo de vulcanização, agente, "*primer*" (promotor de adesão) e cargas [26].

A tatificação de borrachas sintéticas pode ser obtida usando resinas fenólicas não reativas, resinas hidrocarbônicas e breu. Nesta faixa de resinas, resinas fenólicas não

reativas podem ser usadas em quantidades baixas, bem como as resinas termo-reativas com a funcionalidade do metilol. Este tipo de resina foi sugerida como agente de cura para borrachas do tipo butil, nitrílica, neopreno e clorobutil [27].

2.5.2.5 Cargas

Há vários tipos de cargas utilizadas em adesivos sensíveis à pressão, como CaCO_3 , TiO_2 , ZnO , pigmentos, argila e hidratos de alumínio. Os efeitos das cargas podem ser medidos pela resistência a tração e alongamento. As cargas consideradas inertes, como carbonato de cálcio e argila não modificada, têm pouco efeito nas propriedades mecânicas. Já as cargas consideradas reforçantes tem efeito significativo nas propriedades físicas, como aumento na resistência à tração na ruptura e dureza [28].

Cargas são designadas em grupos de acordo com a sua origem mineral e composições químicas (mineral, vidro, negro de fumo, orgânico, metal). A classificação por distribuição de tamanhos de partícula ajuda na seleção, pois irá afetar o desempenho. As classificações de cargas dependem principalmente das propriedades finais no material resultante. As principais características são:

- Tamanho de partícula e distribuição;
- Razão de aspecto do diâmetro;
- Composição química da superfície;
- Propriedades mecânicas das partículas de carga;
- Condutividade elétrica e térmica;
- Composição das misturas;
- Propriedades ópticas;

Quando se analisam os benefícios de custo através de adição de carga, somente cargas com um tamanho de partícula muito grande e que não apresentam interação com as suas vizinhanças são consideradas economicamente viáveis, uma vez que não provoca a perda de desempenho mecânico intrínseco do material [28].

As cargas também podem contribuir para a retardância de chama, através de supressão de chama, aumentando a temperatura de auto-ignição, reduzindo a taxa de transmissão de calor e prevenindo gotejamento. Como exemplo, o trióxido de antimônio atua como um antichama que aumenta a fumaça, enquanto que $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a reduzem e liberam grande quantidade de água na decomposição térmica.

O negro de fumo e dióxido de titânio são freqüentemente classificados como pigmentos ou colorantes, e não como cargas. Clientes de pneus, “podem escolher qualquer cor, desde que seja preto”, devido às propriedades mecânicas e proteção UV que o negro de fumo propicia. Na indústria de papel, o dióxido de titânio é classificado como uma carga ou pigmento. O carbonato de cálcio, talco e argila também são considerados pigmentos na indústria de papel. A distinção entre cargas e pigmentos ainda não está clara. No passado, qualquer material que apresentava uma partícula de tamanho menor que $1\ \mu\text{m}$ era considerado um pigmento. Hoje, a maioria das cargas se encaixa neste critério. O dióxido de titânio foi incluído como carga porque suas propriedades físicas, além da cor (índice de refração muito elevado, atividade fotoquímica, absorção UV, etc.), contribuem no desempenho do material no qual ele é utilizado [28].

As propriedades ópticas de materiais compostos dependem das características físicas das cargas e outros componentes principais, incluindo o polímero. Dependendo de como os componentes interagem, podemos obter materiais claros ou opacos. A absorção de luz pelos ingredientes não poliméricos é essencial para prevenir a degradação por UV. Algumas cargas como TiO_2 , ZnO ou talco, efetivamente absorvem luz.

Outro ponto interessante a ser ressaltado é a de que, embora as cargas geralmente sejam utilizadas para redução de custo e melhoria nas propriedades mecânicas, deve-se considerar as diferentes densidades dos materiais e o benefício custo *versus* volume. Cargas geralmente apresentam densidades em torno de $2,6\ \text{g/cm}^3$ o que muitas vezes é mais elevado do que as demais matérias-primas utilizadas. Desse modo, dependendo da quantidade adicionada, o valor do composto pode ser mais econômico apenas no aspecto custo por quilo da formulação enquanto que por volume isto pode não ser verdadeiro.

A reologia dos compostos é caracterizada através da viscosidade. A viscosidade em tais sistemas é fortemente influenciada por cargas tanto inorgânicas quanto orgânicas inertes. Estas cargas, conforme comentado anteriormente, podem reforçar os componentes

de uma mistura polimérica. Em adesivos a base d'água, a dispersão da carga melhora sua estabilidade ao plastificante, e a temperatura aumenta o teor de sólidos. Também existem certas cargas inorgânicas, como ZnO e TiO₂, que reagem com os grupos funcionais polares das cadeias do polímero participando da cadeia polimérica [28].

2.5.3 Exemplos de Formulações de Adesivos

Existem várias formulações de adesivos sensíveis à pressão, dependendo do tipo de dorso ou substrato e das propriedades desejadas. Alguns exemplos de adesivos a base de borracha natural podem ser vistos na Tabela I, Tabela II e Tabela III:

Tabela I: Adesivo com Resinato de Zinco como acelerador [29]

Material	Quantidade (phr)
Borracha Natural	100
Resina tatificante (Piccolyte S 115)	65
Resina Fenólica (Schenectady 1056)	10
Resinato de Zinco (acelerador)	10
Antioxidante 1 (Santovar A)	1
Antioxidante 2 (ionol)	1
Dibutilditiocarbamato Zinco	1

Tabela II: Adesivo com Enxofre como acelerador de [30]

Material	Quantidade (phr)
Borracha Natural	100
Resina tatificante	50-120
Ativador Inorgânico (ZnO)	25-50
Carga Inerte (CaCO ₃ , TiO ₂)	35-60
Negro de fumo	6-15
Antioxidante	Mais que 1,5
Enxofre ou equivalente doador de enxofre	0.5-2.25
Xanato Butil Zinco	0.5-3

Tabela III: Adesivo de fitas de mascaramento [10]

Material	Quantidade (phr)
Borracha Natural	100
Politerpeno	41
Carbonato de Cálcio	58
Resina fenólica	51
Antioxidante	2
Solvente	450

Ressalta-se que quando a formulação é apresentada em phr, significa composição para 100 partes de borracha (phr= “*per hundred resin*” ou “*per hundred rubber*”) e não em porcentagem de massa.

2.6 Tipos de ensaios em PSAs

Os adesivos sensíveis à pressão exigem um equilíbrio de três propriedades principais já citadas anteriormente: “*Peel*” ou despelamento; Força de coesão ou “*shear*” e “*tack*” ou tato na superfície [31].

2.6.1 “Tack” (“pega do adesivo”)

Existem dois métodos descritos para medir a propriedade de “*tack*”:

- “*Quick stick*” (adesão rápida): Este teste se baseia em aplicar um dorso com adesivo em uma placa, sem nenhuma força externa de pressão, e então realizar o teste de despelamento a 90°. Neste ensaio, é necessário variar o tempo e a área de contato;
- “*Rolling ball*” (Teste do “*Pressure Sensitive Tape Council*” nº 6 [14]): este teste de “*tack*” consiste em uma esfera deslizando inicialmente sobre uma base com ângulo definido até atingir uma superfície horizontal com o dorso ou superfície adesiva voltado para cima, no qual a esfera de aço, em contato com a superfície adesiva, percorre um certo trecho até parar. Quanto maior a distância percorrida (d), indica que o adesivo possui uma força de “*tack*” menor (Figura 8).

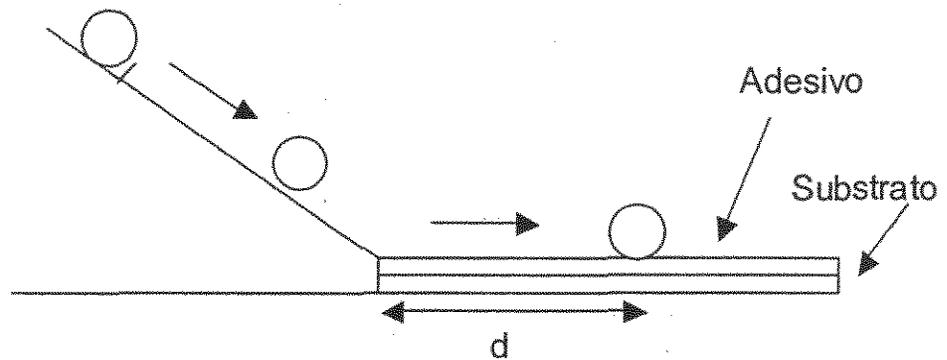


Figura 8: Esquema do ensaio de "rolling ball" para determinar o "tack"

Embora o "tack" é tipicamente considerado como a habilidade de aderir em condições previamente definidas, com superfícies padronizadas a dadas temperaturas, o "tack" pode ser verificado também em superfície úmidas e secas. É muito difícil, por exemplo, aplicar etiquetas com adesivos sensíveis à pressão com condições de temperatura muito baixas. Este comportamento é devido a fluidez limitada do adesivo a baixas temperaturas, um fenômeno governado por grande dependência em relação à viscosidade e dos módulos elásticos da temperatura, conforme Hamed e Hsieh [32] demonstraram.

2.6.2 "Peel" (Adesão do Adesivo)

O "peel", juntamente com o "tack", é um dos parâmetros pelo qual o desempenho do PSA é facilmente reconhecido pelo usuário. Os testes a 90° e 180° de inclinação são utilizados comumente para medir esta propriedade. Neste tipo de ensaio, verifica-se a força necessária para "puxar" um corpo de prova a um determinado ângulo, sem nenhuma outra força adicional [7],[11],[19].

O "peel" pode ser medido por várias normas, como DIN 53151, ISO 2409 e ASTM D1000. A resistência ao "peel" de um adesivo PSA se caracteriza pela força de

adesão após um tempo definido, medido como força de desadesão, por um método de despelamento.

O teste de despelamento baseia-se na força necessária para se remover o adesivo de um determinado substrato, sendo geralmente expresso em termos de {força/ (largura do corpo de prova)}. Kaelble propôs um tratamento matemático para o “peel” de fitas flexíveis de um substrato rígido no qual ele aplicou um adesivo flexível. A força P produz uma taxa constante de “Peel”. A situação pode ser vista na Figura 9:

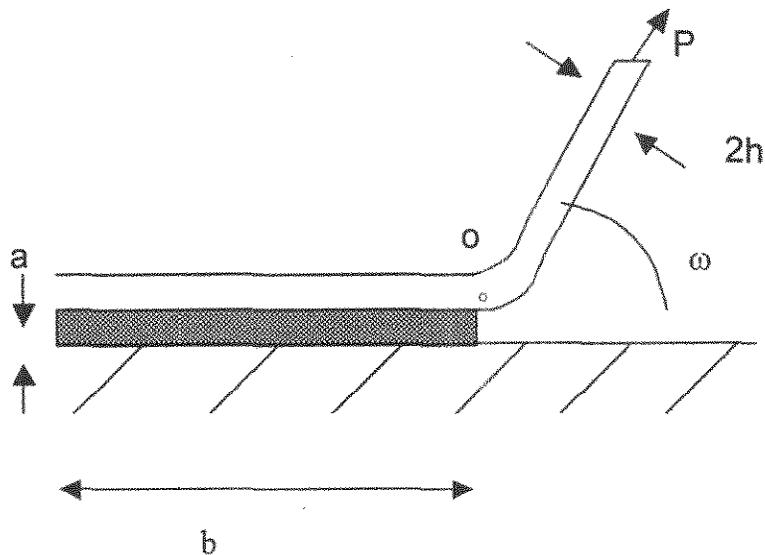


Figura 9: Despelamento de uma fita flexível de um aderendo rígido [10]

O tratamento matemático de Kaelble assume que a fita está suportada pelo ponto O, e uma força compressiva à sua esquerda. A Equação 10 dá a tensão σ :

$$\sigma = \frac{2\beta \exp(\beta x)}{b} ([\beta M_c + P \sin \varpi] \cos \beta x + \beta M_c \sin \beta x) \quad \text{Equação 10}$$

onde

$$\beta = (3Y/8Eh^3a)^{1/4} \quad \text{Equação 11}$$

M_c é o momento da força de “Peel” P sobre O, Y e E são os módulos de Young do adesivo e da fita, respectivamente, b é o comprimento da fita. Com a amplitude de

oscilações, a tensão aumenta com β . A redução de tensão e conseqüentemente a melhoria na força de ligação podem ser obtidas através de:

- Aumento da flexibilidade do adesivo, ou seja, reduzindo Y ;
- Aumento do módulo da fita E ;
- Aumento da espessura da fita;
- Aumento da espessura do adesivo

2.6.3 “Shear” (Coesão do Adesivo)

O teste de cisalhamento ou “*shear*” é um teste que demonstra a resistência do adesivo, quando colocado sobre uma superfície na vertical, e representa a resistência ao “escorregamento” ao ser aplicada uma massa ou força definida na sua extremidade inferior. O “*shear*” é analisado em placas de aço inoxidável e registrado o resultado em minutos, segundo a norma ASTM D 6463-99, porém a área de contato da amostra mede uma polegada quadrada e pesa 1 quilo (Figura 10). O “*shear*” geralmente varia em função da temperatura e também do substrato, bem como a massa de cobertura do adesivo (quantidade de adesivo por m^2 no substrato).

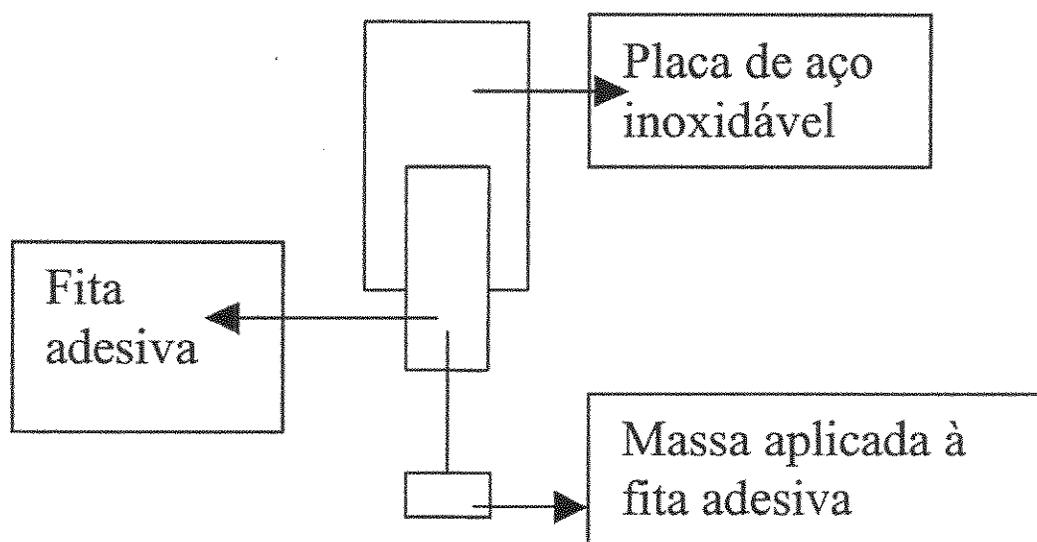


Figura 10: Esquema do teste de “*Shear*”

2.7. Nanocompósitos

2.7.1 Definições

O prefixo “nano” vem do grego, significando extremamente pequeno. A Figura 11 mostra as diferentes escalas existentes. A nanotecnologia é uma tecnologia baseada na habilidade de organizar e manipular materiais em escala nanométrica. Nanomateriais são partículas típicas medindo o tamanho de 1 a 100 nanômetros (nm). Eles são materiais cerâmicos ou poliméricos no qual, devido a sua escala, tornam possível melhorar propriedades que antes eram consideradas impossíveis de se obter. O tamanho em escala nanométrica é também uma escala no qual as propriedades físicas fundamentais coincidem com a morfologia (Tabela IV). Nanomateriais são simplesmente outra etapa da miniaturização, mas uma área completamente diferente no nível nanométrico. Algumas propriedades de materiais são afetadas pelas leis da física atômica ao invés do comportamento de materiais por volume [2],[33],[34]. Alguns exemplos de aplicações na escala nanométrica nas áreas mais distintas podem ser verificados na Tabela IV:

Tabela IV: Características de escalas de comprimento em estado sólido [35]

Campo	Propriedade	Escala de comprimento, nm
Eletrônico	Tamanho de onda eletrônica	10-100
Magnético	Parede de domínio	10-100
Óptico	Parede de quantum	1-100
Supercondutividade	Comprimento de pares coerentes	0,1-100
Mecânica	Fronteira de grão	1-10
Nucleação/crescimento	Defeitos	0,1-100
Catálise	Orbitais de adesão localizados	0,01-0,1
Imunológica	Reconhecimento molecular	1-10

A indústria química lidera a nanotecnologia antes mesmo que o termo fosse inventado. Alguns materiais como negro de fumo e sílica fumada são essencialmente produtos com nanoescala. As diferenças, contudo, são que as novas tecnologias dão maior controle sobre as estruturas e proporcionam uma habilidade física e química aos átomos em nanoescala [2],[33],[34].

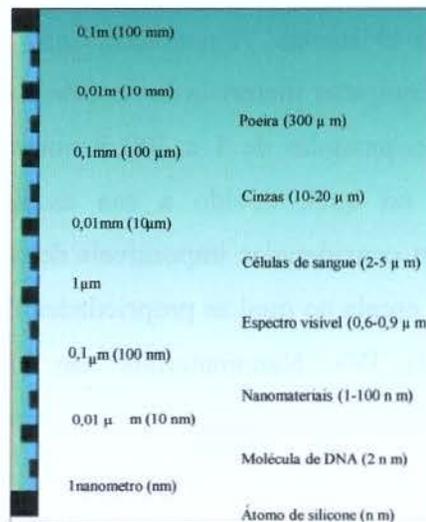


Figura 11: Escala de nanômetro a metro [34]

2.7.2 Análise Econômica do mercado de nanocompósitos

O mercado atual de matérias primas na nanotecnologia é estimado entre US\$30 e 100 milhões por ano, e há aproximadamente 475 companhias químicas e tecnológicas que participam neste mercado [36]. As maiores aplicações geralmente são plásticos, químicos, fitas magnéticas de gravação, protetores solares, suportes autocatalíticos, bioetiquetagem e fibras eletrocondutivas. Este mercado é dominado por simples óxidos metálicos, como a sílica, a alumina e o titânio como nanocompósito [34].

O crescimento do mercado de nanomateriais foi projetado em 2002 para apresentar um acréscimo de 12,8 % ao ano, e estimava-se chegar a um potencial de US\$900 milhões para 2005 [37]. Contudo, este dado ainda não confirmado oficialmente. Considerando que esta tecnologia implique em muitas mudanças de paradigmas, o mercado pode até apresentar uma superestimativa em curto prazo, em longo prazo supõe-se um mercado que

esteja sendo subestimado. O impacto potencial da nanotecnologia nos próximos 15-20 anos pode totalizar um trilhão de dólares, com foco principal em materiais e tecnologias de processamento, como mostrado na Tabela V

Tabela V: Impacto potencial da nanotecnologia na economia global em 15-20 anos [38], previsão de 2002.

Segmento de Mercado	Impacto Econômico (US\$, bilhões)
Material, materiais em processo	340
Acessórios de informação tecnológica	300
Farmacêutico, biotecnologia	180
Manufatura química, catálise	100
Aeroespacial	70
Cuidados na saúde: diagnósticos, próteses	30
Sustentabilidade: agricultura, água, energia	45
TOTAL	1000

2.7.3 Desenvolvimentos com Nanocompósitos:

A diferença entre compósito e nanocompósitos já foi discutida anteriormente. Os nanocompósitos mostram propriedades superiores sobre seus equivalentes ou sobre as cargas convencionais. Porém, quanto menos elementos reforçantes, maior a superfície interna e conseqüentemente, maior a tendência em aglomerar ao invés de se dispersar homogeneamente na matriz. A área de contato da superfície entre os elementos e a matriz cresce significativamente, aumentando a dificuldade em criar uma interação forte nesta interface [39].

Os polímeros com silicatos na forma de lamelas são os grupos mais comuns de nanocompósitos. A exploração mais intensa desta tecnologia foi na década de 90, após a companhia Toyota ter desenvolvido um cinto automotivo feito de nanocompósito de nylon com camadas de silicato, em 1988 [40]. O grupo de pesquisa da Toyota inicialmente observou que a esfoliação de camadas de silicato em Nylon aumentou significativamente as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira. Os nanocompósitos de Nylon-6 com silicato em camadas (lamelas), com uma fração de massa de silicato de 5% demonstraram aumento de 40% na propriedade de tração na ruptura, 68% no módulo de tensão, 60% em

força flexural. A temperatura de distorção (HDT) ao calor mostrou um aumento de 65°C para 152°C [41].

Devido ao tamanho nanométrico do agente de reforço, nanocompósitos exibem propriedades superiores em comparação a polímeros puros ou polímeros convencionais com carga. Algumas das principais vantagens, além das relatadas acima são:

- Propriedades mecânicas: Teh et al [42], mostraram que uma borracha natural epoxidada, apresentou um aumento nas propriedades de tração e alongamento; Valadares [43] apresentou que nos ensaios de tração foi observado que à medida que se incorpora argila modificada à borracha, o material reduzia sua elasticidade, tornando-se rígido e tenaz como um plástico comum;
- menor permeabilidade a gás: Boesel [44] mostrou que o sistema de PET com argila organofílica, apresentou uma redução de 25% na permeabilidade ao vapor d'água, em relação ao PET puro;
- aumento de resistência térmica: Blumstein [3] foi o primeiro a reportar as melhorias na estabilidade térmica de um nanocompósito de PMMA e argila de montmorilonita;
- Transparência: Devido à escala de tamanho, e a dispersão eficiente, os nanocompósitos são geralmente transparentes;
- Resistência à propagação à chama: Zhu et al [45] e Guilman et al [46], [47], mostraram propriedades de retardância à chama de nanocompósitos de polímeros como PMMA, poliestireno e polipropileno.

Nos polímeros reforçados com silicatos na forma de lamelas, em escala nanométrica, as propriedades finais são obtidas com quantidades de massa muito menores em comparação às fibras convencionais ou polímeros reforçados com minerais em escala micrométrica. Estes polímeros podem ser processados por tecnologias já existentes, como injeção, extrusão e “*casting*”, usuais no processamento de polímeros, apresentando propriedades superiores, quando comparados às demais técnicas com custo operacional elevado, podendo resultar em filmes e fibras com propriedades superiores [33];[34].

2.7.4 Produtos feitos de Nanomateriais

Nanomateriais comerciais e em desenvolvimento geralmente se concentram em três categorias principais:

- Óxidos metálicos;
- Nanoargilas;
- Materiais Nanoestruturados.

Tabela VI: Exemplos de uso de Nanomateriais [34]

Nanomaterial	Aplicações atuais	Aplicações Emergentes	Empresas
Óxido metálico	Protetor solar e cosméticos, processamento semicondutor, cobrimentos resistentes ao risco.	Telas de funcionamento através de toque, adesivos, catalisadores automotivos.	Degussa, Nanophase Technologies, Rohm and Haas, BASF, Altair Nanomaterials, NanoProducts Corp.
Nanoargila	Compósitos plásticos automotivos, embalagens de barreira para comida e bebida.	Retardantes à chama, plásticos de alto desempenho, fios e cabos.	Nanocor, Southern Clay, Honeywell, Bayer, Mitsubishi, Basell
Materiais Nanoestruturados	Dissipação estática em disco rígido e manufatura de semicondutor, plásticos eletrostaticamente pintados.	Retardantes à chama, antenas para meios de comunicação móvel, plásticos resistentes à corrosão, telas planas.	Hyperion, Carbon Nanotechnologies, DSM, Du Pont, Sumitomo, GE.

Usuários de aditivos químicos estão entre os primeiros a adotarem o uso de nanomateriais. As aplicações atuais incluem resistências a intempéries e cobrimentos resistentes à poeira, absorventes para tratamentos de água, melhor proteção aos raios UV nos cobrimentos, maior resistência mecânica abrasiva para polimento. Alguns exemplos destas aplicações podem ser verificados na Tabela VI.

Os nanomateriais nas indústrias de adesivos e selantes estão sendo desenvolvidos, em aplicações especiais onde o custo não é tão imperativo. Propriedades potenciais e aplicações de nanomateriais como aditivos para adesivos, selantes e cobrimentos [35] podem ser vistos em:

- Materiais multifuncionais;
- Alto desempenho, adesivos estruturais;
- Produtos resistentes à propagação de chama;
- Camadas condutivas;
- Vestimentas de proteção;
- Empacotamentos, aparelhos com melhoria nas propriedades de barreira;
- Melhoria de resistência ao uso;
- Estabilidade dimensional;

2.7.4.1 Nanoóxidos

Os óxidos metálicos em nanoescala são o mercado mais bem estabelecido para nanomateriais na atualidade. Estes óxidos incluem zinco, ferro e zircônio bem como compostos metálicos mistos como óxido de índio-estanho. Aplicações atuais incluem agentes utilizados para polir polímeros semicondutores, formulações de protetores solares e revestimentos resistentes ao risco para vidro e plásticos [34].

2.7.4.2 Nanoargilas

As nanoargilas são um mercado em rápido desenvolvimento para o mercado de nanomateriais. Os materiais são usados principalmente para as estruturas compósitas para aplicações como embalagens de barreira. As partículas de nanoargila são uma ocorrência natural, na forma de lamelas, como no caso da smectita. O desafio é tê-los dispersos adequadamente na matriz polimérica. Termoplásticos, termofixos e nanocompósitos elastoméricos estão sendo desenvolvidos com esta tecnologia [34].

2.7.4.3 Materiais Nanoestruturados

Os materiais nanoestruturados são uma forma processada de matérias-primas com dimensões nanométricas que fornecem formas e funcionalidade especiais. São exemplos as fibras e nanotubos de carbono. Estes materiais são considerados 100 vezes mais resistentes que o aço e com redução de 1/6 do peso, e apresentam mais eletrocondutividade elétrica do que o cobre e o dobro da condutividade térmica do diamante [34].

Os nanotubos de carbono já encontraram uma aplicação como cargas condutoras elétricas em formulações poliméricas, como dissipadores de carga estática e estão sendo estudados também em células solares fotovoltaicas. Eles também são usados em automóveis como filmes condutivos, aplicados por pintura através de spray eletrostático sem a necessidade de um revestimento de "primer" com custo mais elevado [34].

Os nanotubos de carbono representam hoje um mercado ainda relativamente pequeno. O desenvolvimento de nanocompósitos como nanotubos de carbono ou outras nanopartículas pode levar a adesivos, selantes e revestimentos com comportamento multifuncional em aplicações incluindo proteções eletromagnéticas assim como fibras e fitas condutivas.

2.7.5 A Estrutura e Propriedades de Silicatos em Camadas (Lamelas)

Um agente ideal de compatibilização entre dois componentes intrinsecamente não compatíveis deve apresentar afinidade química com os demais componentes, facilitando a mistura e sejam estáveis termodinamicamente. As argilas de silicato de alumina em forma de lamelas apresentam uma química estável e altas áreas superficiais e são as mais utilizadas para a formação de nanocompósitos orgânicos/inorgânicos. São duas suas principais características que são exploradas para a formação de nanocompósitos [2]:

- O rico intercalamento químico usado para facilitar a esfoliação de nanocamadas de silicatos em camadas individuais. A esfoliação por camadas maximiza o contato interfacial entre fases orgânicas e inorgânicas;

- A habilidade em modificar perfeitamente sua superfície química através de reações de troca de íons com cátions orgânicos e inorgânicos.

A maioria das argilas minerais são sanduíches de duas unidades estruturais: tetraédrica e octaédrica. O tipo simples de sanduíche é feito de uma camada simples no topo: estes são chamados minerais 1:1 (ou seja, cada camada do argilomineral é composta de uma folha tetraédrica ligada a uma folha octaédrica) e são da família da caolinita. O outro tipo principal de sanduíche é o que tem estrutura 2:1 (uma folha octaédrica envolvida por duas folhas tetraédricas), chamados de minerais smectita. Nos minerais smectita, os sítios octaédricos devem ser ocupados por magnésio, ferro ou pequenos íons metálicos como por alumínio. A estrutura 2:1 de argila mineral (smectita) é mostrada na Figura 12.

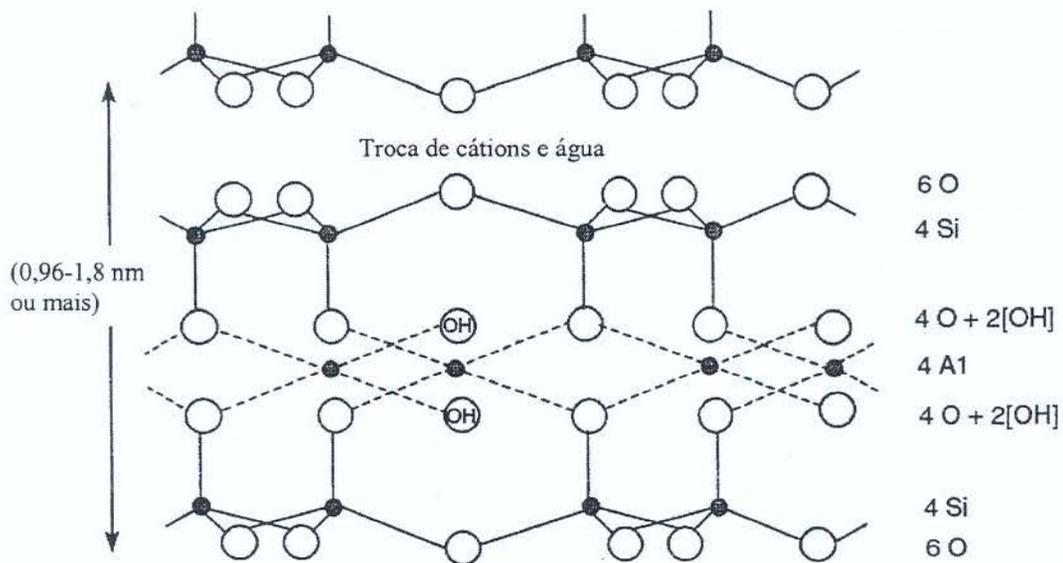


Figura 12: Estrutura de um mineral de argila (smectita) 2:1 [47]

A argila mineral de montmorilonita, principal constituinte da argila bentonita, é uma escolha muito usual de nanocompósitos devido às suas pequenas partículas ($<2\mu\text{m}$), que facilitam a difusão do polímero nas partículas. Esta argila tem sua origem da erosão de cinza vulcânica e na sua forma original é denominada como bentonita e apresenta resíduos de quartzo, feldspato, zircônio e outros minerais que são normalmente encontrados em rochas vulcânicas, sendo necessário um processo de purificação como uma primeira etapa para a preparação do nanocompósito [2]. A smectita é um grupo mineral e a argila mineral

de montmorilonita pertence a este grupo, com uma morfologia que pode tanto ser vista na sua forma bruta (bentonita, um minério) quanto na refinada (montmorilonita, mineral), onde na análise por microscópio eletrônico de transmissão (TEM) é possível verificar lamelas de 1 nm de espessura e 50-500 nm de comprimento (Figura 13).

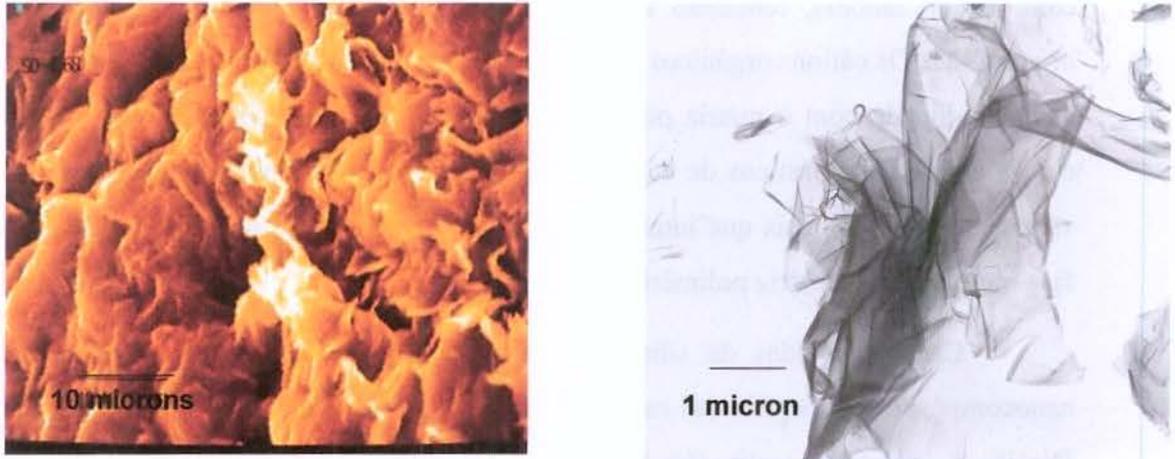


Figura 13: SEM da rocha bentonita (direita) com escala de 10 microns e TEM da montmorilonita (esquerda), escala de 1 microns [48]

A montmorilonita possui elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento sobre largura), diâmetro entre 10-2000, e alta capacidade de intumescimento, que são essenciais para uma intercalação eficiente do polímero, além de resistência a solventes, às temperaturas empregadas em polimerização e às temperaturas e atrito do processo de extrusão. As rochas minerais incluem também a muscovita ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$), talco ($Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$) e mica. A Tabela VII mostra as fórmulas químicas de algumas argilas [2], [41].

Tabela VII: Fórmulas químicas das Argilas [41]

Argila	Fórmula Química
Montmorilonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

M=cátion trocável, x=grau de substituição isomórfica, entre 0,5 e 1,3

Para empilhar as camadas estruturais (lamelas) necessita-se de uma falha nas forças de Van der Waals existentes entre elas, denominadas de intercamadas. A substituição isomórfica entre as camadas gera cargas negativas que normalmente são contrabalançadas por cátions residindo nos espaços de intercamadas. Os cátions de intercamadas são geralmente Na^+ ou K^+ hidratados, que podem ser trocados com vários cátions orgânicos, como alquil amônia, rendendo uma superfície de silicato normalmente hidrofílica em organofílica. Os cátions orgânicos abaixam a energia de superfície dos silicatos e melhoram a molhabilidade com a matriz polimérica, tornando os organosilicatos mais compatíveis com a maioria de plásticos de engenharia [50]; [51]. Os cátions orgânicos podem conter vários grupos funcionais que interagem com os polímeros para melhorar a adesão entre a fase inorgânica e a matriz polimérica.

Camadas ácidas de sílicas também podem ser usadas para a preparação de nanocompósitos. A família das camadas ácidas de sílicas inclui cinco membros: kanemita ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), macatita ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), octasilicato ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), magadito ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e kenyaita ($\text{Na}_2\text{Si}_{20}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Estes podem ser facilmente sintetizados por métodos hidrotérmicos e seus ácidos podem ser obtidos através de reações por troca de prótons. A química de intercalação de camadas ácidas sílicas é similar às argilas smectitas. Burkett et al [52] sintetizou a camada 2:1 de filosilicatos trioctaédricos (organosilicatos de magnésio) para a preparação de nanocompósitos [33].

Tentativas de incorporar nanopartículas na matriz polimérica simplesmente através de modificação de superfície usando uma interação iônica com moléculas surfactantes obtiveram um sucesso moderado ou falharam completamente. Na maioria dos casos, a tendência natural de aglomeração de nanopartículas leva a uma mistura termodinamicamente instável [33].

2.7.6 Nanoargilas Cloisite®

As nanoargilas da marca Cloisite®, são aditivos para polímeros produzidos pela Southern Clay Products (EUA) e consistem em camadas de lamelas de silicato de alumínio-magnésio, modificados organicamente na escala nanométrica. Estas lamelas de silicato tem dimensões de 1 nanômetro de espessura e 70-150 nanômetros de largura. A superfície das

plaquetas é modificada quimicamente com substâncias orgânicas para permitir adequada dispersão e promover miscibilidade com os sistemas termoplásticos para melhorar suas propriedades físicas. Os aditivos Cloisite® têm provado suas características de reforçar termoplásticos por melhorar os módulos de flexão e tensão. Eles também têm se mostrado efetivos em propriedades de barreira ao oxigênio dos sistemas termoplásticos [53].

Os benefícios da tecnologia Cloisite® resultam em parte devido à elevada área superficial de argila montmorilonita – maior que $750 \text{ m}^2/\text{grama}$ – comprimentos entre 70 e 150 nanômetros. Na forma seca da Cloisite®, ocorre a formação de agregados de placas de montmorilonita e, desse modo, somente uma pequena área superficial da montmorilonita é exposta. A dificuldade no emprego destes aditivos consiste em criar condições favoráveis para expor toda a área superficial em potencial da argila ao polímero. Dois termos são usados para descrever esta condição: esfoliação e dispersão, e ambos são necessários para trazer benefícios de desempenho ao material.

As características dos diferentes tipos ou graus de Cloisite® comercializados podem ser verificadas na Figura 14, onde se verifica a mudança nas propriedades hidrofílicas destas argilas.

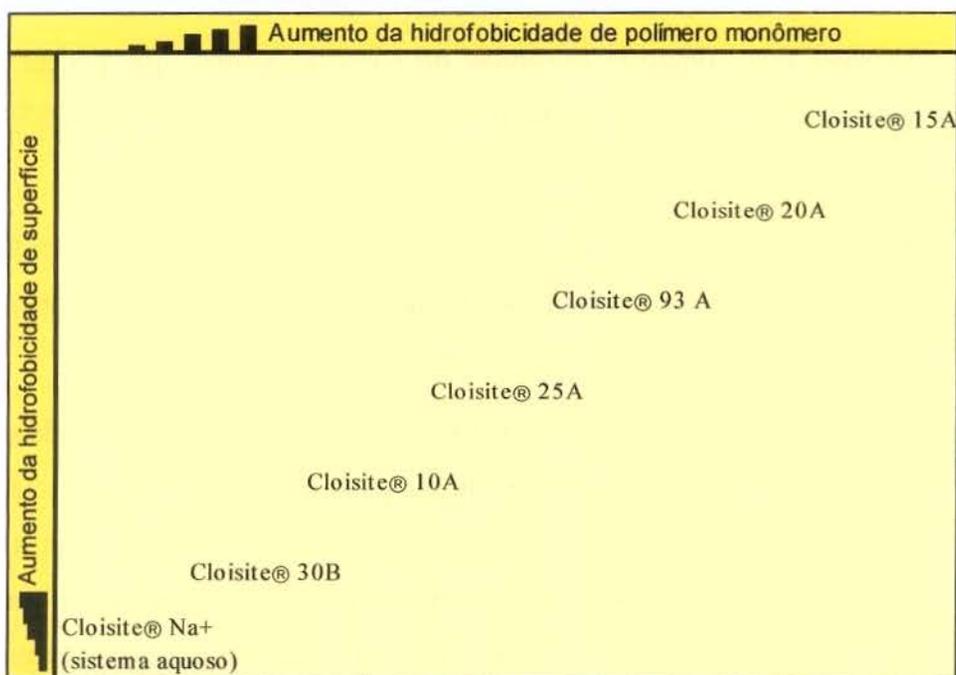


Figura 14: Gráfico de seleção de Cloisite® baseado nas características hidrofóbicas polímero/monômero [53]

Os tipos Cloisite® 20A e 25A possuem a mesma espécie de agente modificador, sal de amônio quaternário, porém o tipo 20A apresenta este agente modificador na forma de 2M2HT ou dimetil, di-composto graxo hidrogenado, amônio quaternário (*dimethyl, dihydrogenatedtallow, quaternary ammonium*), enquanto que o tipo 25A apresenta o 2MTHL8 ou dimetil, composto graxo hidrogenado, 2-etilhexil amônio quaternário (*dimethyl, hydrogenatedtallow, 2-ethylhexyl quaternary ammonium*) ambos com capacidade de troca iônica de 95 meq/100g argila do agente modificador. As estruturas moleculares dos agentes modificadores é vista na Figura 15.

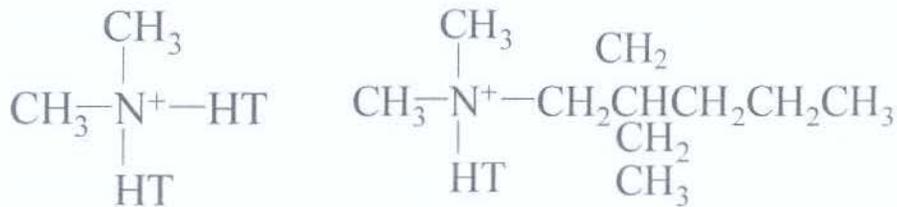


Figura 15: Estrutura molecular dos Agentes Modificadores das argilas Cloisite® 20A (esquerda) e Cloisite® 25A (direita)
HT= sebo hidrogenado

2.7.7 Estrutura dos Nanocompósitos

Existem três principais estruturas de nanocompósitos, que podem ser obtidos quando uma argila é dispersa em uma matriz polimérica ([2], [41], [54],[55]) e eles são mostrados na Figura 16. Estes três tipos são:

- Estruturas intercaladas – os monômeros individuais e o polímero estão intercalados entre as camadas de silicato, formando uma estrutura de multicamadas bem ordenada, com propriedades superiores à de um compósito convencional;
- Estrutura Delaminada ou Esfoliada – a estrutura esfoliada pode se apresentar da forma ordenada, onde as camadas de silicato estão mais ou menos em uma direção, ou desordenada, onde eles podem ser dispersos aleatoriamente. Neste caso a argila está completa e uniformemente dispersa em uma matriz polimérica, maximizando as interações polímero-argila, proporcionando melhorias nas propriedades físicas e mecânicas;

- Estrutura terminal amarrada – todo o silicato ou uma simples camada de silicato são ligados quimicamente ao final de cadeia de polímeros.

Existe ainda uma estrutura parcialmente esfoliada e intercalada onde há camadas esfoliadas e agregados aleatoriamente distribuídos na matriz polimérica [56].

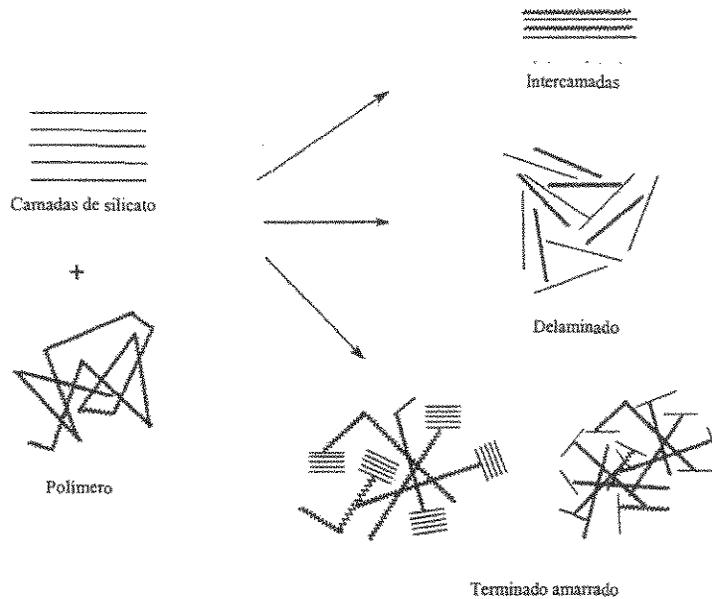


Figura 16: Uma visão esquemática de estruturas de polímero-silicato em camadas de nanocompósitos [2]

Nanocompósitos esfoliados mostram maior homogeneidade (dispersão na mistura) do que nanocompósitos intercalados e as estruturas esfoliadas possuem propriedades superiores àquelas intercaladas. Dois tipos de estruturas terminais amarradas podem ser produzidas, um onde o final do polímero é adicionado no lado de fora da camada de silicato e a outra onde o final do polímero é anexado em uma camada de silicato esfoliada. Um segundo tipo é similar à estrutura delaminada com o polímero envolto em camadas de silicato esfoliadas ([2], [41], [54],[55]).

2.7.8 Métodos de Preparação

Nem todas as misturas físicas do polímero e do silicato irão formar um nanocompósito: a compatibilidade entre as duas fases é importante. Kawasumi et al [57] sintetizou nanocompósitos de vários polímeros – nylon 6, poliimida, resina epóxi

poliestireno, policaprolactona e acrílico. A esfoliação e dispersão homogênea das camadas de silicatos, contudo, podem ser obtidas somente em alguns casos, como os polímeros contendo grupos polares funcionais como amidas e imidas. Isto se deve ao fato que as camadas de silicato de argilas possuem grupos hidroxilas polares e eles são compatíveis com polímeros contendo grupos polares funcionais ([2], [41], [54],[55]).

Nanocompósitos podem ser formados geralmente através de uma das três maneiras [45];[55];[57]:

- Intercalação por fusão;
- Intercalação do polímero em solução;
- Polimerização *in-situ*.

2.7.8.1 Intercalação por fusão

A preparação através de intercalação por fusão consiste em mesclar as camadas de silicato através da fusão ou do intercalamento, estática ou por cisalhamento, do polímero acima da temperatura de fusão deste. Durante o processo de fusão, as cadeias do polímero se difundem desde a massa do polímero para galerias entre as camadas de silicato. Esta é a técnica mais empregada em escala industrial por ser versátil e melhor adequada do ponto de vista ambiental, pela ausência de solventes ([2];[41];[45];[55];[58]).

Em alguns casos, as misturas de polímero-nanosilicato podem ser extrudadas. Gilman et al. [41] prepararam nanocompósitos de poliestireno com silicatos utilizando uma intercalação de amolecimento estática. Kawasumi et al [57] e Hasegawa et al [59] utilizaram uma extrusora dupla rosca para produzir um nanocompósito a base de polipropileno, um oligômero de polipropileno modificado e uma argila modificada. Boessel [44] preparou nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno) e argila através deste método. Zhou et al [60] preparou adesivos PSA do tipo “*hot melt*” através deste processo, usando um elastômero, uma argila organofílica e um agente esfoliante não volátil.

2.7.8.2 Preparação por solução

A preparação por solução envolve a mistura de uma solução polimérica (ou pré-polimérica, no caso de matriz polimérica termofixa) com argila. O polímero é solúvel ou disperso e os silicatos lamelares são intumescidos. As forças que mantêm as camadas de argila juntas são fracas, assim o material pode ser facilmente disperso em solvente adequado e o polímero é adsorvido nesta estrutura esfoliada. Após esta etapa, o solvente é evaporado mantendo as estruturas intercalares. Neste caso, os nanocompósitos podem ser sintetizados baseados em polímeros com baixa ou nenhuma polaridade. Todavia, não é um método adequado para ser empregado em escala industrial devido a grandes quantidades de solventes requeridas ([2];[41];[45];[55];[58]).

Avella et al [41], prepararam um híbrido de poliestireno-argila através da mistura de uma solução de poliestireno-tolueno e silicato, através de suspensão e evaporação do solvente. Valadares [43] preparou nanocompósitos de borracha natural e argila a partir do látex da borracha. López-Manchado et al [61] compararam a produção de nanocompósitos de borracha natural- organoargila por métodos em solução e mistura mecânica, e observou-se a preparação por solução foi mais efetiva.

2.7.8.3 Polimerização “In Situ”

A polimerização “*in situ*” foi o primeiro método utilizado para sintetizar nanocompósitos polímero-argila e atualmente é o processo convencional de síntese de nanocompósitos com matriz termofixa. A argila organofílica é dispersa e intumescida no monômero para, a seguir, a reação de polimerização ter início através de calor, radiação, difusão do iniciador escolhido ou um catalisador fixado entre as lamelas por troca iônica.

Neste método a força motriz para a intercalação está relacionada com a polaridade do monômero: o intumescimento ocorre devido à atração de moléculas polares do monômero pela superfície das lamelas até as cadeias do agente de acoplamento estarem orientadas perpendicularmente a elas; com o início da polimerização a polaridade das moléculas intercaladas diminui, deslocando o equilíbrio termodinâmico e provocando a

difusão de outras moléculas de monômero para as galerias, sendo possível separar as lamelas da argila mineral [43], [44], [55].

Nanocompósitos de argila e poliestireno foram preparados pela polimerização do estireno na presença de argila. Moet et. al. [62] efetuaram a graftização química do poliestireno nas intercamadas de montmorilonita através de reações de adição.

2.7.9 Nanocompósito de Borracha Natural

O estudo de nanocompósito de borracha natural ainda está no início, especialmente na área de adesivos sensíveis à pressão. Na área de adesivos sensíveis à pressão, algumas empresas como a Rohm & Haas® e a BASF® têm desenvolvido adesivos nanocompósitos de polímero/argila, onde estes apresentam força de coesão atípica e propriedades de alta resistência à temperatura sem comprometer sua qualidade de ser sensível à pressão. Estes materiais têm demonstrado significativas melhorias, freqüentemente permitindo um balanço superior de propriedades nos compostos de adesivos convencionais que eram consideradas antagônicas, como adesão e coesão [32]. A Tabela VIII mostra a variação de adesão e coesão para um adesivo acrílico:

Tabela VIII: Dependência do peel e tack em função das quantidades de tatificantes [8].

Quant. tatificante (partes/100)	Peel (N/25mm)		Rolling Ball Tack (cm)
	Vidro	Polietileno	
20	20,0 PT	15,0	2,5
33	22,0 PT	17,0	2,5
43	22,0 PT	20,0 PT	2,0
50	22,0 PT	19,0	1,5

Adesivo com 80/20 partes de Acronal V205/80D; PT=rasgo de papel

Embora o uso de nanocompósitos poliméricos seja uma tecnologia ainda no início das pesquisas, é possível se encontrar vários trabalhos realizados neste campo. A seguir, as

Tabela IX e Tabela X mostram quantidade de publicações na área da pesquisa científica. A Tabela IX apresenta o número de teses defendidas em nível de pós-graduação nas principais universidades do Brasil e em algumas do exterior, considerando assuntos com materiais nanoestruturados, e que foram localizadas com o auxílio do “*site*” Cybertesis [71].

A Tabela X mostra a quantidade de artigos em periódicos técnicos e científicos, patentes e “*sites*” da internet que abordam este assunto, utilizando as palavras-chave “nanoargilas”, “nanocompósitos” e “borracha + nano”, obtidos através de um “*site*” de informações chamado *Scopus* [72], do início de seu banco de dados até 10/08/2005.

Varguese et al [73] prepararam nanocompósitos a partir do látex. As argilas em forma de lamelas apresentaram uma excelente dispersão na borracha natural quando comparadas com as cargas normais. Outro experimento foi usando a borracha natural epoxidada, onde a organoargila com modificador de amina primária foi mais eficiente.

Arroyo et al [5] analisaram a substituição de negro de fumo por nanoargilas como agentes reforçantes na borracha natural vulcanizada. As organoargilas permitiram um alto grau de reticulação quando comparado com o negro de fumo. Somente 10 phr de argila foram suficientes para obter comportamento mecânico similar ao composto com 40 phr de negro de fumo.

Tabela IX: Teses encontradas na área de materiais nanoestruturados e em "sites" das universidades

Entidade	Phyllosilicates	Nanoargilas	Nanocompósitos	Borracha + nano
USP	0	–	11	–
UFScar	0	–	1	–
Unicamp	2	–	9	–
UFRJ	0	–	1	–
UFRGS	0	–	1	1
UnB	2	–	–	–
UFMG	0	–	2	–
UFSC	0	–	1	–
Georgia Tech	0	1	2	–
Louisiana State University	0	1	2	1
M.I.T.	0	–	2	–
North Carolina State University	0	2	6	–
University of Pittsburh	0	–	1	–
Virginia Tech	1	–	5	–

Dados obtidos até a data de 10/08/2005.

Fonte: [64];[65];[66];[67];[68];[69];[70]; [71].

Tabela X: Número de artigos, publicações e web de nanotecnologia. [72]

Palavras chave	Artigos	Web	Patentes
" <i>Nanoclay</i> " (nanoargilas)	166	544	167
" <i>Nanocomposites</i> " (nanocompósitos)	6.766	18.162	769
" <i>phyllosilicates</i> "	891	3522	
" <i>Natural Rubber and nanoclay</i> " (borracha natural e nanoargila)	0	64	76
" <i>Natural Rubber and nanocomposites</i> " (borracha natural e nanocompósitos)	26	837	94
" <i>Natural Rubber and phyllosilicates</i> " (borracha natural e nanocompósitos)	0	63	
" <i>Adhesives and nanoclay</i> " (adesivos e nanoargilas)	0	67	22
" <i>Adhesives and nanocomposites</i> " (adesivos e nanocompósitos)	29	1.160	92
" <i>Adhesives and phyllosilicates</i> " (adesivos e nanocompósitos)	1	23	
" <i>Adhesives and natural rubber and nanoclay</i> " (adesivos e borracha natural e nanoargila)	0	230	46
" <i>Adhesives and natural rubber and nanocomposites</i> " (adesivos e borracha natural e nanocompósitos)	0	25	12
" <i>Adhesives and natural rubber and phyllosilicates</i> " (adesivos e borracha natural e nanocompósitos)	0	13	

Dados obtidos até a data de 10/08/2005

Abdul-Kader et al [74] analisaram a influência de argilas na cinética de vulcanização de nanocompósitos de fluorelastômero, com melhorias na velocidade da cinética de reação. Moshev et al [75] estudaram o reforço de cargas em elastômeros considerando o fenômeno triboelástico, que consiste em um modelo para o efeito reforçante, considerando as propriedades mecânicas das moléculas da borracha, com sua extensão limitada e a habilidade de absorver moléculas ao longo da interface (Figura 17).

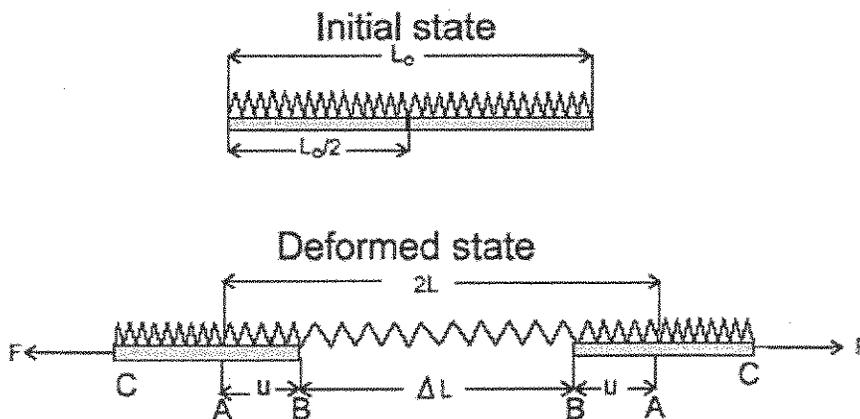


Figura 17: elemento estrutural triboelástico [75]

L_0 = comprimento inicial, ΔL =aumento (variação) do comprimento, L = comprimento, F = força aplicada (tensão), u =comprimento de um substrato sólido, A, B, C= pontos de tensão

2.7.10 Retardância à chama

Diferentes tipos de retardantes à chama podem ser encontrados: agente aditivo (na mistura), agente reativo (na macromolécula) e revestimento antichama. [76].

Nos aditivos temos as seguintes ações:

- Ação química (reações de fase gasosa, que interrompe a ação dos radicais livres, ou de fase sólida);
- Ação física: resfriamento, diluição, forma uma camada protetora;
- Efeitos sinérgicos (halogenados com trióxido de antimônio, por exemplo).

Em polímeros convencionais, um determinado nível de retardância à chama pode ser normalmente obtido pela adição de aditivos inertes como compostos clorados ou bromados, hidróxidos de alumínio e magnésio, antimônio, organofósforos ou combinações destes materiais. Também é conhecido que os halogênios e os fósforos na estrutura polimérica, através de ligações covalentes, irão melhorar a retardância à chama dos polímeros, tornando o polímero retardante à chama.

O uso de nanoargilas em compostos poliméricos com características de retardância à propagação de chama pode reduzir ou substituir o uso de aditivos retardantes à chama tradicionais. A propensão em desenvolver camadas seletivas e o decréscimo de taxas de perda de massa atribuídos à propriedade de barreira em materiais de nanoargilas em

camadas pode resultar em adesivos e cobrimentos com melhorias na retardância à chama. Um grande potencial para tais produtos consiste não só em eliminar os materiais halogenados utilizados hoje em dia, mas em reduzir significativamente (5 a 6 vezes) os teores de hidróxidos de alumínio ou de magnésio nos compostos poliméricos, para atuar como retardante à chama, preservando as características físicas do composto [34].

Gilman et al [47] definiram que o mecanismo de retardância à chama é uma consequência do alto desempenho de carbonáceos-silicatos construídos na superfície durante a queima, isolando o material em camadas e reduzindo a taxa de perda de massa de produtos em decomposição. As camadas residuais se formam enquanto o polímero sofre combustão, mantendo a camada de silicato. Desde que há uma quantidade de resíduos menor, uma vez que a presença de silicato é considerada, a flamabilidade reduzida destes materiais não é através da retenção de uma grande fração de camadas de carbonáceos na uma fase condensada [2].

Os resultados obtidos até o momento com nanocompósitos indicam que as propriedades de resistência à chama não ocorrem no processo na fase gasosa, mas sim pela mudança no processo de combustão na fase condensada. O mecanismo de retardância do nanocompósito ocorre numa mudança de fase estrutural como resultado da mudança na composição causada pela degradação térmica do polímero. Qualquer que seja a natureza da matriz polimérica (termoplástica ou termorrígida) e a estrutura do nanocompósito (delaminada ou intercalado), o mesmo espaçamento das camadas foi encontrado após a queima. Isto implica na formação de uma estrutura intercalada residual da mesma natureza após a combustão. Geralmente é considerado que a estrutura dos nanocompósitos formados na queima aumenta as propriedades de barreira e o reforço das camadas. A estrutura multicamada age como um excelente isolante térmico e de barreira ao oxigênio e de transporte de massa, diminuindo a fuga de agentes voláteis da combustão polimérica [55].

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A maioria das técnicas utilizadas para caracterização de nanocompósitos é difração de raios-X (XDR) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Outras técnicas analíticas também são utilizadas para caracterizar as estruturas de polímero-nanocompósito, comparando os resultados do polímero isoladamente e das estruturas de polímero-nanocompósito como: microscopia eletrônica de varredura (SEM), análise termo dinâmico-mecânica (DMTA), análise térmica gravimétrica (TGA) e espectroscopia de infravermelho da transformada de Fourier (FTIR).

3.1 Difração de Raios X (XRD)

Esta técnica consiste na incidência de um feixe de raios-X ("*X-Ray Diffraction*"), de comprimento de onda λ sobre a amostra. Ele é difratado pelos planos cristalográficos (d) da amostra em diversos ângulos (2θ), satisfazendo a equação de Bragg (Equação 12). Seu princípio de funcionamento pode ser visto na Figura 18.

$$\text{sen } \theta = n\lambda / 2d \quad \text{Equação 12}$$

onde:

n = número inteiro positivo,

λ = comprimento de onda dos raios-X,

d = distância entre camadas adjacentes de átomos,

θ = ângulo entre o raio incidente e os planos de difração

A intercalação e delaminação modificam as dimensões dos espaços entre as camadas de silicato, então um aumento na distância das camadas indica que o nanocompósito foi formado [2]. A redução no ângulo de difração corresponde a um aumento na distância das camadas de silicato [62]. Geralmente, os picos de difração observados na região de baixo ângulo ($2\theta = 3^\circ - 9^\circ$) indicam uma estrutura de *espaçamento- d* (espaçamento basal) intercalado-ordenado ou delaminado-ordenado. Se os nanocompósitos estão desordenados, nenhum pico é observado na XRD devido à perda na estrutura das camadas ou devido aos grandes *espaçamentos- d* ($>10\text{nm}$), ou mesmo ambos.

Em geral, o comportamento da relação entre o compósito e a difração de raios-X segue o seguinte padrão (Tabela XI):

Tabela XI: Tipos de padrão de difração de raio-X em função dos compósitos [2]

Composito	Padrão de difração de raios-X
Convencional	<i>Espaçamento-d</i> como original
Intercalado	<i>Espaçamento-d</i> expande
Esfoliação ordenada	<i>Espaçamento -d</i> expande muito mais
Esfoliação desordenada	Raios-X amorfos

Arroyo et al [5], mostraram através da difração de raios-X que existe uma diferença entre uma borracha natural com nanoargila e uma borracha natural com argila. A argila apresentou um pico em torno de $2\theta=7^\circ$, o que corresponde a um espaçamento entre as camadas do silicato. De acordo com estes resultados, pode ser assumida a formação de um compósito convencional em escala microscópica, onde o polímero não é intercalado nas galerias do silicato. No caso do nanocompósito à base de borracha natural, este pico desapareceu devido ao grande espaçamento entre as camadas pela inserção de um elastômero entre as galerias da montmorilonita orgânica.

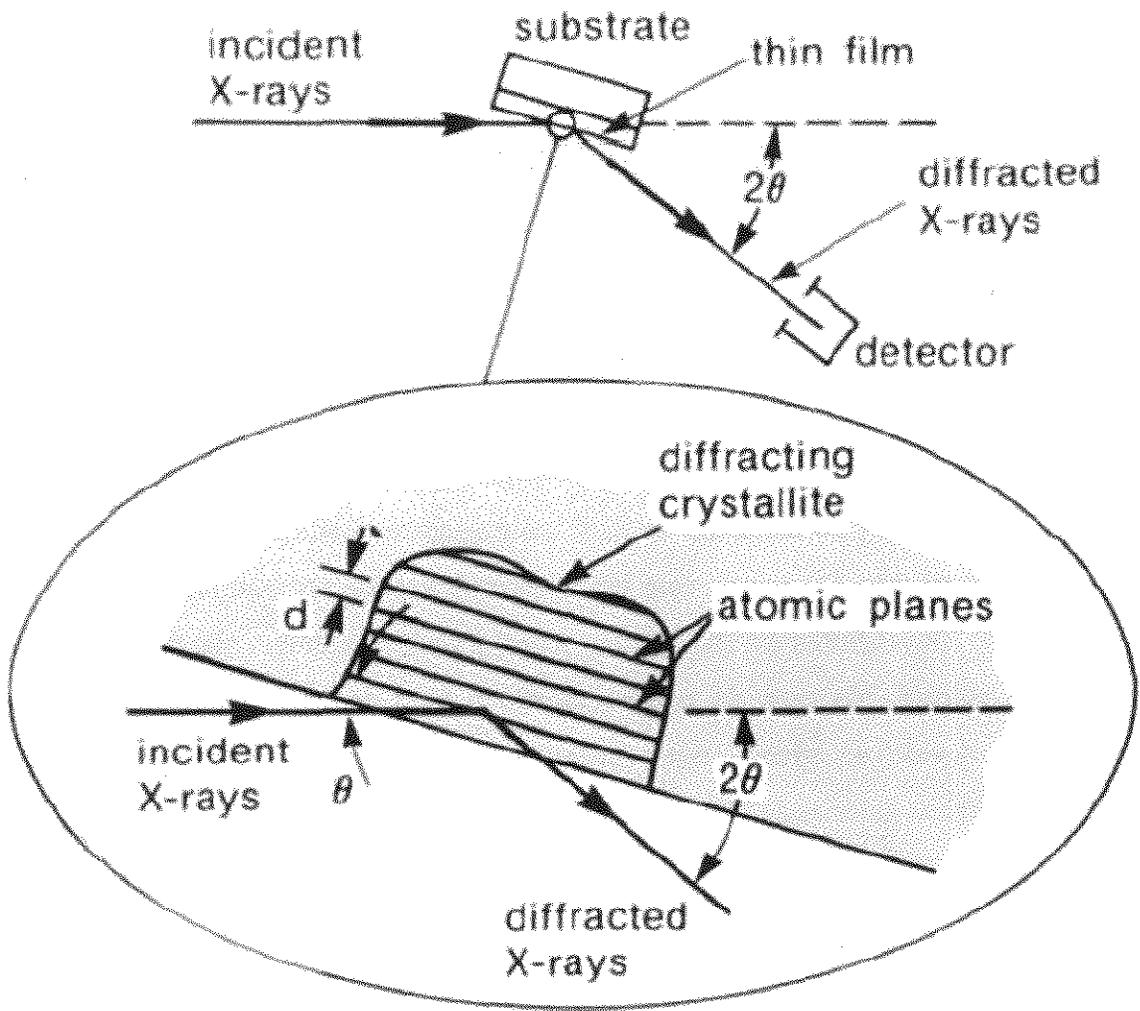


Figura 18: Princípio do funcionamento da análise de XRD [77]

Teh et al [42], realizaram o ensaio e mostraram que a borracha natural com 10 phr de borracha natural epoxidada facilitou a penetração das suas moléculas entre as camadas de silicato. O pico da organoargila teve seu maior espaçamento basal com o sistema de borracha epoxidada compatibilizada, de $d_{001}=2,42^\circ$ para $d_{001}=3,93^\circ$. Como consequência, a organoargila é predominantemente intercalada pela borracha e não esfoliada, Figura 19, corroborada ainda pelo ensaio de TEM, Figura 21.

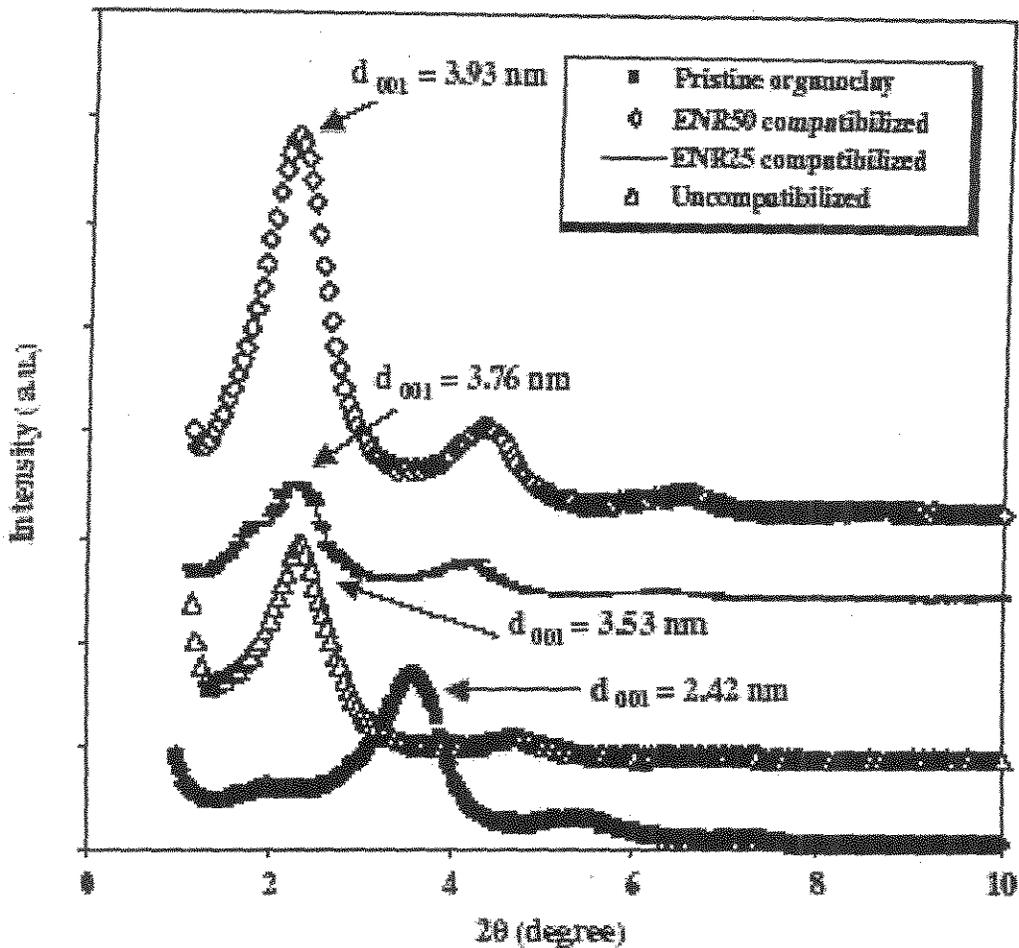


Figura 19: Difração de raio-X da organoargila, Borracha natural epoxidada 25% epoxidado (mol) - ENR 25 e 50% epoxidada (mol) ENR 50 compatibilizado e incompatibilizado por Borracha Natural/organoargilas nanocompósitas com 2phr de organoargila [42]

Wang et al. [4], mostraram através do XRD, que a posição dos picos dos nanocompósitos de borracha natural-nanoargila é quase a mesma que a argila sem ser tratada, o que indica que as moléculas de borracha não se intercalam na galeria interna da argila (montmorilonita). A intensidade do pico aumentou com o aumento da quantidade de

argila, sugerindo um aumento do pico de camadas não esfoliadas com o aumento da quantidade de argila.

3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão (*“Transmission Electron Microscopy”*) consiste em acelerar elétrons em um canhão e dirigi-los para a amostra por lentes condensadoras. A formação de imagem é através do foco de elétrons transmitidos pela amostra, imagem eletrônica aumentada, e desse modo, transmite para um sistema de conversão de imagem que a registra na forma de micrografia. Esta técnica permite analisar de forma qualitativa a estrutura interna, a distribuição espacial de várias fases e defeitos estruturais através da visualização direta e complementa resultados obtidos por difração de raios-X, permitindo identificar a morfologia exata do nanocompósito, conforme mostrado na Figura 20.

Quando nanocompósitos são formados, as interseções das camadas de silicato são vistas como linhas escuras que são as secções longitudinais das camadas de silicato, medindo em torno de 1nm de espessura [57]; [63].

Wu et al [78], através do TEM, mostraram a existência de camadas individuais de silicato com uma espessura entre 10-30 nm, em uma mistura de 3% em massa de nanoargila em 4 tipos distintos de borracha (estireno butadieno, borracha natural, nitrílica e acrilonitrila butadieno carboxilado). Neste caso, a dispersão da argila nas quatro matrizes foi considerada excelente.

Wang et al [4], mostraram através do TEM que nanocompósitos de borracha natural-argila contendo 10 e 20 phr apresentavam as camadas de argila emaranhadas desordenadas e homoganeamente dispersas na matriz de borracha natural, e a espessura da maioria das camadas é em torno de 10 nm e o comprimento entre 200-400 nm. Ainda assim, foi possível encontrar algumas camadas de argila esfoliadas individualmente.

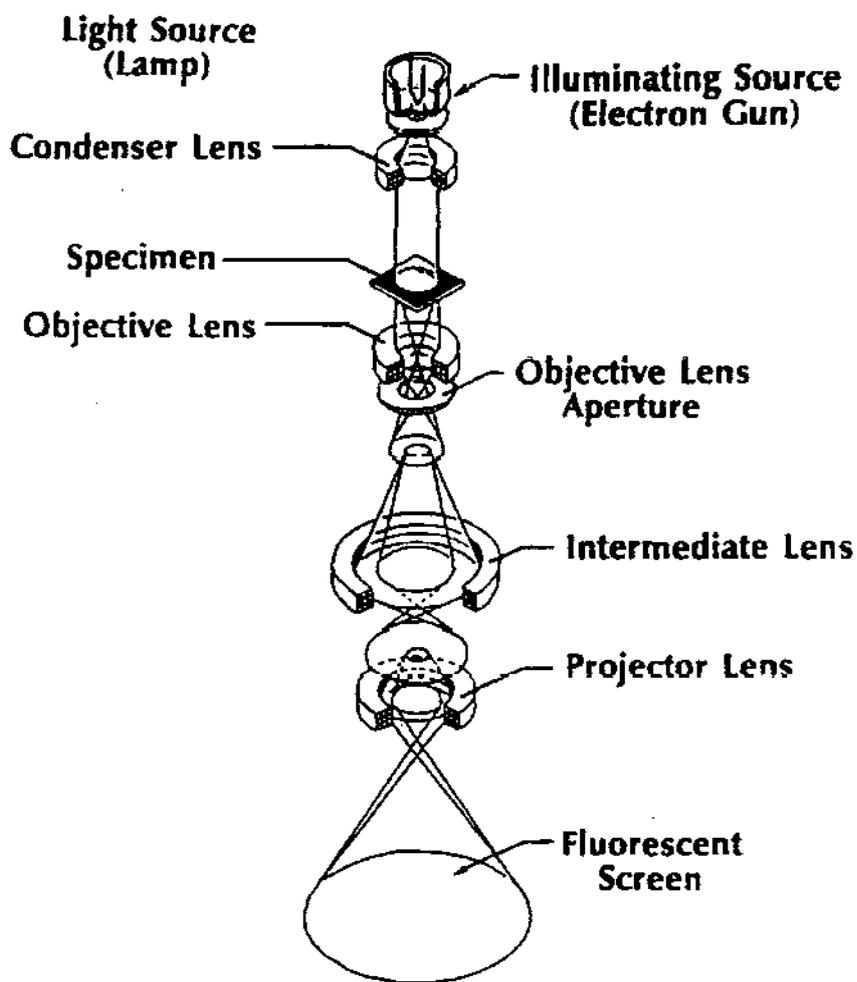


Figura 20: Esquema de funcionamento do TEM [79]

Conforme comentado anteriormente, o estudo de Teh [42] mostra que a organoargila é predominantemente intercalada pela borracha e não esfoliada (Figura 21).

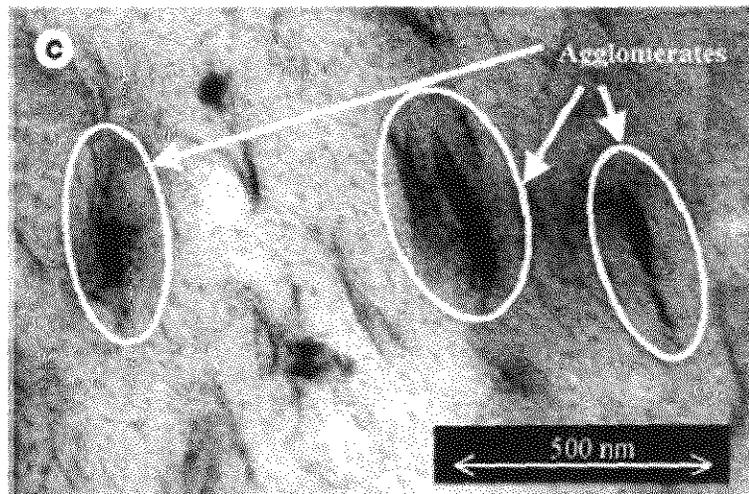
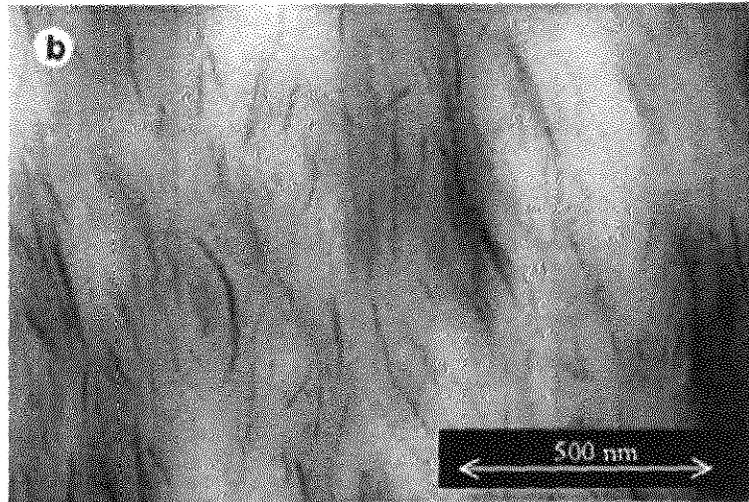
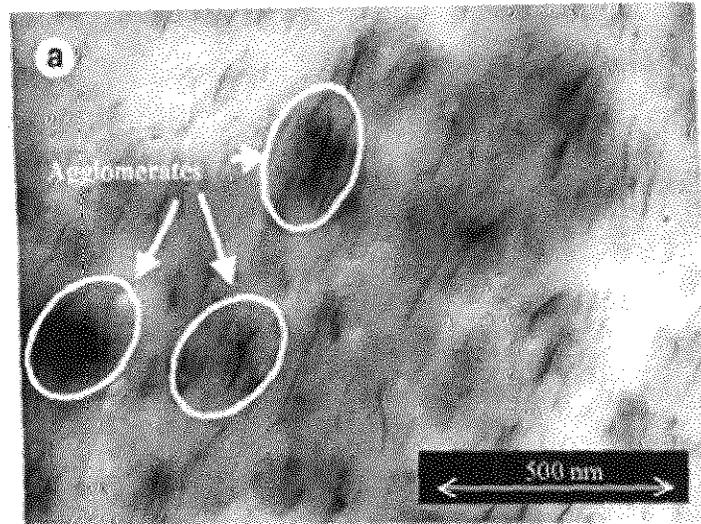


Figura 21: Micrografias TEM dos nanocompósitos de Borracha Natural/organoargila com 2 phr de carga com ENR 25 (a), ENR 50 compatibilizada (b) e incompatibilizada (c) [42]

3.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura (*“Scanning Electron Microscope”*) tem como principal aplicação a observação da superfície da amostra. É uma técnica que apresenta vantagens em relação à microscopia ótica, por ter maior resolução, maior profundidade de campo, o que permite a observação da amostra em três dimensões.

Nesta técnica, um feixe de elétrons é emitido de um canhão, direcionado para amostra por lentes condensadoras. O feixe de elétrons varre então a superfície da amostra, e em seguida, os elétrons refletidos são coletados por detectores e a imagem se forma sequencialmente a medida em que ocorre a varredura do feixe, conforme mostrado na Figura 22:

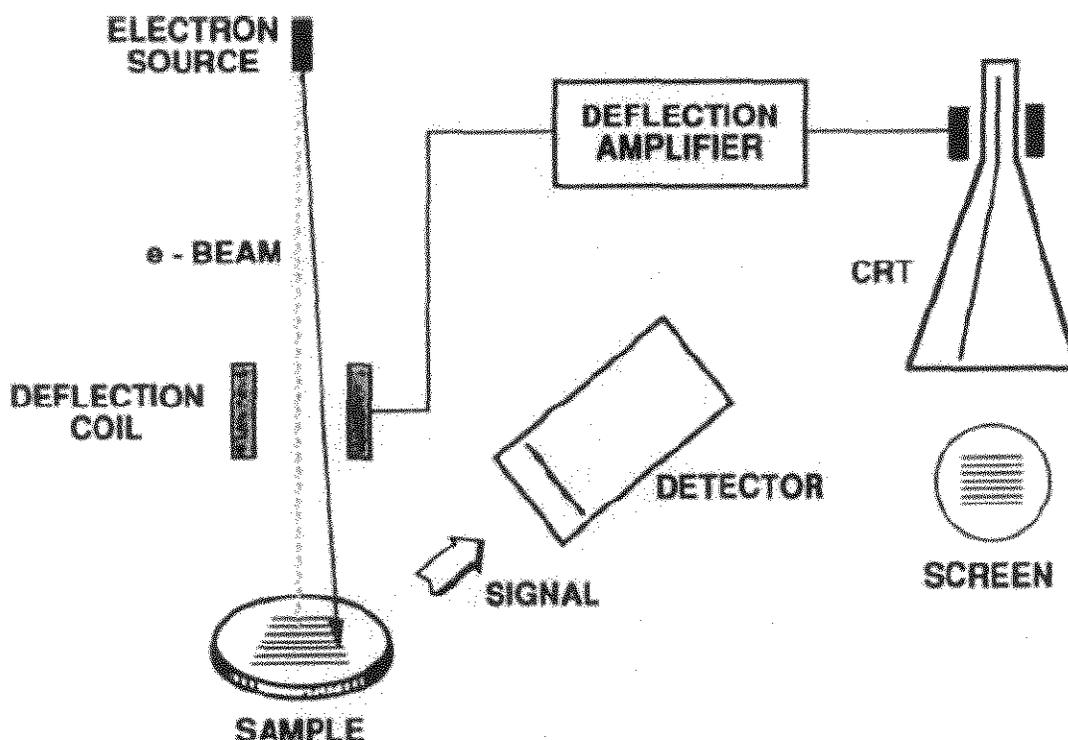


Figura 22: Esquema da operação do SEM [77]

O estudo de Teh [42] mostra os comportamentos das borrachas compatibilizadas e incompatibilidades dos compostos (Figura 23), conforme discutido anteriormente.

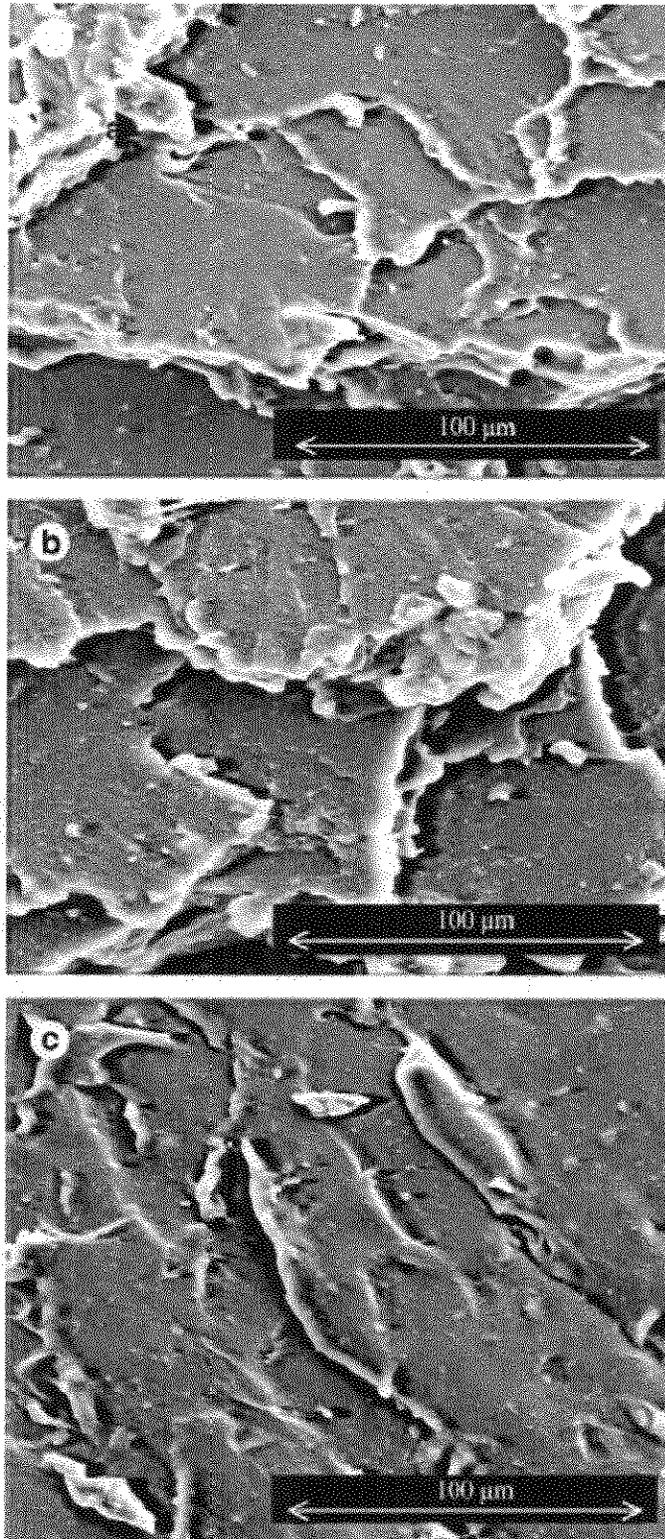


Figura 23: Micrografias SEM mostrando a tensão de fratura na superfície dos nanocompósitos de Borracha Natural/organoargila com 2 phr de carga com ENR 25 (a), ENR 50 compatibilizada (b) e incompatibilizada (c) [42]

3.4 Análise Termo Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise termo dinâmico-mecânica mede o módulo do material, razão entre tensão aplicada e deformação ocorrida, em função da temperatura. Fornece informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E''). Além disso, também fornece informações sobre o amortecimento da amostra, através da razão entre os módulos de perda e armazenamento, E''/E' , denominado $\tan \delta$. O pico da $\tan \delta$ é importante para medir a T_g do composto analisado, conforme mostrado na Figura 24.

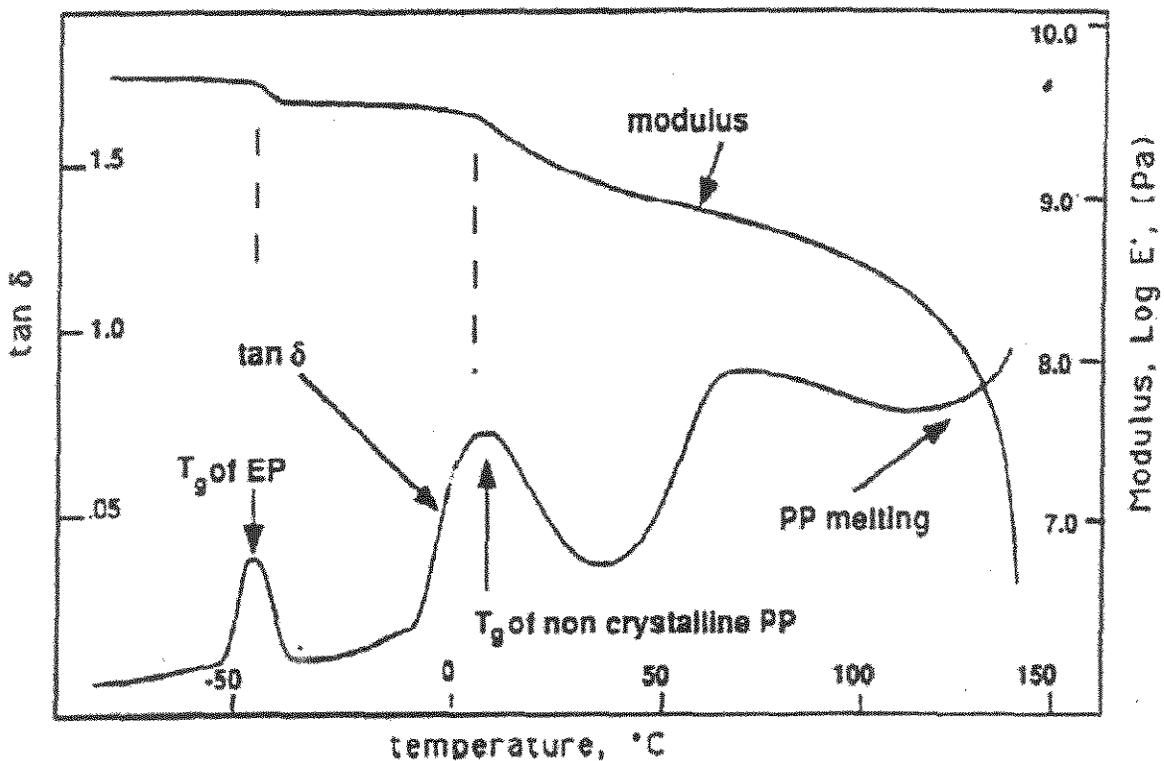


Figura 24: DMTA de uma blenda de EP/PP [79]

Varguese et al [80] mostraram um grande aumento no módulo de armazenamento E' para os compósitos com silicato em camadas, quando comparado com compostos comerciais. O módulo de armazenamento abaixo da T_g aumentou em 400% para o composto de Fluorhectorita e 450% para bentonita, quando comparado à argila comercial.

3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica consiste em verificar a variação da massa de uma pequena amostra, em uma atmosfera controlada, enquanto que a temperatura varia a uma taxa linear. A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma determinada velocidade ou pode ser mantida a uma temperatura fixa, sendo mais comum em sistemas poliméricos o programa de aquecimento a velocidade na faixa de 5 a 10⁰C/min. Um exemplo desta técnica pode ser verificado na Figura 25.

O aquecimento pode ser feito sob fluxo de gás inerte ou com uso de oxigênio. Quando é usado o gás inerte ocorre degradação não-oxidativa da amostra, enquanto com o uso de ar ou oxigênio a degradação é oxidativa.

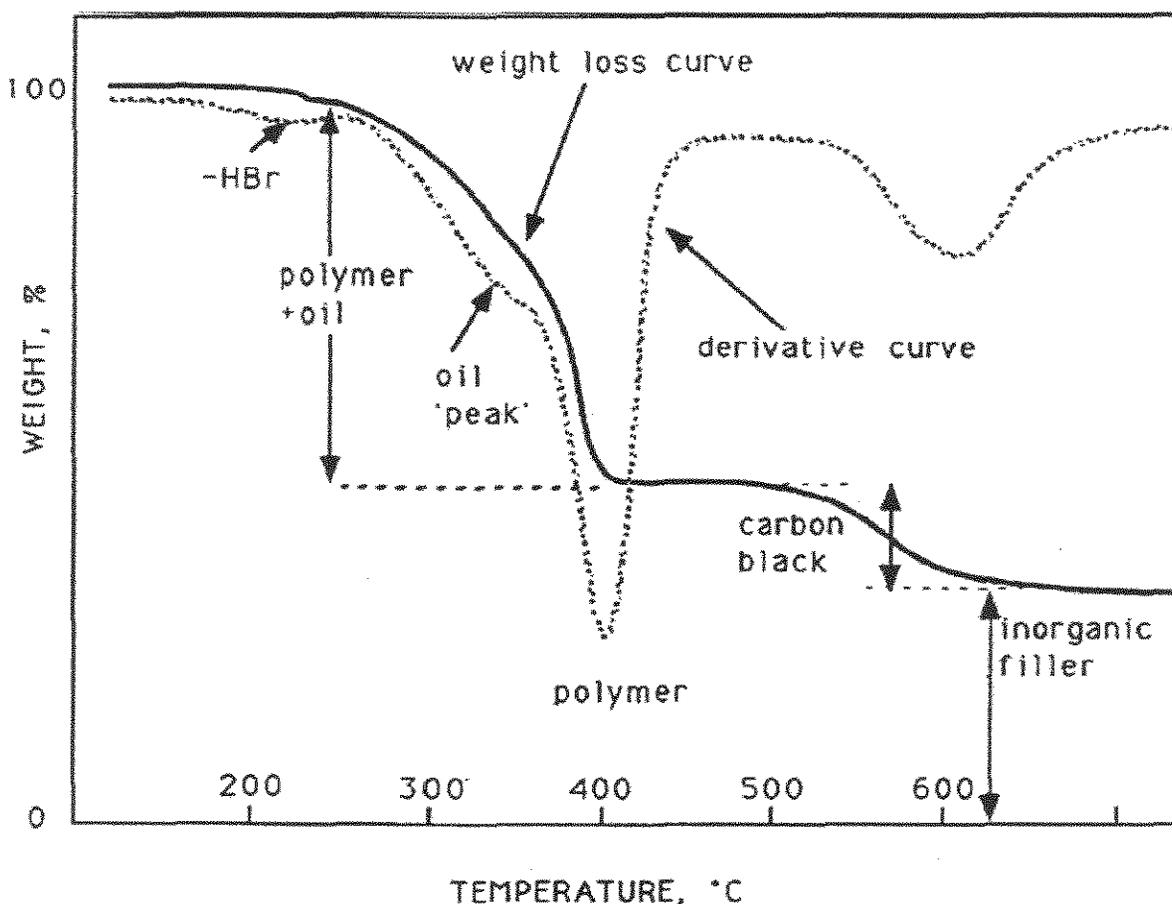


Figura 25: Termograma de um composto elastomérico [79]

Varguese et al [80], estudaram a decomposição térmica de nanocompósitos de borracha natural, onde a 400°C, a porcentagem de massa retida é alta para nanocompósitos.

Este aumento na estabilidade térmica do material híbrido pode resultar de uma dispersão da argila e de uma forte interação entre as placas de argila e as moléculas da borracha.

3.6 Análise de Infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR é empregada em geral para análises qualitativas de compostos. No caso de análise quantitativa, esta técnica requer o desenvolvimento de padrões. O princípio do funcionamento é basicamente simples, conforme mostrado na Figura 26. A Figura 27 mostra o espectrograma da borracha butil, onde é possível se verificar que este composto contém, entre outros, ácido esteárico e carbonato de cálcio.

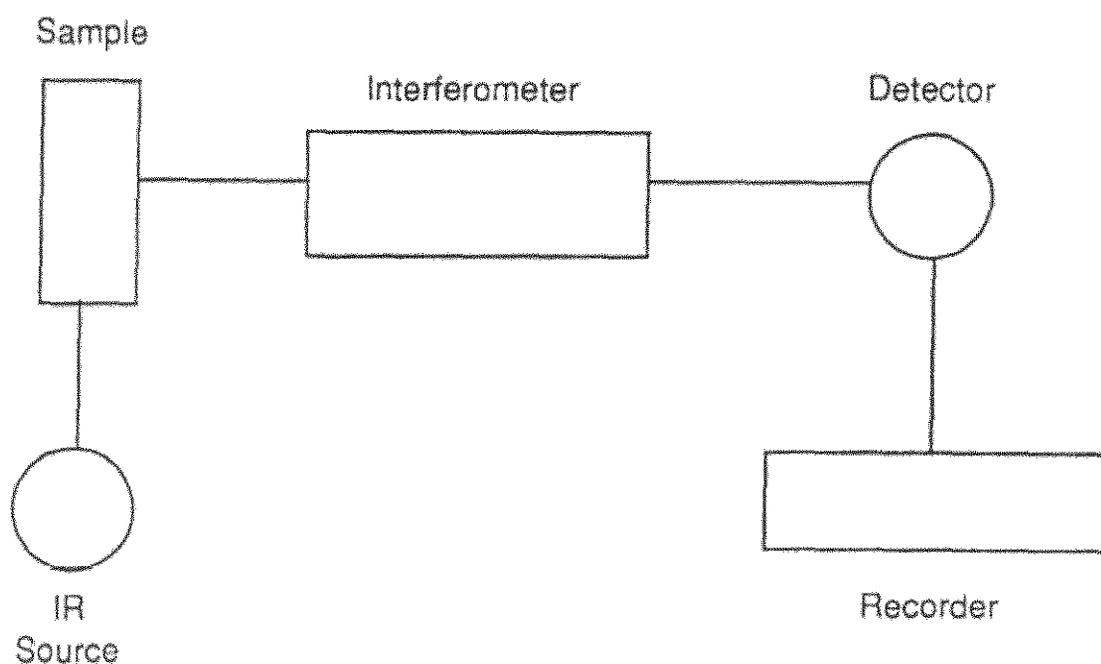


Figura 26: componentes básicos da análise de FTIR [79]

A espectroscopia é usada para caracterizar as estruturas do polímero-nanocompósito através da comparação dos resultados do polímero sozinho e a estrutura do polímero-nanocompósito, porém não foi encontrado nenhum trabalho com polímero – nanocompósito que se utilizou desta técnica.

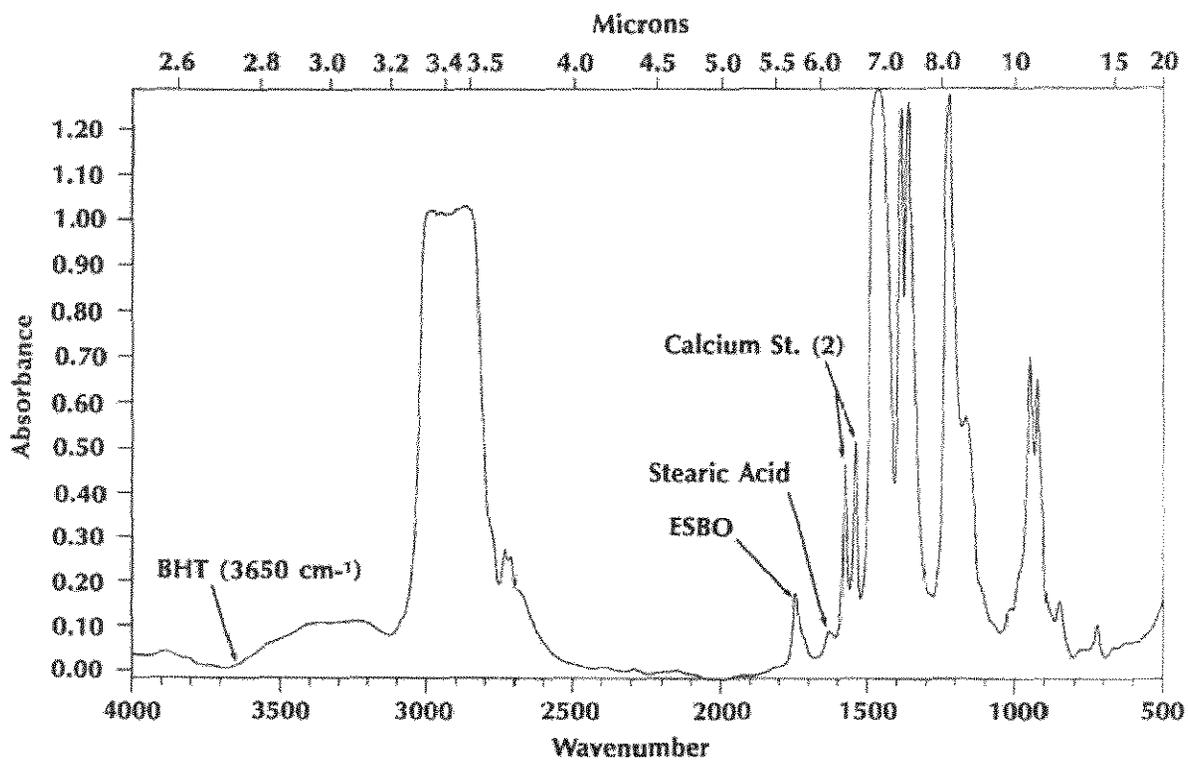


Figura 27: Espectros de FTIR de Borracha butilica [79]

Katti et. al. [87], realizaram estudos pra verificar o efeito da interação da argila-água no intumescimento da montmorilonita. Eles puderam verificar que a banda da montmorillonita indicava o comportamento vibracional desta, conforme descrito na Tabela XII.

Tabela XII: Modos vibracionais da montmorilonita [87]

Posição da banda (cm^{-1})	Comportamento da banda
3634	Estiramento O-H
3433	Hidrogênio ligado à água H-O-H
1635	Deformação H-O-H
1115	Estiramento Si-O
1078	Estiramento Si-O
1034	Estiramento Si-O
1005	Estiramento Si-O
918	Deformação O-H – ligado ao cátion
888	Deformação O-H – ligado ao cátion
847	Deformação O-H – ligado ao cátion
778	Deformação perpendicular ao eixo óptico Si-O
671	Deformação paralela ao eixo óptico Si-O

Em uma análise de FTIR, através do intumescimento a 0%, 25% e 50%, foi percebido que a intensidade da banda a 1078 cm^{-1} , onde a intensidade desta banda aumenta progressivamente com a diminuição do intumescimento de 50% a 0%. A intensidade da banda a 1115 cm^{-1} é maior para a amostra com 0% de intumescimento.

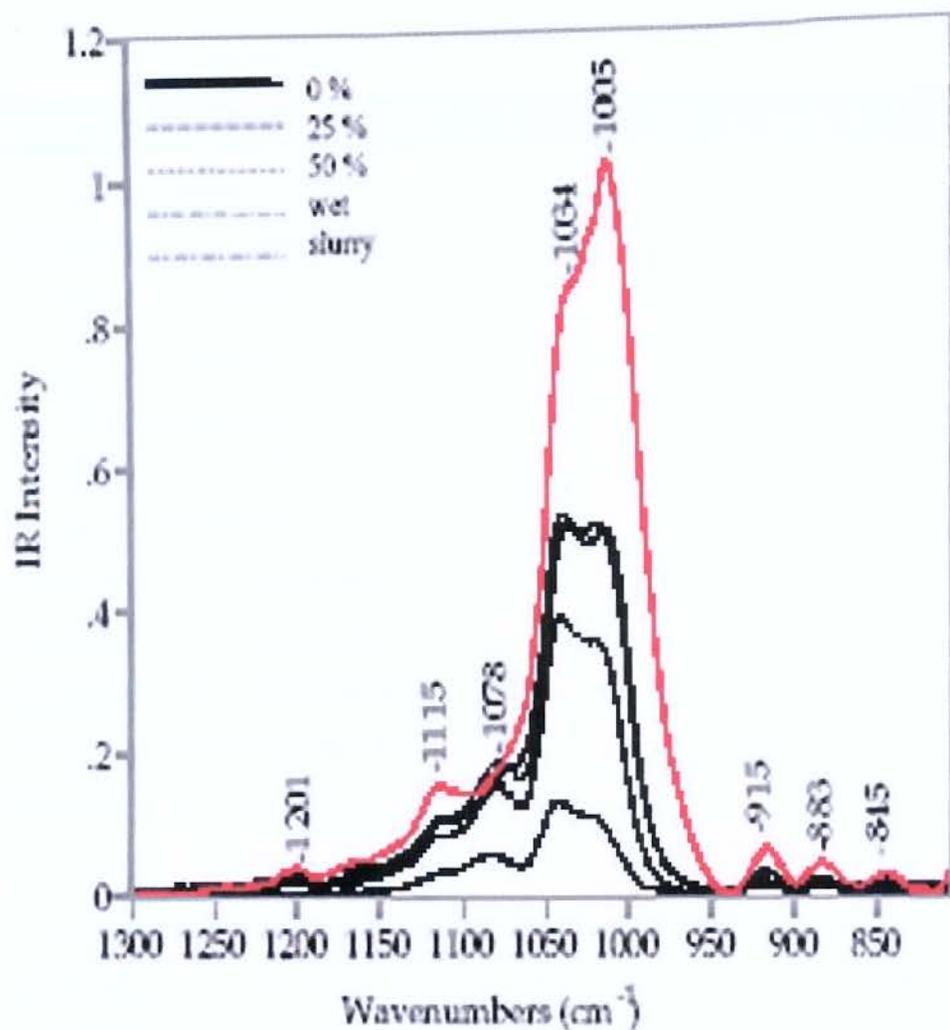


Figura 28: Espectro de FTIR/ ATR da região de Si-O, de um espectro com 0%, 25% e 50%, comparado com a montmorilonita molhada e lama de montmorilonita

3.7 Teste de Resistência à propagação de chama

O teste de resistência à propagação de chama pode ser realizado através de vários métodos. O teste de resistência à propagação de chama da NBR 5057/1982 [81], constitui em um ensaio nas fitas isolantes elétricas de PVC.

O PVC por si só já apresenta propriedades de resistência à propagação de chama, porém, quando o PVC é aditivado com plastificantes, que tendem a migrar à superfície devido às diferenças de polaridade e baixa massa molecular, então esta mistura não apresenta propriedades tão eficientes, devendo ser adicionado aditivos adicionais para que este filme seja considerado resistente à propagação de chama.

Geralmente os aditivos para PVC plastificados usados são os aditivos como trióxido de antimônio, alumina trihidratada, entre outros.

O filme mais adesivo (filme adesivado) é colocado na posição horizontal em um dispositivo indicado na norma NBR 5057/1982. Em uma das extremidade do sistema de filme adesivado é colocado um iniciador de queima, geralmente um papel na forma de um triângulo isósceles. Em seguida, um bico de Bunsen é colocado nesta superfície para início da propagação de chama. Assim que o iniciador de queima incendeia, o bico de Bunsen é retirado, e o cronômetro ativado.

A classificação deste material pode ser:

- “não inflamável”, se os corpos de prova não queimarem de forma alguma;
- “auto-extinguível”, se os corpos de prova se apagarem sozinhos, antes que a marca feita a 50 mm da extremidade seja alcançada;
- “inflamável”, se os corpos de prova queimarem, se fundirem ou carbonizarem acima da marca feita a 50 mm.

Considerando, por exemplo, as fitas isolantes de PVC existentes no mercado atualmente, pode-se considerar que há dois tipos de fitas existentes:

- “auto-extinguível”, consideradas as fitas mais nobres existentes;

- “inflamáveis”, que não garantem nenhuma segurança em caso de curto- circuito. Geralmente este último tipo de fita é usado mais para utilizações simples e básicas do que para instalações elétricas.

No caso de fitas classificadas como não inflamáveis, ainda não é comum no mercado encontrar produtos deste tipo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1: Borracha Natural

A borracha natural utilizada é a fornecida pela Cargill, originária da Malásia, como sendo do tipo RSS 1 (menor teor de cinzas e sujidade). Esta matéria-prima específica não apresenta nenhuma propriedade de especificação.

A estrutura química da borracha natural é

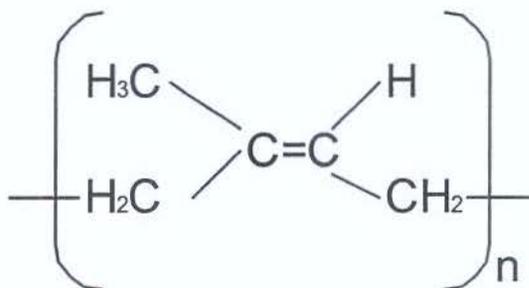


Figura 29: Estrutura química da borracha natural

4.1.2 Antioxidante

O antioxidante utilizado neste caso foi do tipo 4-metil,Fenol, produto da reação entre um dicitopentadieno e um isobutileno, um grau comum da Eliokem conhecido no mercado como Wingstay LA Flake.

As propriedades deste material são:

- Cinzas (2h. a 550°C): Máximo 0,5%;
- Densidade: 1,10g/cm³;
- Tg: mínimo 84°C

- Ponto de fusão: 115 °C

4.1.3 Resina Fenólica

A resina fenólica é preparada pela polimerização de compostos fenólicos com formaldeído, sendo considerada uma resina fenólica sólida, do fornecedor Reichhold, conhecida como BC 1054.

As propriedades deste material são:

- Cor Gardner: 3 máximo;
- Ponto de Fusão Capilar: 78 °C a 88 °C;
- Índice de Acidez: 30 a 50 mgKOH/g;
- Teor de Metilol: 13 a 15%;
- Teor de Umidade Karl Fischer: 0,9 % máximo

4.1.4 Resina Tatificante

A resina tatificante foi uma resina a base de terpeno, fornecido pela empresa Arizona Chemical, conhecido como Sylvarez TR B115.

As propriedades fornecidas pelo fornecedor são:

- Ponto de Amolecimento R&B (*“Ring & Ball”*)–108°C a 118°C;
- Índice de Acidez: 1mg KOH/g máximo;
- Teor de Cinzas: 0,1% máximo;
- Índice de Saponificação: 1% máximo

4.1.5 Cargas

No caso das cargas, foi utilizado Carbonato de Cálcio (CaCO_3) de grau comum, fornecido pela empresa MM Extração e Moagem, com a jazida localizada no estado do Espírito Santo. As principais características desta carga são:

- Absorção em óleo: 20 a 22%;
- Retenção Mesh 325: Máximo 0,05%;
- Ph: 7,5 a 8,5;
- Densidade real 2,5 g/cm^3 ;
- Densidade aparente: 1,2 g/cm^3 ;
- Partículas abaixo de 5 microns: 40% (média);
- Resíduo em 400 Mesh: 0,08%;
- Revestimento de silicato natural: 10%;

As nanoargilas utilizadas foram as do tipo Cloisite®, da Southern Clay. Neste caso foram utilizados dois tipos de nanocompósitos: Cloisite® 20A e Cloisite® 25A. Ambas são a base de montmorilonita natural modificada com sais de amônio quaternário distintos e a mesma concentração do agente modificador. (95meq/100g argila).

No caso do Cloisite® 20A temos as seguintes características:

- Modificador Orgânico: 2M2HT dimetil, sebo hidrogenado, amônio quaternário (*dimethyl, hydrogenated tallow, quaternary amonium*),
- Anion: cloreto;
- Capacidade de troca iônica do agente modificador: 95 meq/100g de argila;
- % umidade: < 2%;
- % de perda de massa em ignição: 38%;
- Gravidade específica: 1,77 g/cm^3 ;

- Resultados de raios-X: $d_{001} \approx 24,2\text{\AA}$;
- Densidade sem compactação: $0,12 \text{ g/cm}^3$;
- Densidade com compactação: $0,22 \text{ g/cm}^3$;
- Tamanho típico das partículas secas (micron/volume):
 - 10% menor que $2\mu\text{m}$;
 - 50% menor que $6 \mu\text{m}$;
 - 90% menor que: $13 \mu\text{m}$

No caso do Cloisite® 25A temos as seguintes propriedades características:

- Modificador Orgânico: 2MHTL8, dimetil, sebo hidrogenado, 2-etilhexil amônio quaternário (*dimethyl, hydrogenated tallow, 2-ethylhexyl quaternary amonium*),
- Ânion: metil sulfato;
- Capacidade de troca iônica do agente modificador: 95 meq/100g de argila;
- % umidade: $< 2\%$;
- % de perda de massa em ignição: 34%;
- Gravidade específica: $1,87 \text{ g/cm}^3$;
- Resultados de raios-X: $d_{001} \approx 18,6\text{\AA}$;
- Densidade sem compactação: $0,19 \text{ g/cm}^3$;
- Densidade com compactação: $0,33 \text{ g/cm}^3$;
- Tamanho típico das partículas secas (micron/volume):
 - 10% menor que $2\mu\text{m}$;
 - 50% menor que $6 \mu\text{m}$;
 - 90% menor que: $13 \mu\text{m}$

4.2 Formulações

Foi realizado um delineamento de experimentos (DOE), conforme mostrado na Tabela XIII, para analisar a influência dos nanocompósitos nos adesivos, utilizando um fatorial de 2^2 (tipo de nanoargila e quantidade de nanoargila) e replicata. Para compararmos com um a base de adesivo comum (padrão de referência), também foram considerados dois lotes de adesivos utilizando CaCO_3 . Neste caso, um dos parâmetros era o tipo de nanoargila entre 20A e 25A, enquanto que o outro parâmetro era com a quantidade de 3 e 6 phr.

A formulação de controle é a formulação citada na Tabela III, que se refere a uma formulação de uma fita de mascaramento.

Tabela XIII: DOE com fatorial de 2^2

StdOrder_1	RunOrder_1	Blocks_1	CenterPt_1	tipo de nano	quantidade (phr)
1	1	1	1	25	3
2	2	1	1	20	3
3	3	1	1	20	6
4	4	1	1	25	3
5	5	1	1	20	3
6	6	1	1	25	6
7	7	1	1	25	6
8	8	1	1	20	6

Desse modo, as formulações em phr ficaram conforme mostra a Tabela XIV e em massa na Tabela XV:

Tabela XIV: Formulações dos adesivos (phr)

Materiais	Referência Padrão (CaCO_3) (phr)	Nano 3 20A (Cloisite® 20A) (phr)	Nano 6 20A (Cloisite® 20A) (phr)	Nano 3 25A (Cloisite® 25A) (phr)	Nano 6 25A (Cloisite® 25A) (phr)
Borracha Natural	100	100	100	100	100
Antioxidante	2	2	2	2	2
Carga	58	3	6	3	6
Resina politerpênic	51	51	51	51	51
Resina Fenólica	18	18	18	18	18
Identificação	Padrão e Padrão II	3 20A e 3 20A II	6 20A e 6 20A II	3 25A e 3 25A II	6 25A e 6 25A II

Tabela XV: Formulações dos adesivos (% massa)

Materiais	Referência Padrão (CaCO ₃) (% massa)	Nano 3 20A (Cloisite® 20A) (% massa)	Nano 6 20A (Cloisite® 20A) (% massa)	Nano 3 25A (Cloisite® 25A) (% massa)	Nano 6 25A (Cloisite® 25A) (% massa)
Borracha Natural	43,67	57,47	56,50	57,47	56,50
Antioxidante	0,87	1,15	1,13	1,15	1,13
Carga	25,33	1,72	3,39	1,72	3,39
Resina politerpênic	22,27	29,31	28,81	29,31	28,81
Resina Fenólica	7,86	10,34	10,17	10,34	10,17
Identificação	Padrão e Padrão II	3 20A e 3 20A II	6 20A e 6 20A II	3 25A e 3 25A II	6 25A e 6 25A II

4.3 Métodos

4.3.1 Preparação da Base

A base foi preparada em um *banbury* em escala de laboratório, utilizando uma câmara de mistura do equipamento HAAKE Rheocord 90, com um rotor para borracha, modelo 557-1031, na velocidade de 80 rpm e a 70°C. As formulações das bases podem ser verificadas na Tabela XVI. A seqüência de adição foi deixar a borracha mastigando por 140 segundos, quando foi adicionado o antioxidante, até 160 segundos. Após isso, foi adicionada a quantidade respectiva de carga e aos 220 segundos era fechada a câmara. Deixou-se a base neste processo por mais 300 segundos, até completar 520 segundos, interrompendo-se, então, o sistema de mistura. A Figura 30 mostra o princípio de funcionamento do HAAKE:

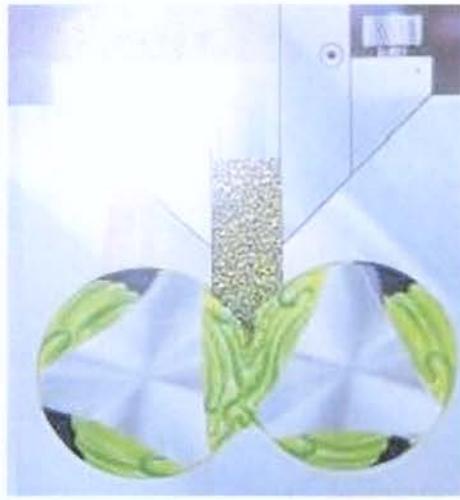


Figura 30: Banbury ou misturador intensivo (catálogo Haake)

Tabela XVI: Formulações das bases

Base	Borracha (g)	Antioxidante (g)	Carga (g)	Número de lotes	Tipo de carga
Padrão	48,75	0,975	28,275	16	CaCO ₃
3 20A	55,238	1,105	1,657	14	Cloisite® 20A
6 20A	51,852	1,037	3,111	15	Cloisite® 20A
3 25A	55,238	1,105	1,657	14	Cloisite® 25A
6 25A	51,852	1,037	3,111	15	Cloisite® 25A

4.3.2 Preparação do Adesivo

Logo após a preparação do composto base no *banbury*, (aproximadamente 30 minutos), este foi levado ao misturador com pás tipo Sigma ou Mógul (Figura 32), a uma velocidade de 1200 rpm e seguiu-se uma seqüência de adição da base com os demais aditivos. A reação foi interrompida com CO₂ e em seguida, ao atingir uma temperatura de no máximo 100°C, iniciou-se o processo de dissolução. Os tempos médios e as quantidades dos demais aditivos estão na Tabela XVII:



Figura 31: Figura do Mógul (vista externa)



Figura 32: Vista no interior do Mógul (vista interna)

Tabela XVII: Procedimento de preparo dos adesivos no Mógul

Tempo (min)	Material	Sistema de resfriamento/aquecimento	Velocidade
0:00	Base	Água	1200 rpm
0:10	Politerpeno	Água	1200 rpm
0:05	Politerpeno	Água	1200 rpm
0:05	Politerpeno	Água	1200 rpm
0:05	-----	Vapor	1200 rpm
Quando T=140°C	Resina Fenólica	Vapor	1200 rpm
0:10	CO ₂	Água	1200 rpm
Quando T<100°C	Solvente	Água	1600 rpm

4.4 Ensaios de Caracterização dos adesivos

4.4.1 Adesão ao Aço (“peel” ou despelamento)

A amostra foi preparada realizando-se um “*push*” (cobrimento manual) dos adesivos em análise, utilizando, como dorso, um filme de poliéster de 23 μm , e como massa de cobrimento do adesivo, um alvo entre 29 e 34 g/m^2 . Neste ensaio, o procedimento segue a norma da NBR 5057/82 [81].

A largura da “fita” é de 19mm, onde após aplicação da fita no substrato, passa-se um rolete de 2 kg de massa quatro vezes, duas em cada direção e deixou-se repousar por 15 minutos. A seguir, foram realizados os ensaios em um equipamento Kratos, com uma velocidade constante de deformação de 300mm/segundos e o ângulo de 180° obtendo-se a média de 5 ensaios com amostras distintas.



Figura 33: Máquina de ensaio de adesão (Kratos)

4.4.2 “Bond” (“shear” ou cisalhamento)

Neste ensaio, para avaliar o “*shear*” ou cisalhamento (coesão do adesivo), o corpo de prova foi preparado novamente através de um “*push*” em um filme de poliéster, utilizando como massa de cobertura um alvo entre 29 e 34 g/m².

O ensaio de “*bond*” segue uma norma interna da 3M, que consistiu no uso de fitas de 12,7 mm (1/2 pol) de largura, onde as camadas de adesivo são colocados em contato direto, formando uma área de 0,25 pol². Este experimento foi realizado colando-se as fitas a uma placa na direção vertical, com uma massa na parte superior de 1 kg. O tempo em que o adesivo suportou esta massa foi medido como a força de coesão do adesivo em minutos (Figura 34).



Figura 34: Ensaio de “bond” (coesão)

4.4.3 “Rolling Ball” (“tack”)

Neste ensaio, o corpo de prova foi preparado com um “push” em um filme de poliéster, utilizando como massa de cobertura um alvo entre 29 e 34 g/m².

Este ensaio baseia-se no Teste 6 do “Pressure Sensitive Tape Council’s Test Method” [14]. O ensaio de “rolling ball” consiste em soltar, de uma planície com ângulo de 45°, uma bola de massa de 5 g e verificar a distância que esta bola percorre até parar, em cm.



Figura 35: Ensaio de “rolling ball” (“tack”)

4.4.4 Sol-Gel

Na preparação da amostra para o ensaio de sol-gel foi utilizado o mesmo método dos ensaios de adesão ao aço, “Bond” e “Shear”. Neste caso, as dimensões utilizadas foram de 50 mm X 50 mm. O método de teste consistiu em pesar a amostra no seu estado original e colocá-lo em uma “gaiola” de aço de massa já conhecida. Este sistema foi colocado em uma solução de toluol, onde, após 24 horas, foi retirado e deixado por mais 24 horas à temperatura ambiente para chegar a uma massa estável. A massa residual foi considerada como a parte insolúvel (formação de gel) do adesivo.

4.4.5 Resistência à propagação de chama (NBR5037/1982)

O ensaio de resistência à propagação de chama foi realizado com um “push” (laminação do adesivo em um substrato) em um filme de PVC plastificado.

Apesar do PVC naturalmente ter uma resistência à chama, quando aditivado com plastificantes, esta propriedade fica comprometida, onde se faz necessário o uso de materiais retardantes à chama em sua composição. Neste caso, o filme de PVC plastificado apresentava trióxido de antimônio em sua composição. Isto se deve ao fato de que dentre os filmes de PVC flexível disponíveis, com uma espessura adequada para verificar a influência do adesivo, nenhum apresentava ausência de retardante à chama.

O filme de PVC apresentou uma espessura de 0,08 mm e o massa de cobrimento do adesivo ficou entre 37 e 42 g/m². Para se ter idéia da influência do adesivo no filme, realizou-se também o ensaio em um filme sem adesivo.



Figura 36: Equipamento para ensaio de resistência à propagação de chama

4.4.6 FTIR

O ensaio de infravermelho foi realizado para verificar a presença das argilas modificadas na composição do adesivo, bem como identificar as bandas características das argilas modificadas. As amostras foram preparadas também em substrato de filmes de poliéster e as argilas “puras” foram testadas usando-se somente a sua forma original (pó). O ensaio de infravermelho foi realizado através do Equipamento: FTIR Nexus 470. As amostras foram preparadas considerando-se somente a nanoargila pura e o adesivo sem nenhum tipo de costado (dorso). Estas amostras foram avaliadas através da técnica de FTIR por refletância (ATR), com profundidade entre 1 e 2 microns.

As condições de operação do equipamento foram:

- Cristal de seleneto de zinco (ZnSe 45°);
- Varredura: 256 scans para a nanoargila e 128 scans para os adesivos;
- Resolução: 4cm⁻¹

4.4.7 TGA

As análises termogravimétricas foram realizadas apenas nos adesivos. O equipamento utilizado foi o TGA Q 500, da TA Instruments. Na preparação da amostra, os adesivos com nanoargila e com carga estavam na forma de filme e foram cortadas, pesadas e colocadas em um cadinho de platina.

As condições de operação do equipamento:

- Equilíbrio a 30°C;
- Rampa: 20°C/min até 900°C;
- Atmosfera: N₂ (inerte);
- Cadinho: platina;
- Massa das amostras:
 - CaCO₃: 9,582mg
 - Nano 3 20A: 9,632mg
 - Nano 6 20A: 9,541mg
 - Nano 3 25A: 9,461mg
 - Nano 6 25A: 9,521mg

4.4.8 DMTA

Nesta análise, utilizou-se o mesmo método de fazer um “*push*” em filme de poliéster inicialmente, com pesos de cobertura entre 48 e 53 g/m². Em seguida, com um cortador, de largura de 10 mm, cortaram-se as amostras (poliéster + adesivo) e com a ajuda de um equipamento manual, proprietário da 3M do Brasil, sobrepunha-se o lado adesivo com o outro lado adesivo (junta adesiva), em uma área de 10 mm x 12,7 mm (Figura 37).

Após a preparação da amostra foi realizado o ensaio de tração dinâmico-mecânico da junta adesiva em função da temperatura, medindo-se os módulos de armazenamento e de perdas e a $\tan \delta$. Utilizou-se o equipamento da Rheometrics Scientific, modelo DMTA V, no modo de tração a uma frequência constante de 1 Hz, em atmosfera inerte e faixa de temperatura variável entre -80°C e 80°C , com uma rampa de $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

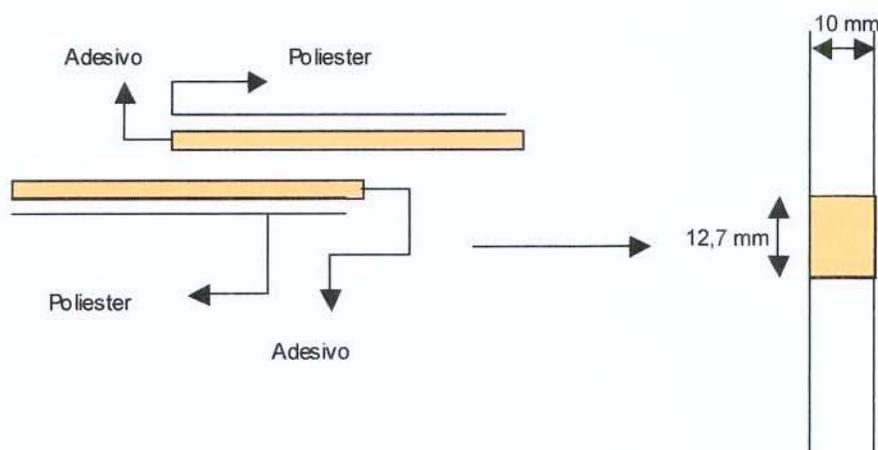


Figura 37: Esquema de preparação do corpo de prova para ensaio de DMTA

4.4.9 XRD

As amostras das argilas Cloisite® e dos adesivos foram analisadas por difração de Raios-X. As nanoargilas foram analisadas puras enquanto que os adesivos foram preparados em “*push*” no filme de poliéster.

O equipamento utilizado foi o Difratorômetro de Raios-X da Philips modelo X’Pert, com as condições de radiação $\text{CuK}\alpha$ e $2\theta/\text{min}=5$.

4.4.10 SEM e EDS

O ensaio do SEM foi realizado, utilizando-se o equipamento JEOL modelo: JSM 6360-LV. O tratamento foi realizado após recobrimento com ouro, 40 segundos, e as análises foram feitas com resolução maior que $1\ \mu\text{m}$. As condições de ensaio do SEM foram de 10 KV. Neste método, foram avaliados os resíduos dos adesivos 6 20A e 6 25A após pirólise e no adesivo 620A original, com uma amostra fraturada após resfriamento.

Os ensaios de EDS foram realizados paralelamente ao SEM. O equipamento utilizado era o NORAN System Six v.1.6, e foram analisados os mesmos materiais que no SEM.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Reológica

Depois de realizados os 10 experimentos, foram analisadas as curvas de torque x tempo no HAAKE e no Mógul para verificar a padronização dos adesivos produzidos. As curvas do Haake apresentaram o mesmo comportamento para as bases de nanocompósitos, com exceção da curva do adesivo de referência (padrão), devido a quantidade em massa de carga ser distinta das demais (Figura 38). Pode-se verificar que, no tempo de 160 segundos, ocorre uma variação no seu torque devido à adição da carga e, aos 220 segundos, devido ao fechamento da câmara.

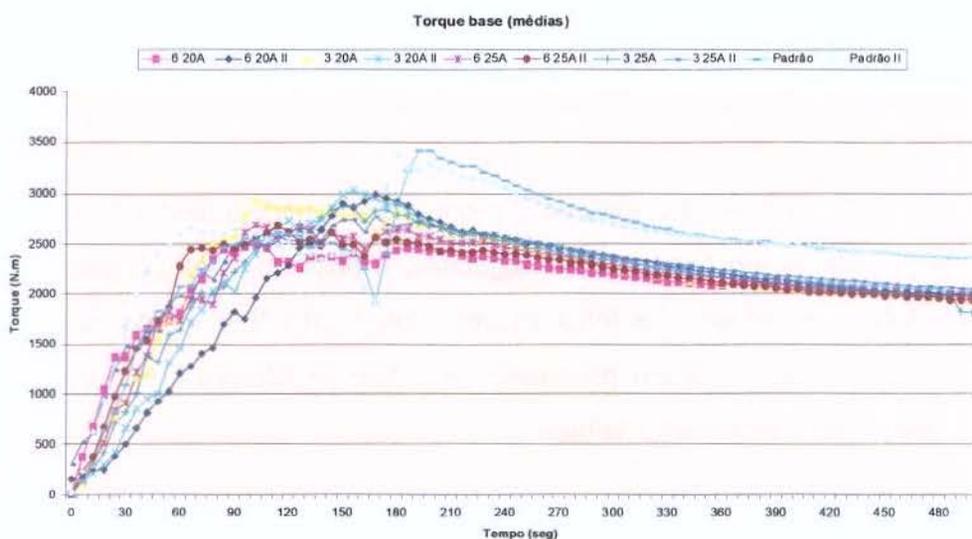


Figura 38: Curvas de torque dos compostos base dos adesivos

Considerando-se os tempos 84 s, 144 s, 162 s, 222 s e 498 s, é possível verificar que, embora exista uma variação entre os lotes¹ as diferenças entre os lotes estão dentro da variação de cada lote até o tempo de 162 segundos, onde a partir de então é possível verificar a diferença de torque entre os adesivos com argilas modificadas e com carbonato de cálcio. Isto indica que todos os lotes apresentam o mesmo comportamento reológico e

¹ Considerando que estes pontos já são a média de 14 lotes para os adesivos com 3 phr, 15 lotes para os adesivos com 6 phr e 16 lotes para os adesivos com 54 phr.

provavelmente há uma heterogeneidade quando se compara os diferentes materiais e quantidades (Figura 39, Figura 40, Figura 41, Figura 42, Figura 43).

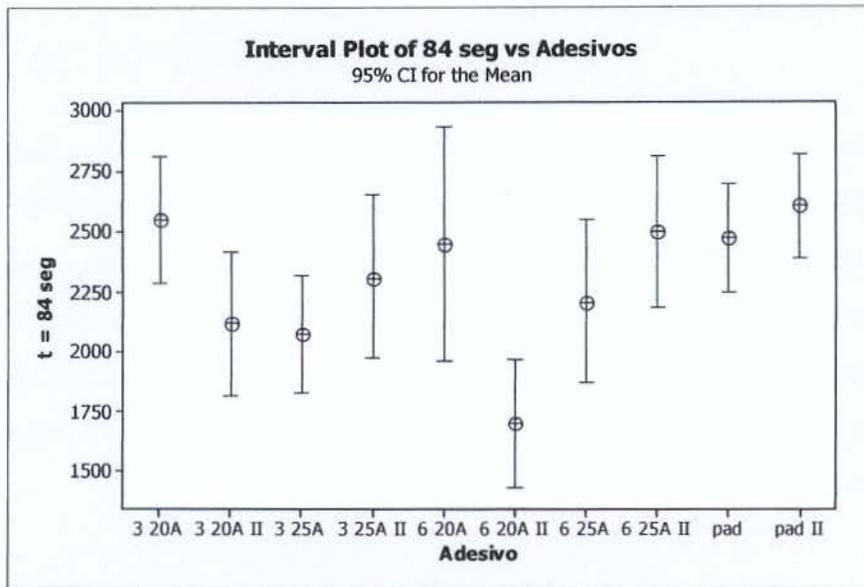


Figura 39: Análise da variação do torque dos lotes da base dos adesivos preparados no tempo 84 s, no HAAKE

Na Figura 39, através do gráfico de "Interval Plot", onde a média desvio padrão de todos os lotes obtidos, no tempo $t=84$ segundos, é possível verificar que todos os adesivos estão dentro da variação dos lotes, exceto o lote 6 20A II..Contudo, neste tempo apenas a borracha natural está sendo processada, e o lote de adesivo está apenas sendo iniciado o seu processo de preparação da base.

No caso da Figura 40, pode-se verificar que, no tempo $t=144$ segundos, apenas o adesivo padrão II apresentava valores de torque distintos aos demais lotes. Neste caso, a base é somente a borracha natural. O adesivo 6 20A II, apresenta uma média dentro das demais, porém com um desvio padrão elevado.

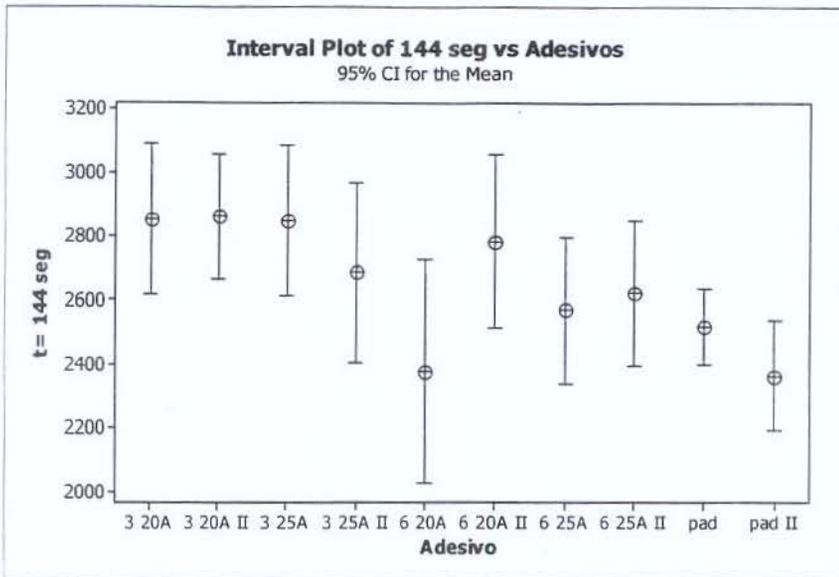


Figura 40: Análise da variação do torque dos lotes da base dos adesivos preparados no tempo 144 s, no HAAKE

No caso da Figura 41, pode-se verificar que, no tempo $t = 162$ segundos, no instante em que as argilas e cargas são adicionadas, cada lote apresenta médias e desvios padrão distintos. Isso se deve ao fato de, como as argilas são adicionadas manualmente e, dependendo do lote, as quantidades variam, neste momento, não há uma dispersão homogênea e idêntica para todos os lotes.

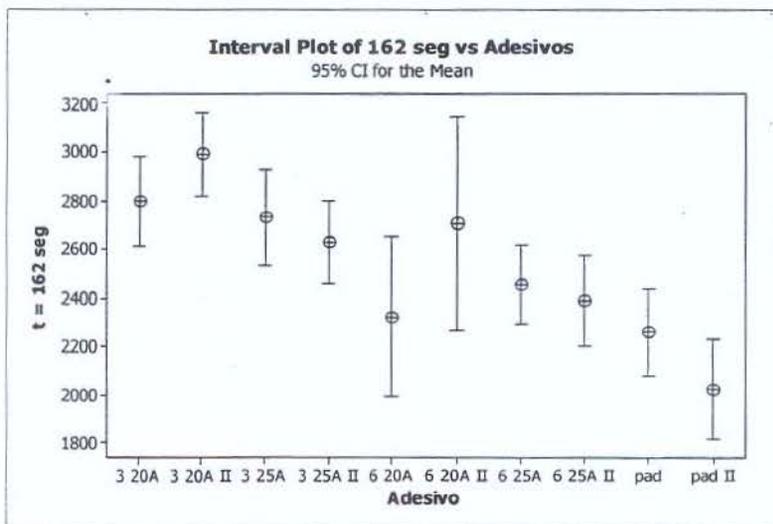


Figura 41: Análise da variação do torque dos lotes da base dos adesivos preparados no tempo 162 s, no HAAKE

No caso da Figura 42, no tempo de 222 segundos, toda a carga já havia sido adicionada, porém a câmara ainda não havia sido fechada. Neste caso, é possível verificar que todas as bases de adesivos apresentam um desvio padrão pequeno, exceto as bases com 6 phr de Cloisite 20A, o que pode estar indicando uma dispersão mais lenta ou uma incompatibilidade com a borracha natural nesta quantidade. Mesmo o CaCO_3 , com uma elevada quantidade, apresenta um desvio padrão pequeno.

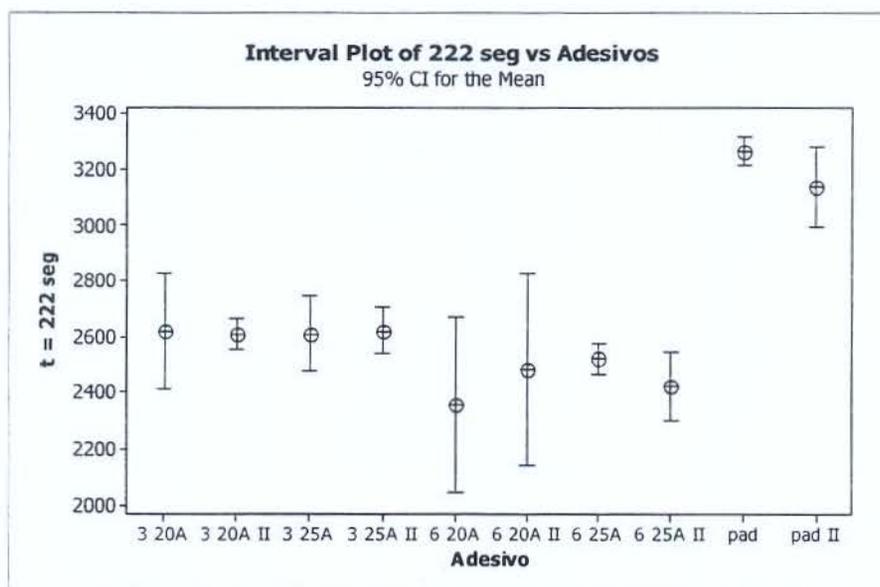


Figura 42: Análise da variação do torque dos lotes da base dos adesivos preparados no tempo 222 s, no HAAKE

No caso da Figura 43, no tempo de 498 segundos, a base dos adesivos já está no final do seu processamento. Neste caso, é possível se verificar que todos os tipos de bases de adesivos apresentam um desvio padrão grande, em pelo menos uma das replicatas, mas é possível verificar que o comportamento reológico das bases com argila modificada apresentam valores de torque distintos das bases com carbonato de cálcio.

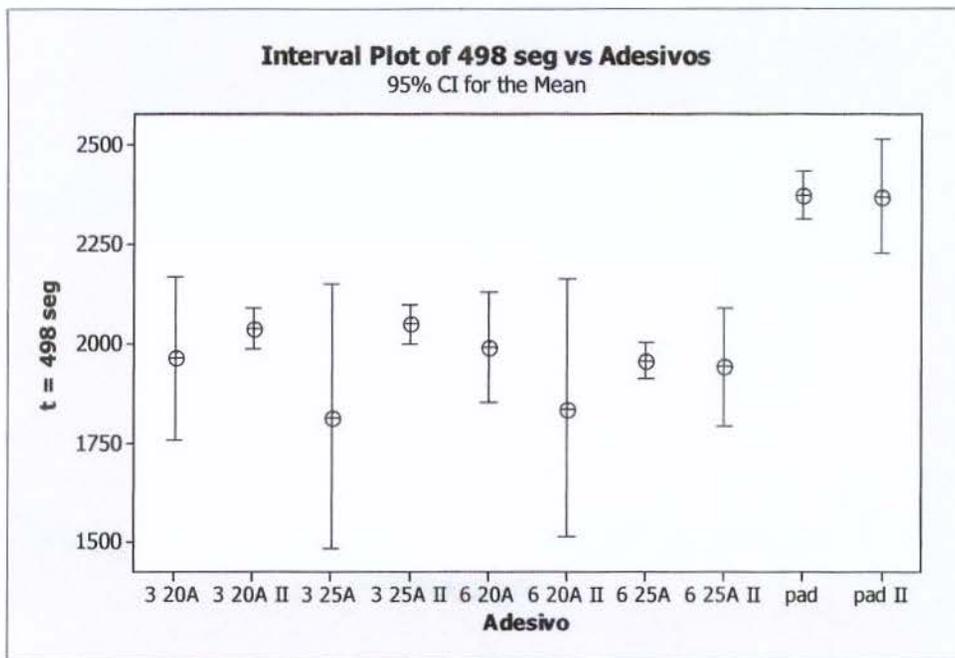


Figura 43: Análise da variação do torque dos lotes da base dos adesivos preparados no tempo 498 s, no HAAKE

Considerando-se o processamento no Mógul, pode ser verificado que as reações apresentaram um comportamento semelhante, para todos os adesivos (Figura 44). Os valores específicos podem ser verificados no Anexo A e Anexo B.



Figura 44: Curvas de torque dos adesivos (Mógul)

5.2 Ensaios de Adesão ao Aço

Os ensaios de adesão ao aço foram realizados em 6 corpos de prova para cada lote de adesivo. Os resultados podem ser verificados na Tabela XVIII. Neste caso, realizando-se uma análise estatística, pode-se verificar que, considerando um grau de confiança de 90%, que apenas a interação entre quantidade e tipo de nanoargila foi significativa, Figura 45 (análise detalhada no Anexo C).

Deste modo, o modelo matemático para estas propriedades pode ser expresso em função dos fatores (1 e -1), equação 13.

$$\text{Ad. Aço} = 2,86 + 0,01 T + 0,05 * Q - 0,09 * T * Q \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

T = tipo de argila modificada

Q = quantidade de argila modificada (phr)

R^2 (coeficiente de correlação) = 0,62

Desejando-se, a equação 13 pode ser simplificada realizando nova análise estatística, em que os termos não estaticamente significativos (T e Q) são colocados no resíduo (erro), determinando-se um novo modelo em função apenas da interação TxQ.

Tabela XVIII: Dados de adesão (N/cm) obtidos nos adesivos

Amostra	Adesão Aço	Média (N/cm)					
	1 (N/cm)	2 (N/cm)	3 (N/cm)	4 (N/cm)	5 (N/cm)	6 (N/cm)	
3 20A	2,88	2,78	2,70	2,96	2,97	2,63	2,82 ± 0,1
3 20A II	3,10	2,75	2,50	2,17	2,94	2,12h	2,60 ± 0,4
6 20A	3,13	3,52	2,81	2,75	3,12	2,89	3,04 ± 0,3
6 20A II	2,96	2,62	3,13	2,98	2,92	2,99	2,93 ± 0,2
3 25A	2,90	3,03	3,19	3,03	3,25	2,78	3,03 ± 0,2
3 25A II	2,87	3,06	2,60	2,85	2,84	2,68	2,82 ± 0,2
6 25A	2,83	2,65	2,75	2,72	2,76	3,05	2,79 ± 0,2
6 25A II	2,71	2,94	2,72	2,92	2,98	2,96	2,87 ± 0,1
Padrão	3,12	3,25	3,30	2,81	2,94	3,15	3,10 ± 0,2
Padrão II	3,16	2,94	2,96	3,24	3,05	3,20	3,09 ± 0,1

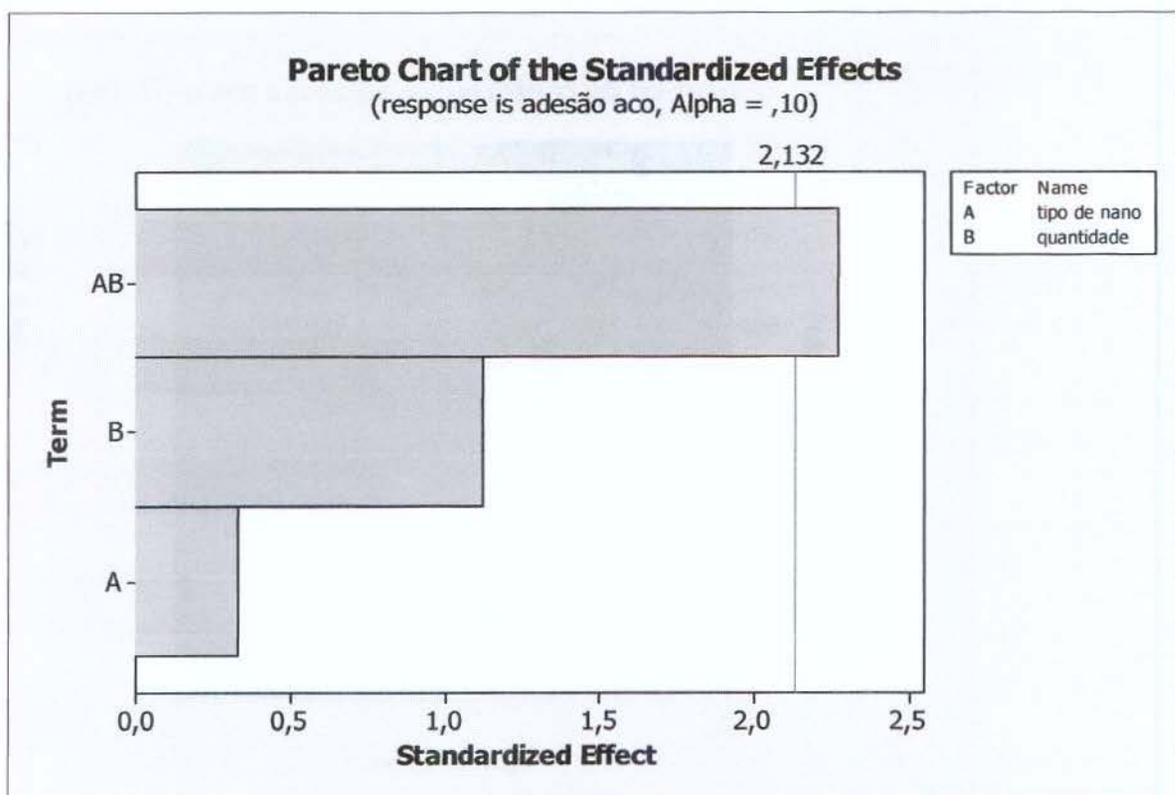


Figura 45: Pareto de Adesão ao Aço (confiança de 90%)

Realizando-se uma análise de superfície de contorno nas médias, obteve-se o comportamento mostrado na Figura 46. Através da análise estatística deste ensaio, pode-se verificar que para o adesivo utilizando a argila Cloisite® 20A, a quantidade de nanoargila aumenta os valores de adesão enquanto que com o tipo Cloisite® 25A, uma quantidade maior de argila significa uma queda de adesão.

Comparando-se os resultados obtidos pela superfície de contorno com o resultado do adesivo referência, CaCO_3 , pode-se verificar que a região com 6 phr de Cloisite® 20A e a com 3 phr de Cloisite® 25A, apresentaram valores próximos ao adesivo com CaCO_3 . Outro aspecto importante a ser observado é que o aumento da quantidade de argila no adesivo com Cloisite® 20A, aumenta o valor de adesão, enquanto que o com Cloisite® 25A, o valor de adesão diminui.

Tomando-se como base os valores de adesão conforme a norma NBR 5057/82, é possível se verificar que estes resultados, tanto do adesivo com argilas modificadas como com carbonato de cálcio, apresentam valores superiores à norma, que neste caso é de 2,4 N/cm.

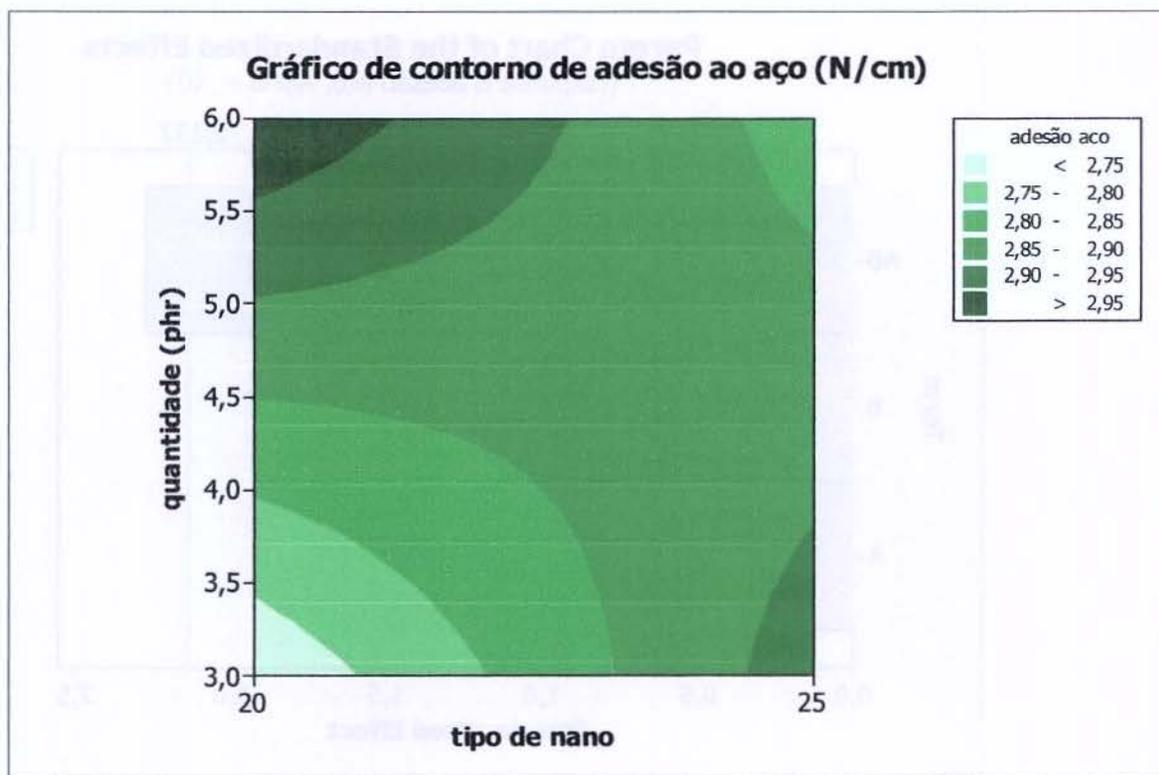


Figura 46: Contorno de superfície para adesão (N/cm).

Referência= 3,10 N/cm

5.3 Ensaio de “Bond” (coesão)

Os ensaios de “bond” foram realizados com três corpos de prova para cada adesivo. Os valores podem ser verificados na Tabela XIX. Neste caso, como variáveis significativas a 90% de confiança, obteve-se tanto a quantidade como também a interação “quantidade e tipo de organoargila” (Figura 47 e Anexo D).

Esta correlação foi expressa através da equação 14, considerando-se as variáveis – l e l:

$$\text{Bond} = 162,17 - 29,33 * T + 38,67 * Q - 31,16 * T * Q \quad \text{Equação 14}$$

onde:

T = tipo de argila modificada

Q = quantidade de argila modificada (phr)

R^2 (coeficiente de correlação) = 0,81

Tabela XIX: Resultados de “bond” nos adesivos

Amostra	<i>bond</i> 1 (min)	<i>bond</i> 2 (min)	<i>bond</i> 3 (min)	Média (min)
3 20A	141	133	127	133,67 ± 7,0
3 20A II	111	122	96	109,67 ± 13,0
6 20A	228	199	216	214,33 ± 14,6
6 20A II	351	299	275	308,33 ± 38,9
3 25A	142	128	139	136,33 ± 7,4
3 25A II	123	102	118	114,33 ± 11,0
6 25	142	181	172	165,00 ± 20,4
6 25A II	111	140	96	115,67 ± 12,0
Padrão	28	25	47	33,33 ± 12,0
Padrão II	26	32	30	29,33 ± 3,1

Analisando-se a superfície de contorno (Figura 48), é possível verificar que no caso do Cloisite® 20A, o aumento na quantidade, aumenta o valor de coesão, enquanto que na argila do tipo Cloisite® 25A, o aumento na quantidade não apresenta diferença nas propriedades coesivas dos adesivos. Quando se compara estes resultados com o adesivo de

referência, é possível se observar que o valor de coesão obtido com os adesivos com argilas modificadas são significativamente superiores ao com carbonato de cálcio.

Outro fator interessante é que, no caso da argila Cloisite® 20A, observa-se mesmo com o aumento da adesão com o aumento da quantidade, a coesão aumenta também, o que mostra que o conhecido comportamento antagônico (aumento de adesão/ perda de coesão) não ocorreu neste caso.

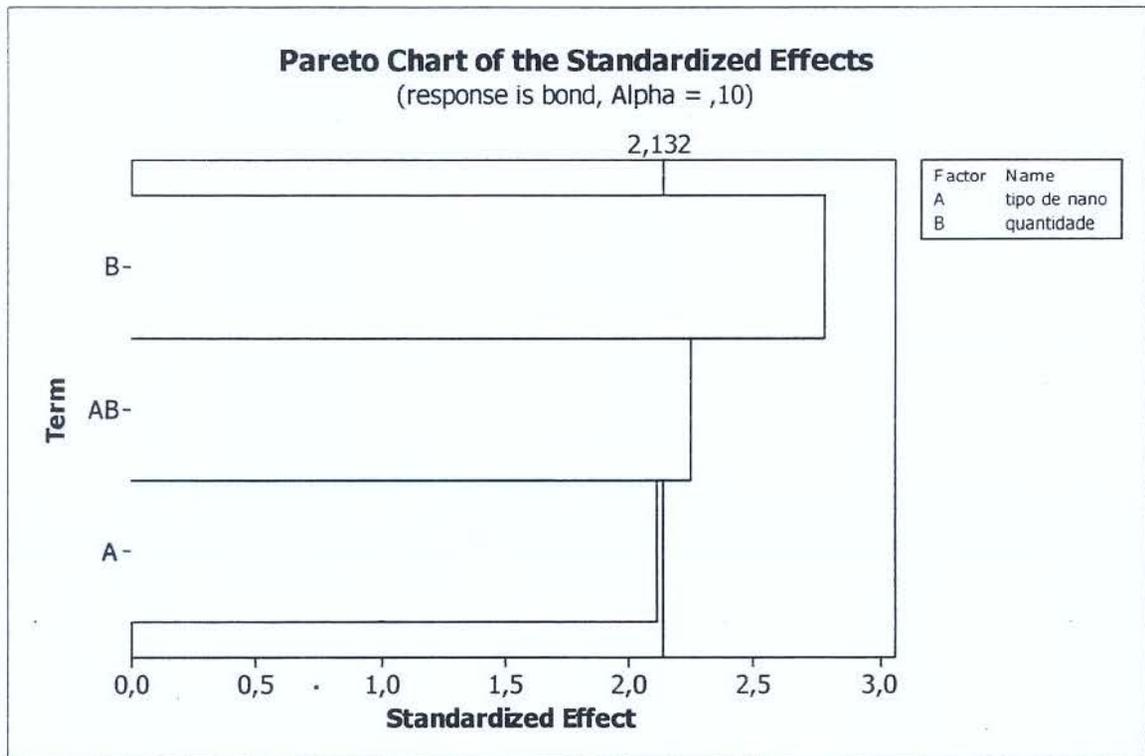


Figura 47: Diagrama de Pareto dos testes de bond (confiança de 90%)

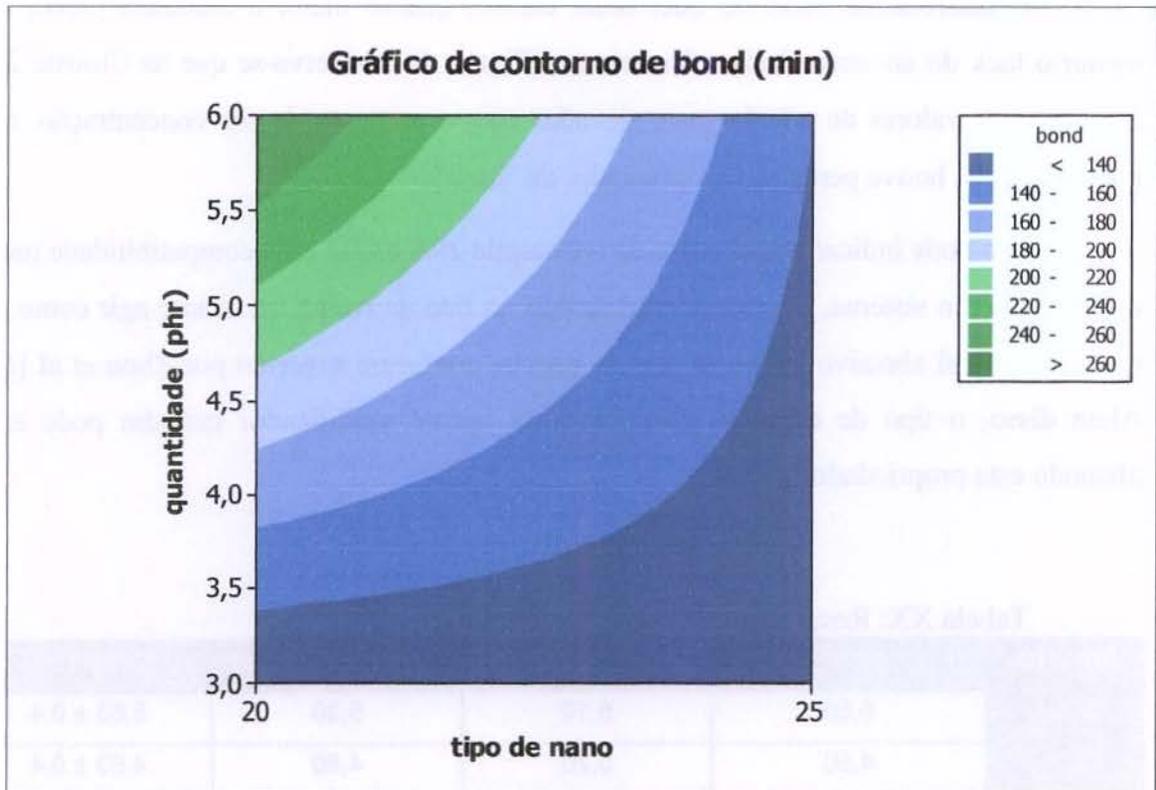


Figura 48: Superfície de contorno para “bond”(min)

Referência= 30 minutos

5.4. Ensaio de “Rolling Ball”(“tack”)

O ensaio de “rolling ball” também foi analisado com 3 corpos de prova para cada adesivo produzido (Tabela XX). Estatisticamente, foram significativas todas as variáveis, tipo e quantidade bem como a interação destas (.Figura 49 e Anexo E) Neste caso, a equação 15 (variáveis -1 e 1):

$$\text{Rolling Ball} = 5,47 - 0,52 * T + 0,40 * Q - 0,36 * T * Q \quad \text{Equação 15}$$

onde:

T = tipo de argila modificada

Q= quantidade de argila modificada (phr)

R^2 (coeficiente de correlação) = 0,87

É interessante observar que, neste ensaio, quanto maior a distância percorrida, menor o tack do sistema adesivo. Neste caso (Figura 48), observa-se que as Cloisite 20A apresentaram valores de adesão mais elevadas com o aumento de sua concentração, mas por outro lado, houve perda nas propriedades de “tack”.

Isto pode indicar que no caso da nanoargila 20A existe uma compatibilidade maior da argila com o sistema, provavelmente devido ao fato da resina tatificante agir como um tipo de material abrasivo para este tipo de cadeia, conforme sugerido por Zhou et al [60]. Além disso, o tipo de estrutura química deste agente modificador também pode estar afetando esta propriedade.

Tabela XX: Resultados de “tack” nos adesivos

Amostra	“Rolling ball” 1 (cm)	“Rolling ball” 2 (cm)	“Rolling ball” 3 (cm)	Média (cm)
3 20A	5,50	6,10	5,30	5,63 ± 0,4
3 20A II	4,50	5,20	4,80	4,83 ± 0,4
6 20A	5,90	6,50	6,80	6,40 ± 0,5
6 20A II	7,20	7,00	7,10	7,10 ± 0,1
3 25A	5,00	4,40	5,00	4,80 ± 0,4
3 25A II	5,30	4,90	4,90	5,03 ± 0,2
6 25A	4,80	5,90	5,00	5,23 ± 0,6
6 25A II	5,40	4,50	4,40	4,76 ± 0,6
Padrão	4,50	4,30	5,00	4,60 ± 0,4
Padrão II	4,80	5,10	4,80	4,90 ± 0,2

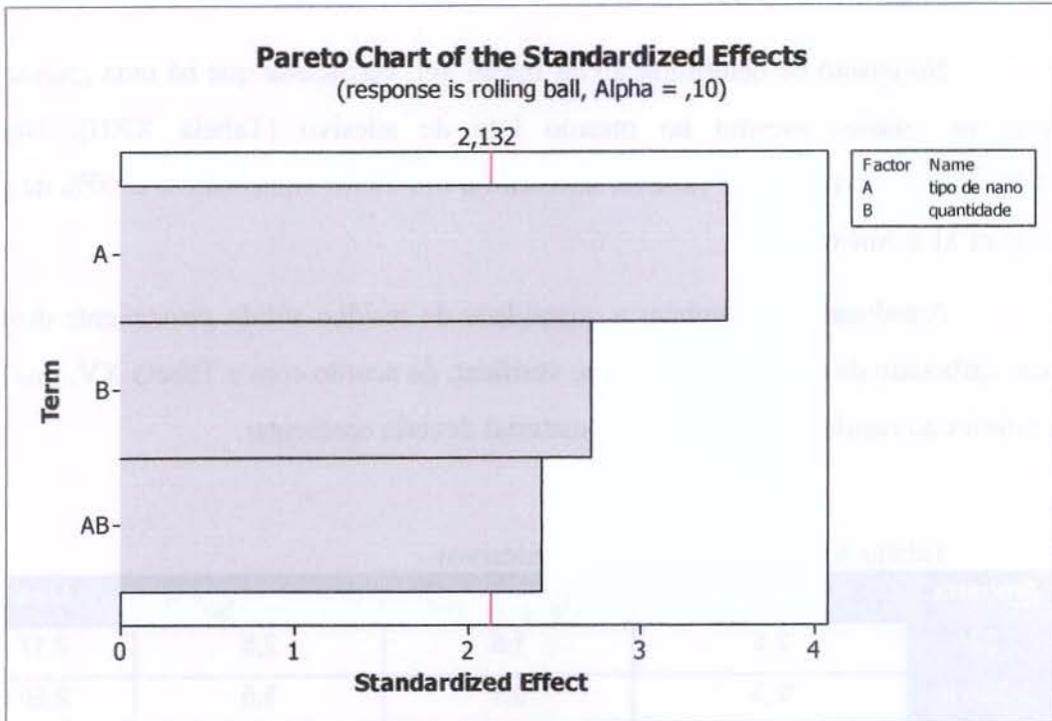


Figura 49: Diagrama de Pareto para testes de rolling ball (confiança de 90%)

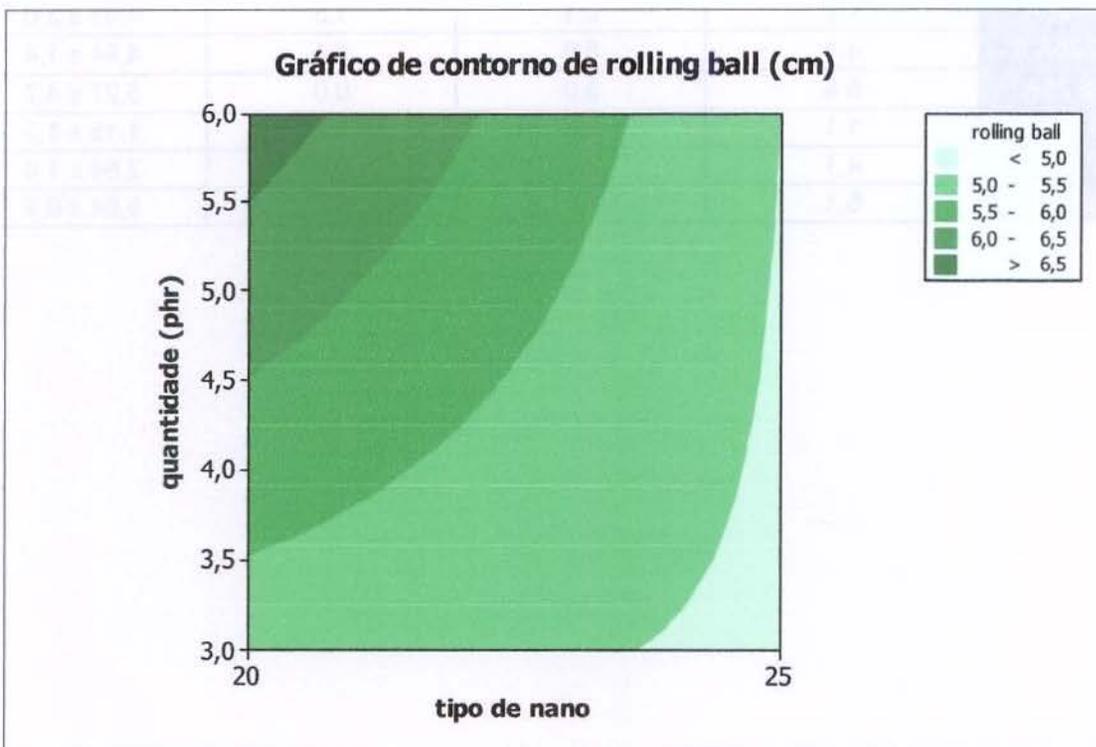


Figura 50: Superfície de contorno para “rolling ball”(cm)

Referência= 4,60 cm

5.5. Ensaio de Sol-Gel

No ensaio de determinação da fração gel, verifica-se que há uma grande variação entre os ensaios mesmo no mesmo lote de adesivo (Tabela XXII). Neste caso, estatisticamente, nenhuma variável apresentou um efeito significativo a 90% de confiança (Figura 51 e Anexo F).

Analisando-se também a quantidade de resíduo sólido proveniente dos adesivos com carbonato de cálcio, é possível se verificar, de acordo com a Tabela XV, que o resíduo é inferior ao resíduo teórico que este material deveria apresentar.

Tabela XXI: ensaio de Gel dos adesivos

Amostra	Gel 1 (%)	Gel 2 (%)	Gel 3 (%)	Média (%)
3 20A	2,5	1,5	2,5	2,17 ± 0,6
3 20A II	2,3	3,1	3,5	2,99 ± 0,6
6 20A	0,0	3,7	2,7	2,11 ± 1,9
6 20A II	4,1	0,0	3,6	2,58 ± 2,3
3 25A	7,2	5,1	1,3	4,53 ± 3,0
3 25A II	4,1	6,6	4,1	4,94 ± 1,4
6 25A	6,8	9,0	0,0	5,27 ± 4,7
6 25A II	1,1	0,0	2,4	1,15 ± 1,2
Padrão	4,1	2,5	1,3	2,64 ± 1,4
Padrão II	5,1	5,2	6,7	5,64 ± 0,9

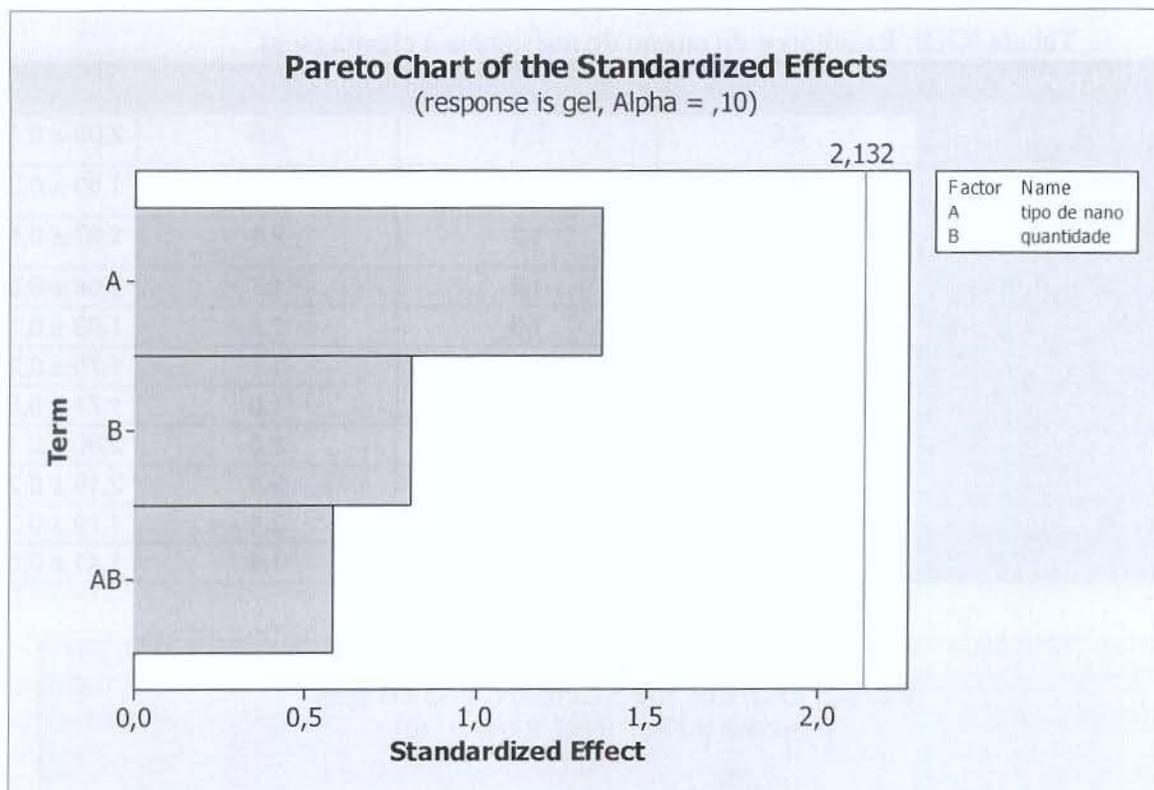


Figura 51: Diagrama de Pareto do ensaio de gel (confiança de 90%)

5.6 Ensaio de retardância à propagação da chama

Os ensaios de retardância à propagação da chama foram realizados com o filme de PVC usado como substrato, sem o adesivo e utilizando os 10 adesivos em questão. Foram consideradas duas medidas em separado (tempo e distância de material queimado), ainda que todas as amostras (inclusive o filme) fossem consideradas pelo ensaio como auto-extinguível.

No caso de considerar o tempo de queima em segundos (Tabela XXII), a análise estatística indicou que os fatores tipo, quantidade e a interação ‘tipo e quantidade’ apresentavam influência nesta propriedade (Figura 52). Porém, pode-se verificar que nesta análise isolada, o filme puro e o filme com o adesivo de referência apresentaram valores dentro da faixa de variação do composto (Figura 53). Isto se deve à faixa de variação ser muito estreita (entre 1,4 e 2,1 seg), que podem apresentar em seus resultados a influência do operador e do equipamento (cronômetro).

Tabela XXII: Resultados do ensaio de resistência à chama (seg)

Amostra	Flamabilidade 1 (seg)	Flamabilidade 2 (seg)	Flamabilidade 3 (seg)	Média (seg)
Somente filme de PVC	2,0	2,1	2,0	2,03 ± 0,1
3 20A	1,6	1,6	1,3	1,50 ± 0,2
3 20A II	1,7	1,2	2,1	1,67 ± 0,5
6 20A	1,7	1,2	1,7	1,54 ± 0,3
6 20A II	1,6	1,8	1,5	1,63 ± 0,2
3 25A	1,6	1,9	1,7	1,75 ± 0,2
3 25A II	1,7	1,6	1,9	1,71 ± 0,2
6 25A	2,1	1,9	2,0	2,00 ± 0,1
6 25A II	2,0	2,5	2,1	2,19 ± 0,2
Padrão	1,6	1,7	2,1	1,79 ± 0,3
Padrão II	1,4	1,4	1,4	1,41 ± 0,0

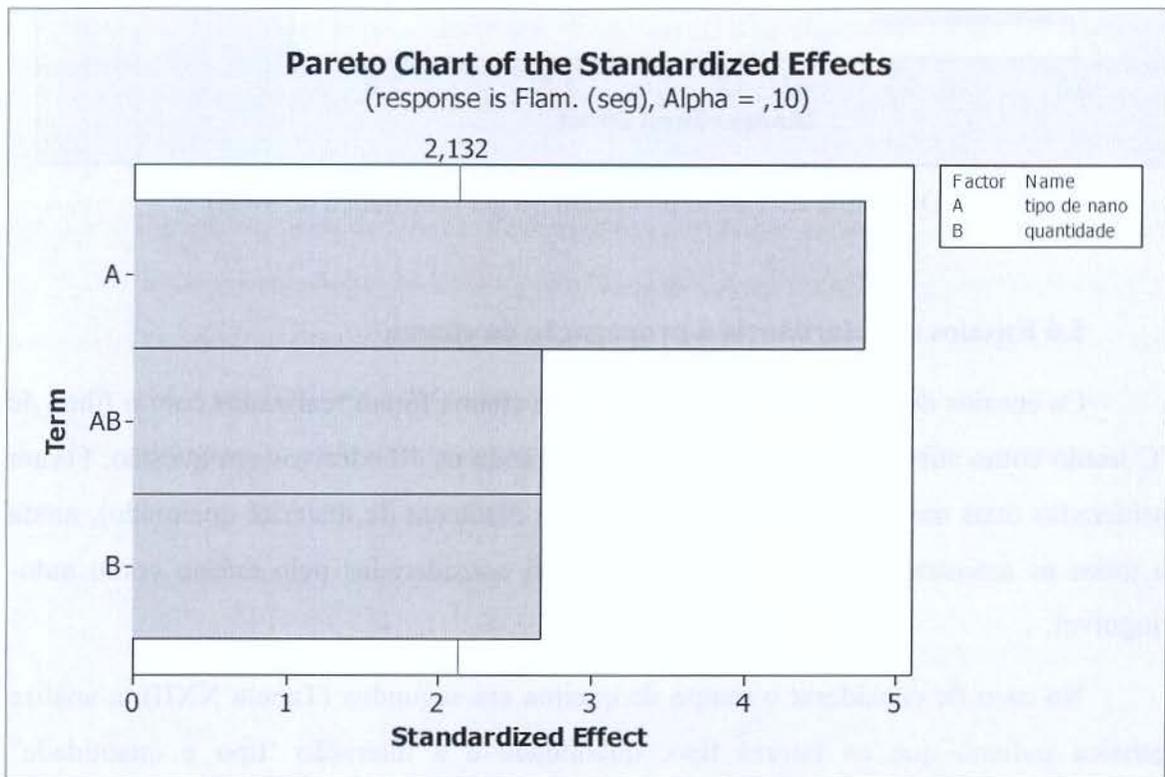


Figura 52: Diagrama de Pareto para o ensaio de flamabilidade –segundos (confiança 90%)

Neste caso, o modelo matemático, com uma confiança de 90% é expresso como em função das variáveis -1 e 1, equação 16:

$$\text{Resistência à chama} = 1,75 + 0,16 * T + 0,09 * Q + 0,09 * T * Q \quad \text{Equação 16}$$

onde:

T = tipo de argila modificada

Q= quantidade de argila modificada (phr)

R^2 (coeficiente de correlação) =0,90

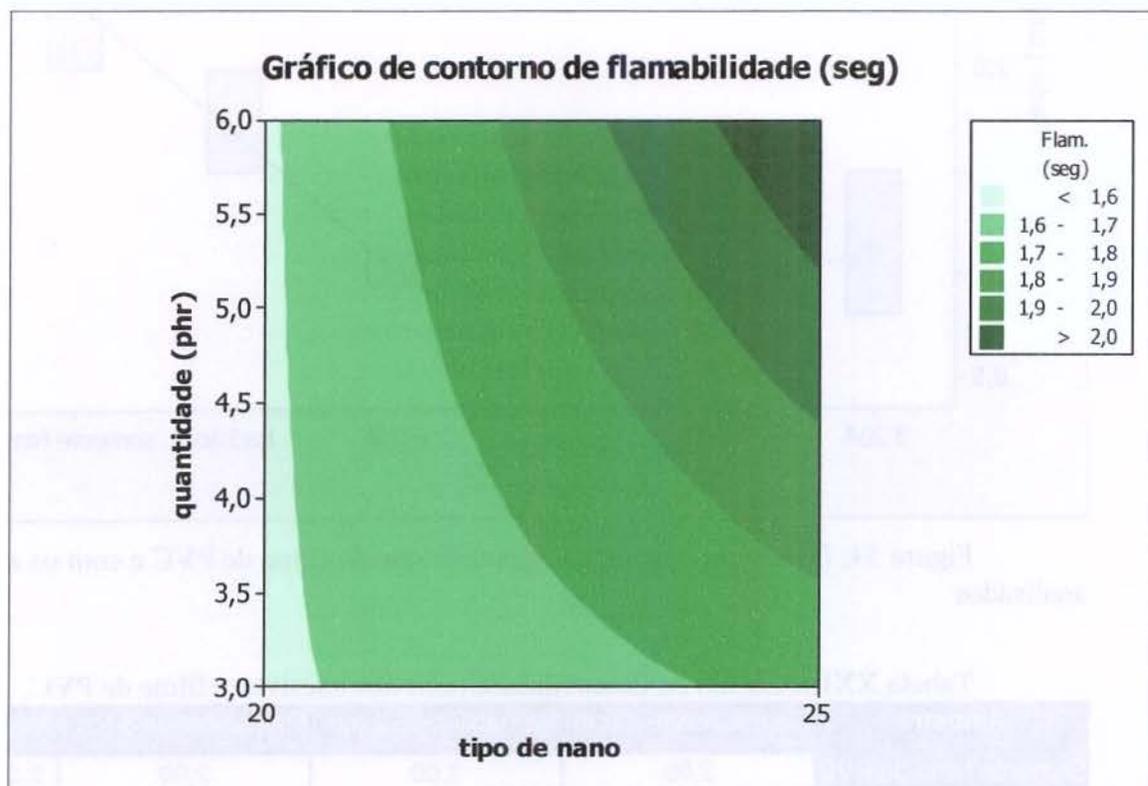


Figura 53: Superfície de contorno para flamabilidade (seg) - referência 1,6 seg.

Quanto à extensão da região do material queimado, ainda que estatisticamente não fosse determinada nenhuma variável significativa (com 90% de confiança), verifica-se uma menor queima nos filmes adesivos com compostos a base de argila modificada, comparando com o adesivo referência (CaCO_3) e o filme de PVC, substrato sem adesivo (Tabela XXIII). Isto é, os adesivos com argilas modificadas apresentam propriedade de retardância à propagação de chama (Anexo G).

O carbonato de cálcio não se apresentou como um material com propriedades à resistência de propagação de chama e não foram encontrados dados na literatura sobre o uso desta carga para estas características de retardância à chama (Figura 54).

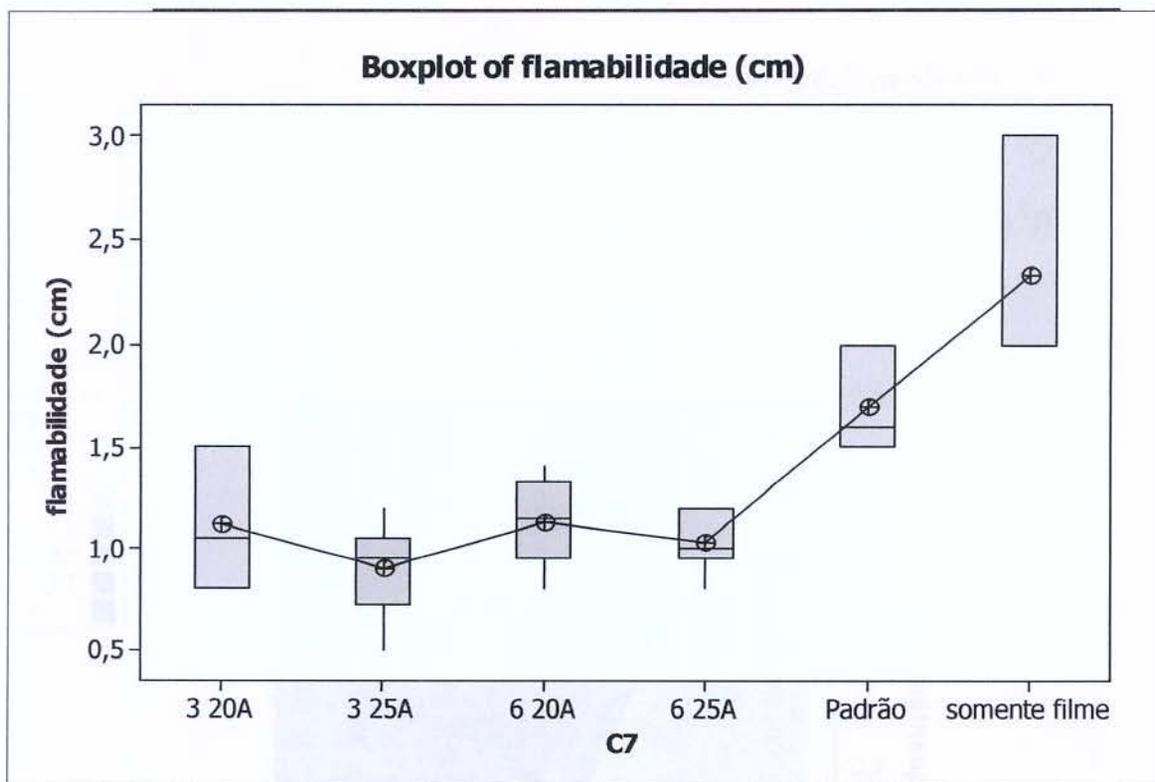


Figura 54: Diagrama *Boxplot* da flamabilidade do filme de PVC e com os adesivos analisados

Tabela XXIII: Ensaio de flamabilidade (cm) nos adesivos e filme de PVC.

Amostra	Flamabilidade 1 (cm)	Flamabilidade 2 (cm)	Flamabilidade 3 (cm)	Média (cm)
Somente filme de PVC	2,00	3,00	2,00	2,33 ± 0,6
3 20A	1,5	1,5	1,1	1,37 ± 0,2
3 20A II	1	0,8	0,8	0,87 ± 0,1
6 20A	1	1,4	0,8	1,07 ± 0,3
6 20A II	1,2	1,1	1,3	1,20 ± 0,1
3 25A	1	1	0,9	0,97 ± 0,1
3 25A II	0,5	0,8	1,2	0,83 ± 0,4
6 25A	1,2	1	1,2	1,13 ± 0,1
6 25A II	0,8	1	1	0,93 ± 0,1
Padrão	2	1,5	1,5	1,67 ± 0,3
Padrão II	1,7	2	1,5	1,73 ± 0,3

5.7 Análises de espectrofotometria no Infravermelho (FTIR)

Os ensaios de espectrofotometria no infravermelho (FTIR) acoplado ao ATR foram realizados somente em um lote de adesivo de cada formulação (sem replicata) e a

análise das nanoargilas puras também foi realizada. Os espectros de cada material podem ser verificados no Anexo H.

Através destes espectrogramas e utilizando a biblioteca de espectros do equipamento utilizado, não se encontrou nenhum espectro que realmente representasse a estrutura do material. Espectros característicos de silicone foram obtidos para referência, pois os espectros obtidos para os nanocompósitos Cloisite apresentam uma banda muito semelhante à aquela apresentada por silicone (banda larga em torno de 1000cm^{-1} a 1100cm^{-1}).

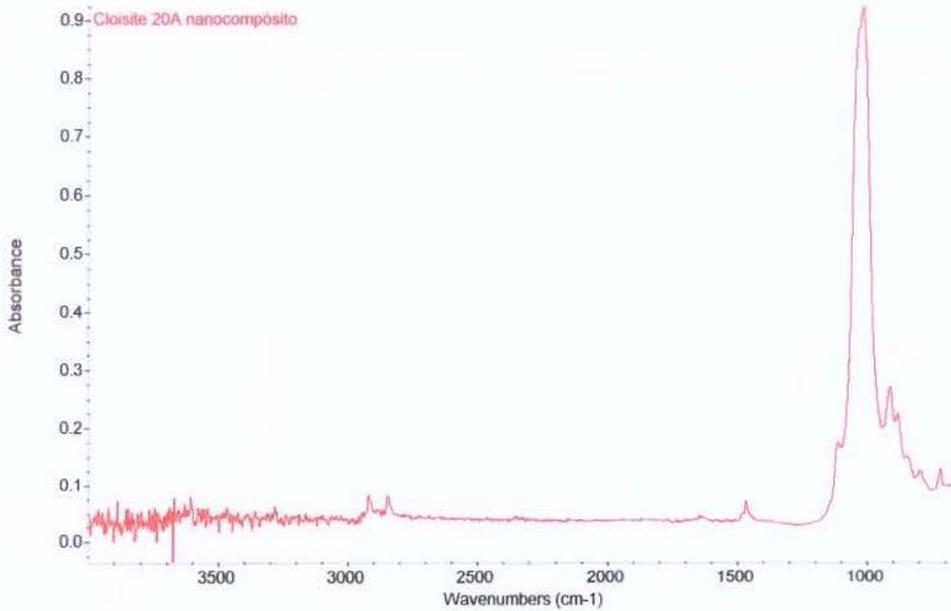


Figura 55: Espectro no infravermelho da argila Cloisite® 20A

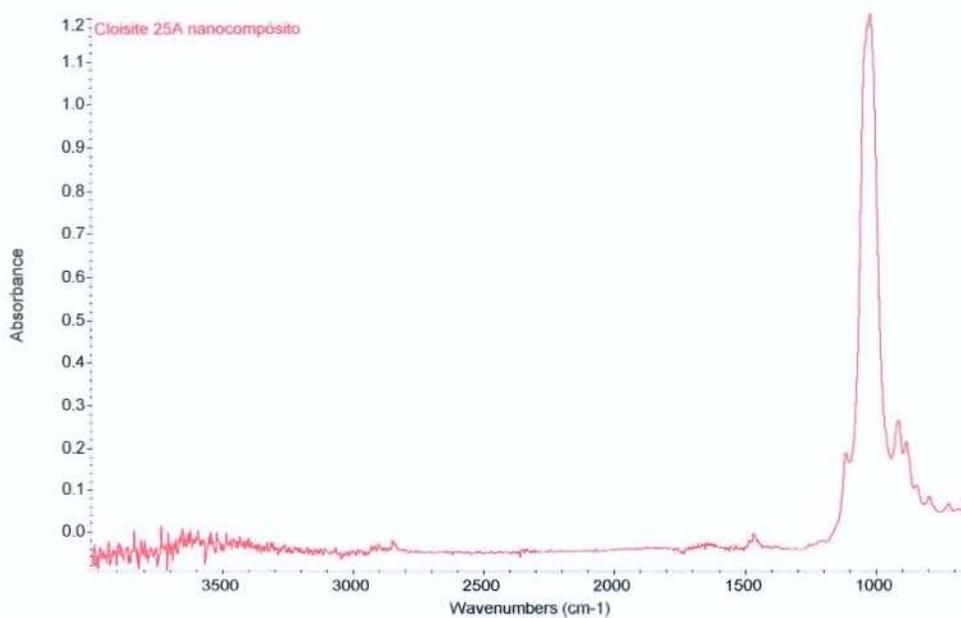


Figura 56: Espectro no infravermelho da argila Cloisite® 25A

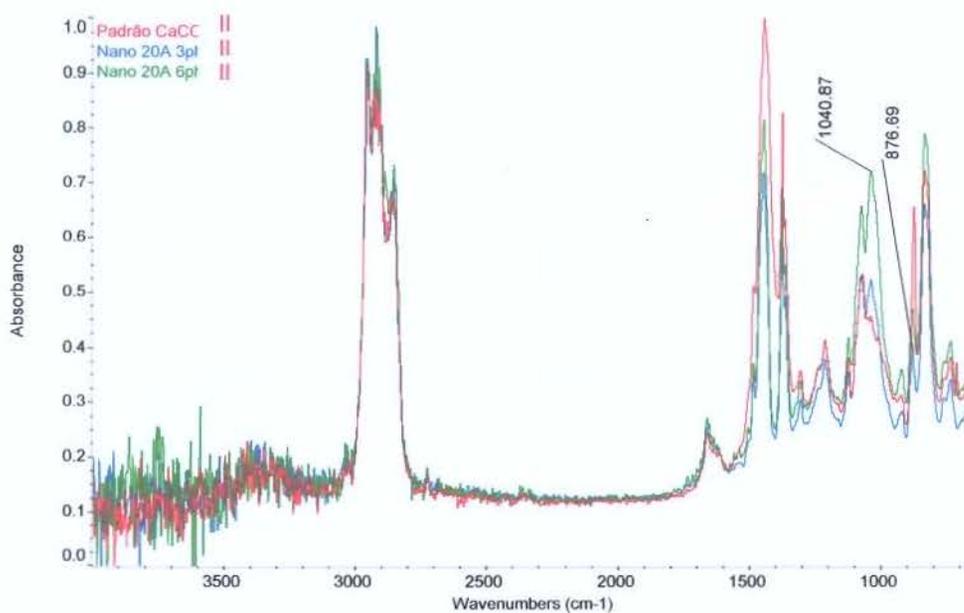


Figura 57: Espectros no infravermelho dos Adesivos com Cloisite® 20A, comparados com o adesivo referência (padrão)

Analisando-se os picos destas duas argilas, e comparando com a

Tabela XII, verifica-se que este pico coincide com o estiramento do Si-O da montmorilonita (entre 1115 cm^{-1} a 1005 cm^{-1}).

No caso dos adesivos com a nanoargila Cloisite ®20A (Figura 57) e Cloisite ®25A (Figura 58), verifica-se o aparecimento de uma banda em torno de 1040 cm^{-1} , referente à adição de nanoargila no sistema e que também foi observada na argila “pura”. Observa-se também que a intensidade da banda em torno de 876 cm^{-1} diminui quando se compara o padrão e as amostras com nanoargila, devido à modificação estrutural das formulações. Contudo, a intensidade destes picos deve ser considerada com ressalvas, uma vez que a variação da espessura do filme pode influir na intensidade deste pico, ainda que tenha sido usada a técnica ATR (pressão sobre um filme flexível).

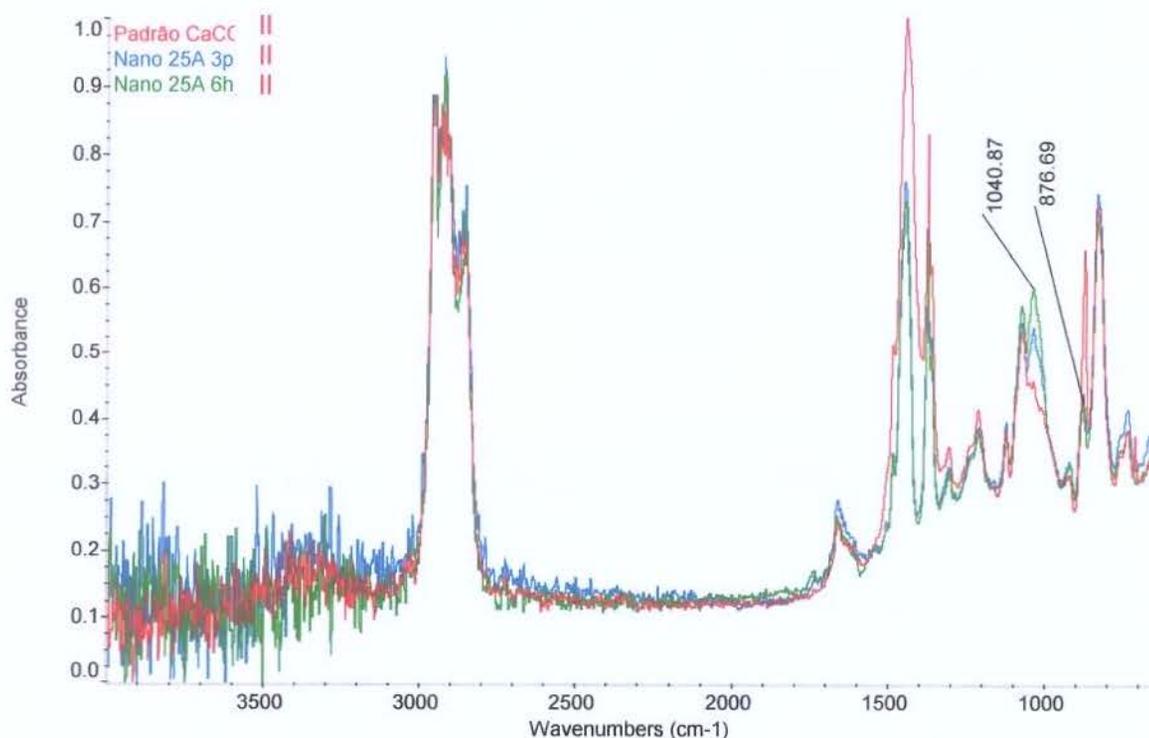


Figura 58: Espectros no infravermelho dos Adesivos com Cloisite® 25A, comparados com o adesivo padrão

5.8 Análises Termogravimétricas (TGA)

Nas análises termogravimétricas observou-se que o comportamento térmico dos adesivos com nanoargila é muito semelhante, sendo que o diferencial é a quantidade de

resíduo, que depende da quantidade de “carga” utilizada. Quando as amostras de adesivo contendo nanoargila são comparadas com a amostra padrão, verifica-se que a amostra padrão apresenta a mesma perda de massa relativa (~80%) a ~ 440⁰C, enquanto os adesivos com argila a ~ 423⁰C. Porém, a quantidade de resíduo da amostra padrão é maior do que a quantidade de resíduo das demais amostras, conforme a Tabela XXIV, onde se verifica que no caso de argilas modificadas, a concentração é próxima para as mesmas quantidades.

Vale lembrar que mesmo estando próximas aos valores residuais para uma mesma quantidade de argila modificada, considerando-se a perda de massa por ignição (38% para Cloisite® 20A e 34% para Cloisite ® 20A), os valores residuais esperados seriam de 1,07% e 2,10% para o tipo 20A e 1,14% e 2,24% para tipo 25A. No entanto, os valores obtidos foram de 1,27% e 2,13% (20A) e 1,01% e 1,86%(25A), o que pode indicar que há alguma contaminação no sistema utilizado ou há provavelmente uma perda na quantidade de argila modificada durante o processamento.

No caso do adesivo com carbonato de cálcio, observa-se que o resíduo está bem aquém do valor esperado, o que pode indicar que não houve uma boa interação da carga com o composto polimérico, levando a uma separação destes e não estando presente na análise do composto final.

Tabela XXIV: Análise de massa nas diferentes temperaturas (TGA)

Padrão (referência)		3 20A		6 20A		3 25A		6 25A	
Temp (°C)	Resíduo (%)	Temp (°C)	Resíduo (%)	Temp (°C)	Resíduo (%)	Temp (°C)	Resíduo (%)	Temp (°C)	Resíduo (%)
200,14	98,96	200,14	98,75	200,14	98,58	200,14	98,82	200,14	98,93
345,88	90,18	338,77	90,14	336,40	90,52	341,14	89,41	337,68	90,66
400,38	45,89	400,38	40,70	400,38	40,81	400,38	40,80	400,38	40,01
457,26	15,58	462,00	3,45	460,81	4,19	460,81	3,36	459,63	4,34
600,62	13,58	600,63	1,77	600,63	2,29	600,63	1,49	600,63	2,42
800,87	8,47	797,68	1,30	798,61	2,16	798,81	1,01	800,87	1,89
Resíduo real	8,30	R.real	1,27	R.real	2,13	R.real	1,01	R.real	1,86
Resíduo Teórico	25,33	R. teórico	1,72	R. teórico	3,39	R. teórico	1,72	R. teórico	3,39
Resíduo (ignição)		R. (ignição)	1,07	R. (ignição)	2,10	R. (ignição)	1,14	R. (ignição)	2,24

As Figura 59 a Figura 63, mostram as curvas termogravimétricas de cada adesivo.

Sample: Padrão CaCO₃ 13-04-05
Size: 9.5820 mg
Method: Borracha

TGA

File: C:\Aileen\Padrão CaCO₃ 13-04-05.001
Operator: Gislaine
Run Date: 2005-08-18 13:31
Instrument: TGA Q500 V6.2 Build 187

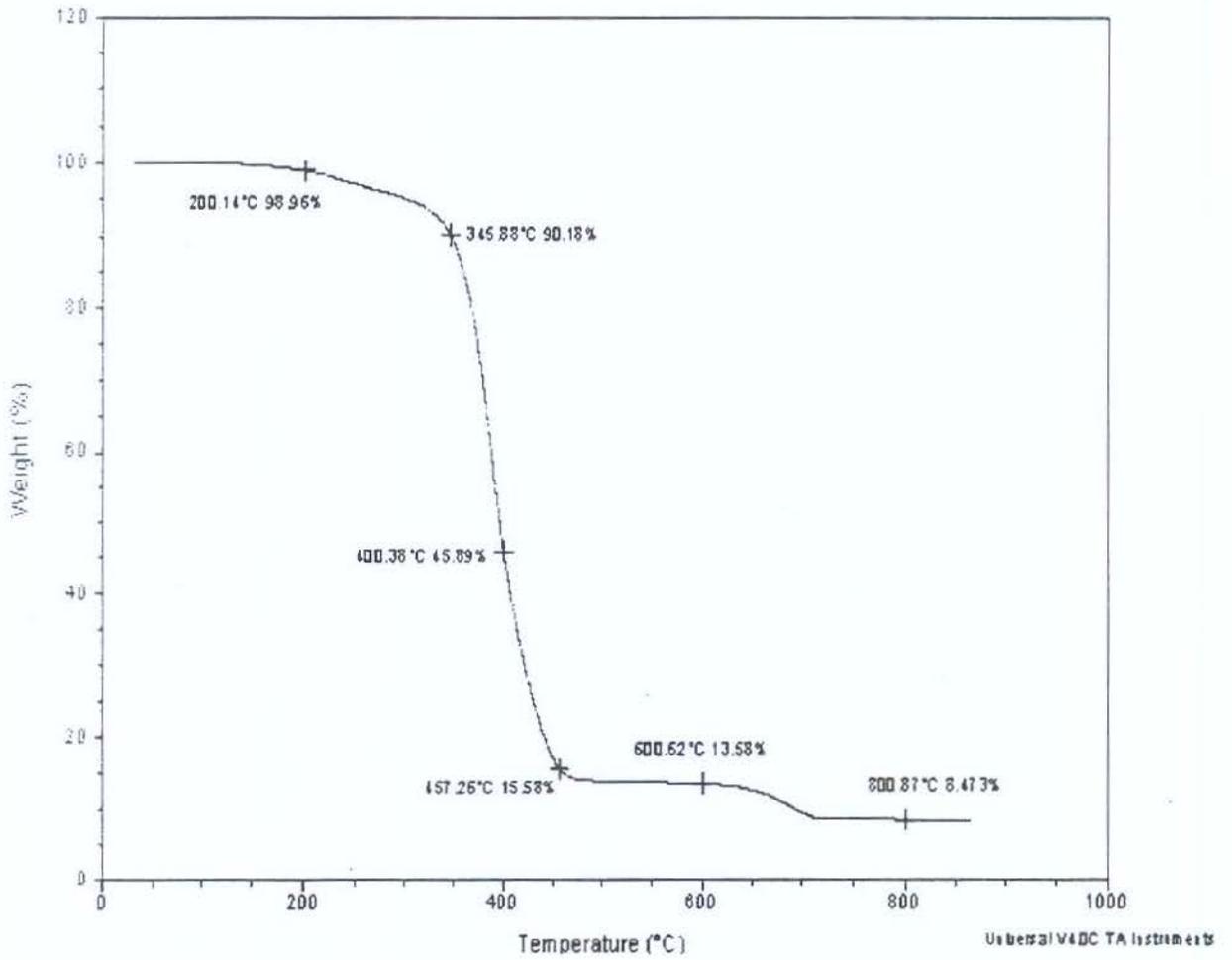


Figura 59: Curva termogravimétrica dos adesivo referência (CaCO₃)

Sample: Nano 20 A 3phr 04-04-05
Size: 9.6320 mg
Method: Borracha

TGA

File: C:\...Aileen\Nano 20 A 3phr 04-04-05.001
Operator: Gislaine
Run Date: 2005-08-24 08:54
Instrument: TGA Q500 V6.2 Build 187

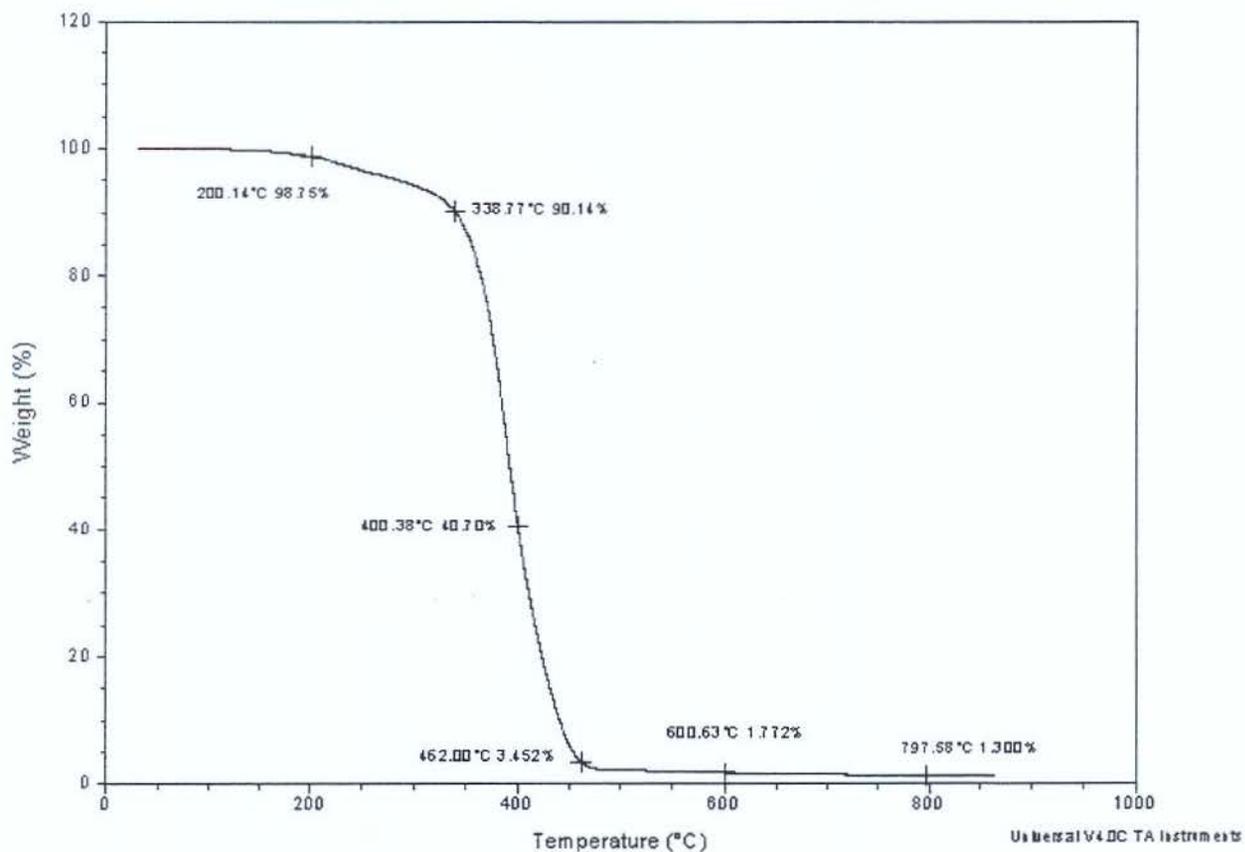


Figura 60: Curva termogravimétrica dos adesivo com 3 phr da argila Cloisite 20A

Sample: Nano 20 A 6phr 03-04-05
Size: 9.5410 mg
Method: Borracha

TGA

File: C:\Aileen\Nano 20 A 6phr 03-04-05.001
Operator: Gislaire
Run Date: 2005-08-18 15:31
Instrument: TGA Q500 V6.2 Build 187

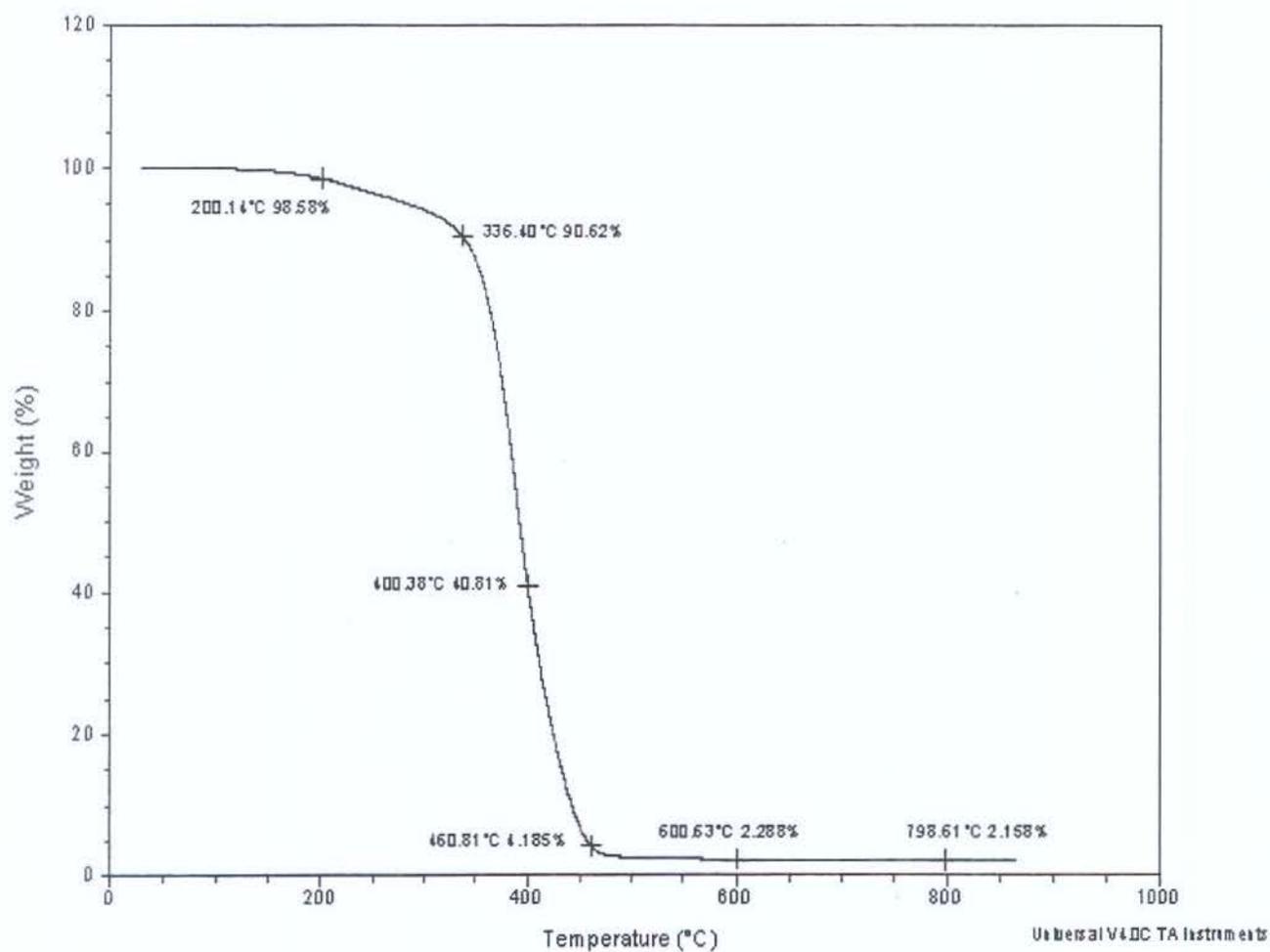


Figura 61: Curva termogravimétrica dos adesivo com 6 phr da argila Cloisite 20A

Sample: Nano 25 A 3phr 12-04-05
Size: 9.4810 mg
Method: Borracha

TGA

File: C:\Aileen\Nano 25A 3phr 12-04-05.001
Operator: Gislaiane
Run Date: 2005-08-22 13:41
Instrument: TGA Q500 V6.2 Build 187

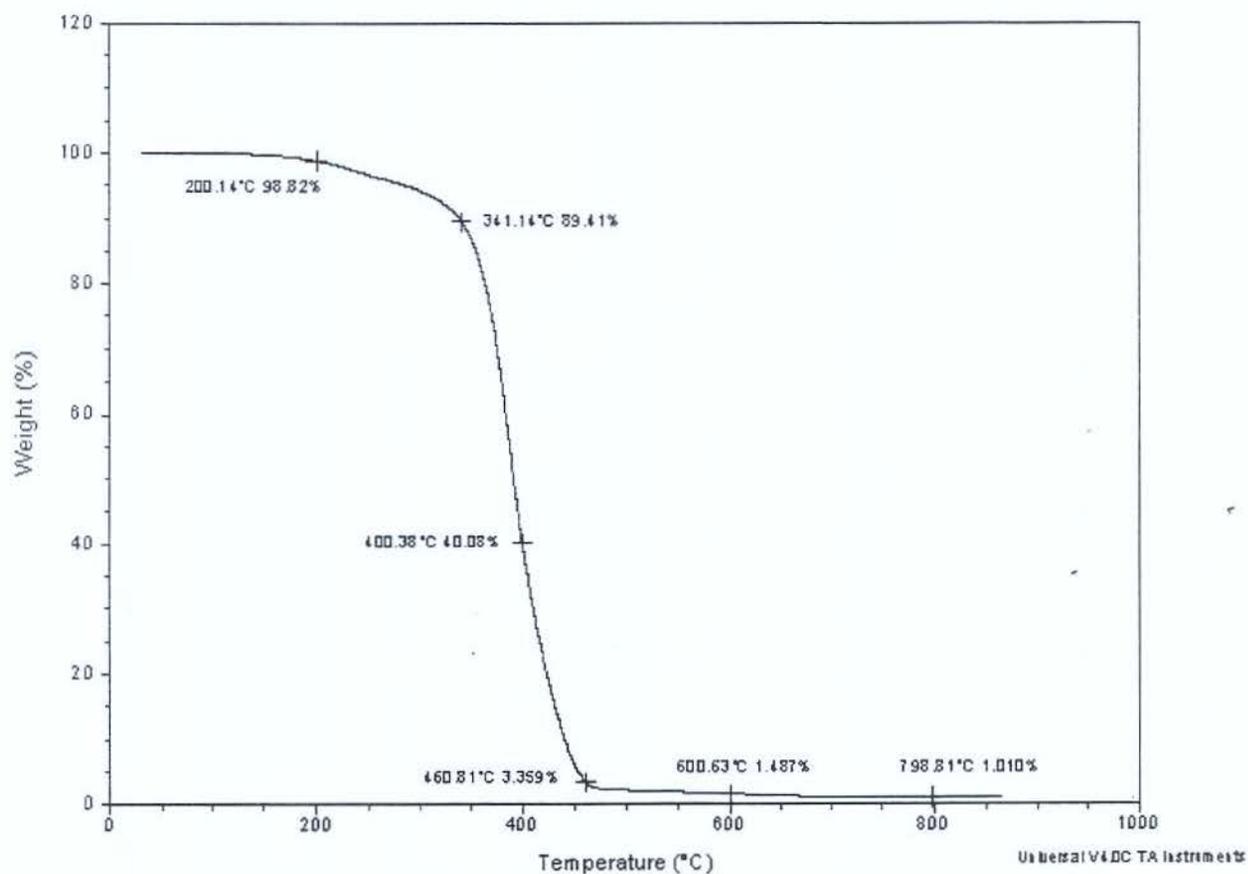


Figura 62: Curva termogravimétrica dos adesivo com 3 phr da argila Cloisite 25A

Sample: Nano 25 A 6phr 12-04-05
Size: 9.5210 mg
Method: Borracha

TGA

File: C:\...Aileen\Nano 25 A 6phr 12-04-05.001
Operator: Gislaine
Run Date: 2005-08-23 13:20
Instrument: TGA Q500 V6.2 Build 187

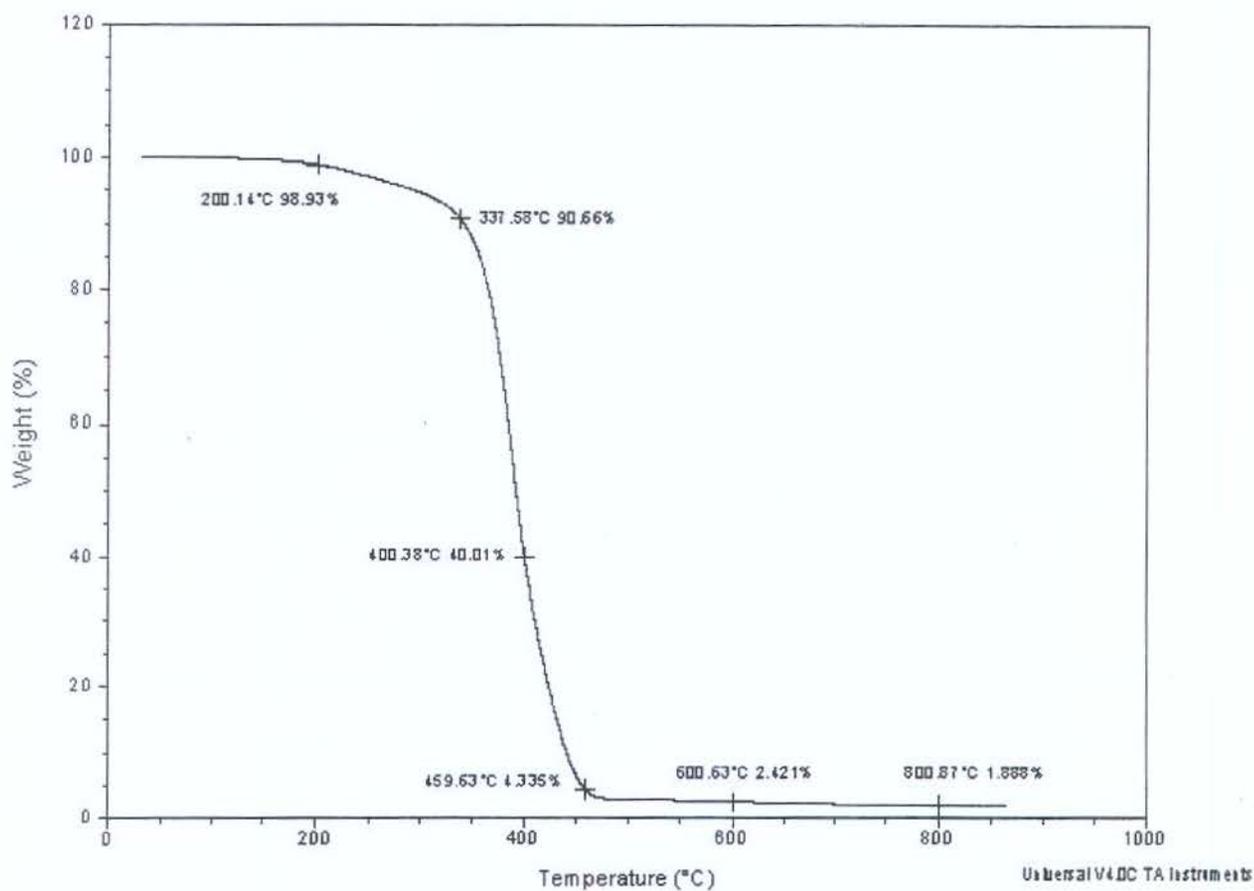


Figura 63: Curva termogravimétrica dos adesivo com 6 phr da argila Cloisite 25A

5.9 Ensaios Termo Dinâmico Mecânico (DMTA)

Através dos gráficos de DMTA, observa-se que o comportamento do adesivo difere em relação aos tipos de nanoargila utilizada. No caso da nanoargila do tipo Cloisite® 20A, observa-se um comportamento variável para $\tan \delta$. Analisando-se os pontos de inflexão, observa-se que os adesivos apresentam as características de temperatura de transição vítrea conforme a Tabela XXV e Figura 64 a Figura 68:

Tabela XXV: Tgs dos adesivos por análise de DMTA, inferidas pelas medidas de $\tan \delta$

	Padrão (referência)	3 20A	6 20A	3 25A	6 25A
Tg (°C)	-4 a 4	-2 a 3	-5 a 2	-2 a 6	-33 a -22
		-52 a -46	-52 a -46		

Desse modo, pode-se verificar que o uso de nanoargilas muda a Tg dos adesivos em estudo, em que a adição de maior quantidade de nanoargila Cloisite® 25A diminui a Tg.

No caso do adesivo com a nanoargila Cloisite® 20A, onde se verificam duas regiões de transição térmica, pode-se considerar que na estrutura do Cloisite 20A, existem dois sebos hidrogenados (*hydrogenated tallow*) na argila, o que significa $\approx 65\%$ de C18, $\approx 30\%$ de C16 e $\approx 5\%$ de C14. Isto é, tem as cadeias poliméricas de maior comprimento que no caso do Cloisite® 25A, provavelmente pode ser a causa da presença de duas temperaturas de transição, ou seja, a estrutura basal do sistema adesivo teve alterações

Outro aspecto importante a ressaltar é que no caso do adesivo 6 25A, encontrou-se pontos de inflexão ($\tan \delta$) muito distintos dos demais adesivos. Embora a Tg da borracha natural seja em torno de -70°C , o sistema adesivo tem o composto base dos demais adesivos. Estes ensaios foram realizados somente uma vez para cada adesivo, o que pode indicar que neste caso houve algum ruído no sistema de medição (ver Figura 65 e Figura 67). É aconselhável que se repita mais uma vez este ensaio, preparando-se novas amostras. Ensaios na borracha natural também são aconselháveis, porém no método de teste utilizado

(cisalhamento - face adesiva com face adesiva), este procedimento não é possível, uma vez que a borracha natural não apresenta propriedades adesivas sem aditivos.

Verificando-se os termogramas também é possível que existam duas Tgs nos sistemas adesivos, que estão associadas com a variação das Tgs da borracha natural e da resina tatificante produzidas pelas argilas modificadas. Porém não sendo fácil identificar os dois picos de $\tan \delta$ na formulação com o tipo Cloisite 25A. Os módulos de E' também sofreram uma variação (em torno de 5 a 10 vezes) quando se aumenta o teor de argila, o que indica que ele alterou o módulo do sistema para mais rígido.

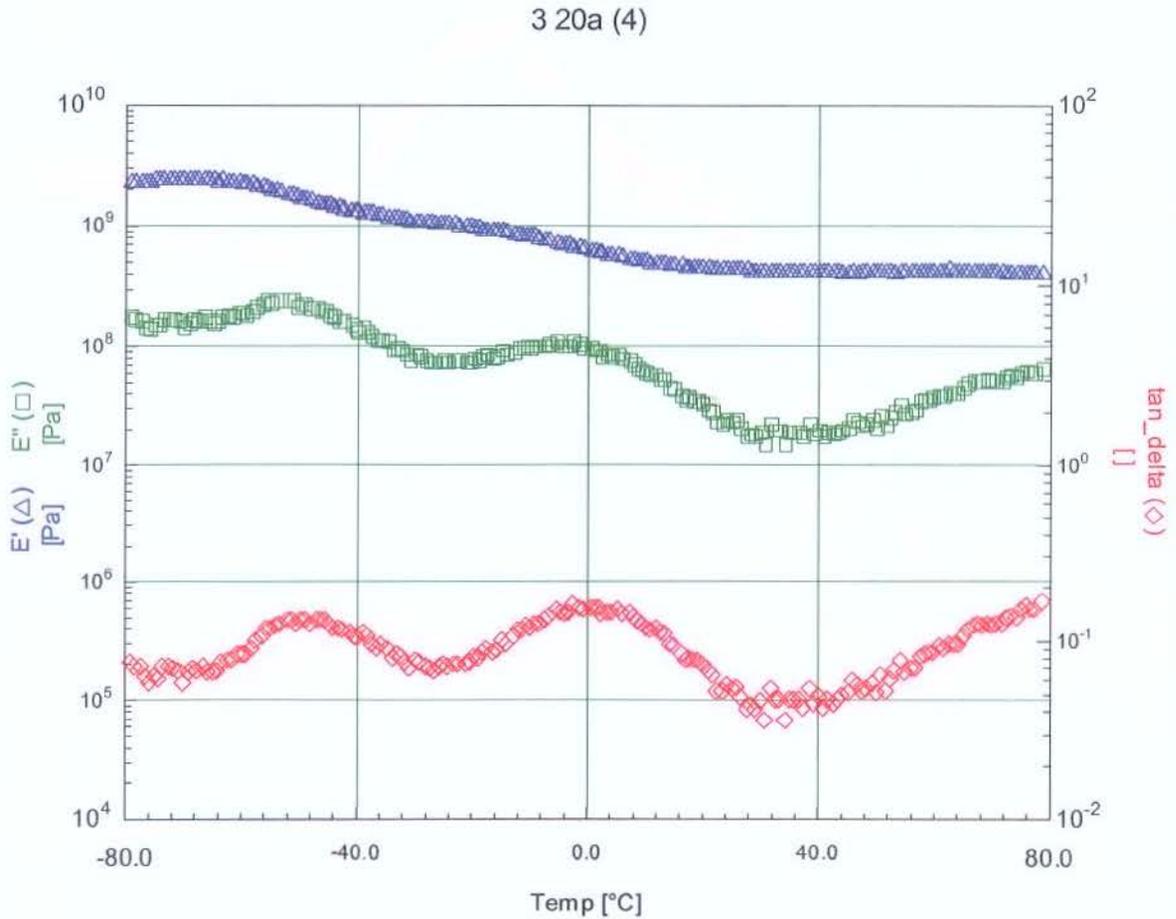


Figura 64: Curvas de DMTA do adesivo 3 20A entre -80°C e 80°C .

nano325a (2)

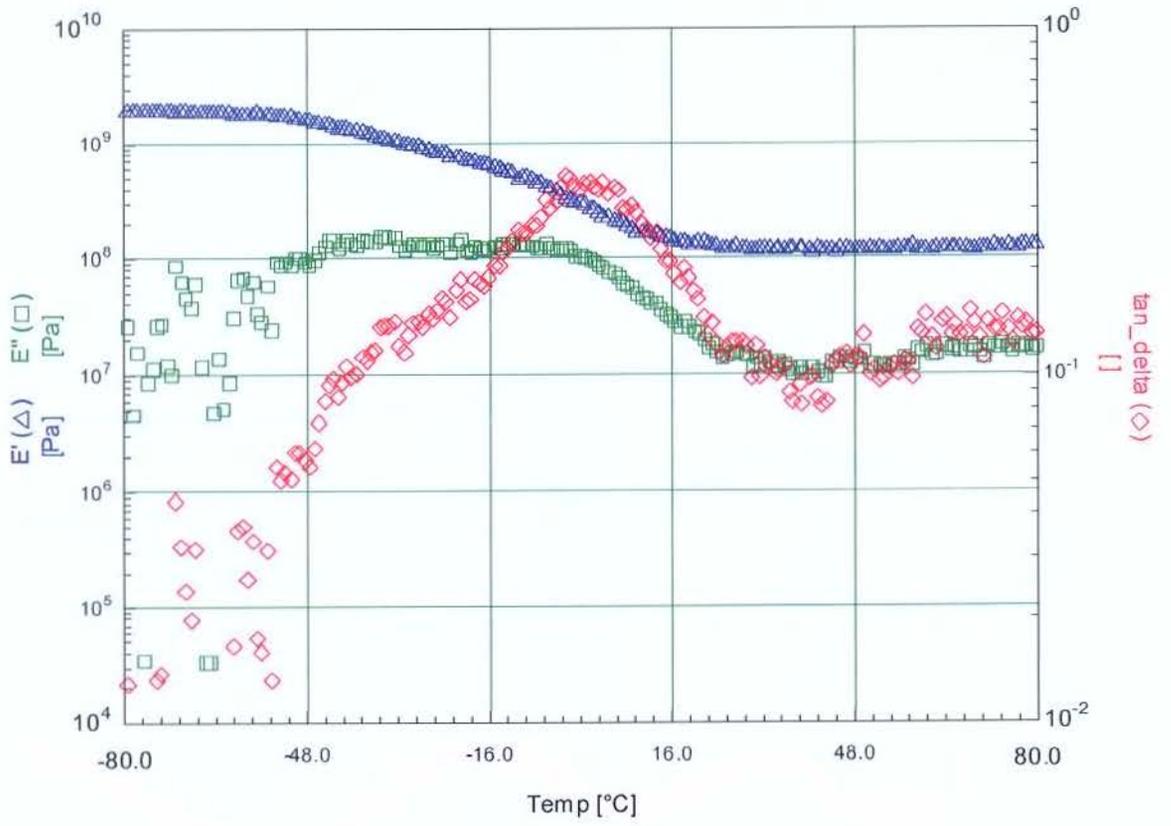


Figura 65: Curvas de DMTA do adesivo 3 25A entre -80⁰C e 80⁰C.

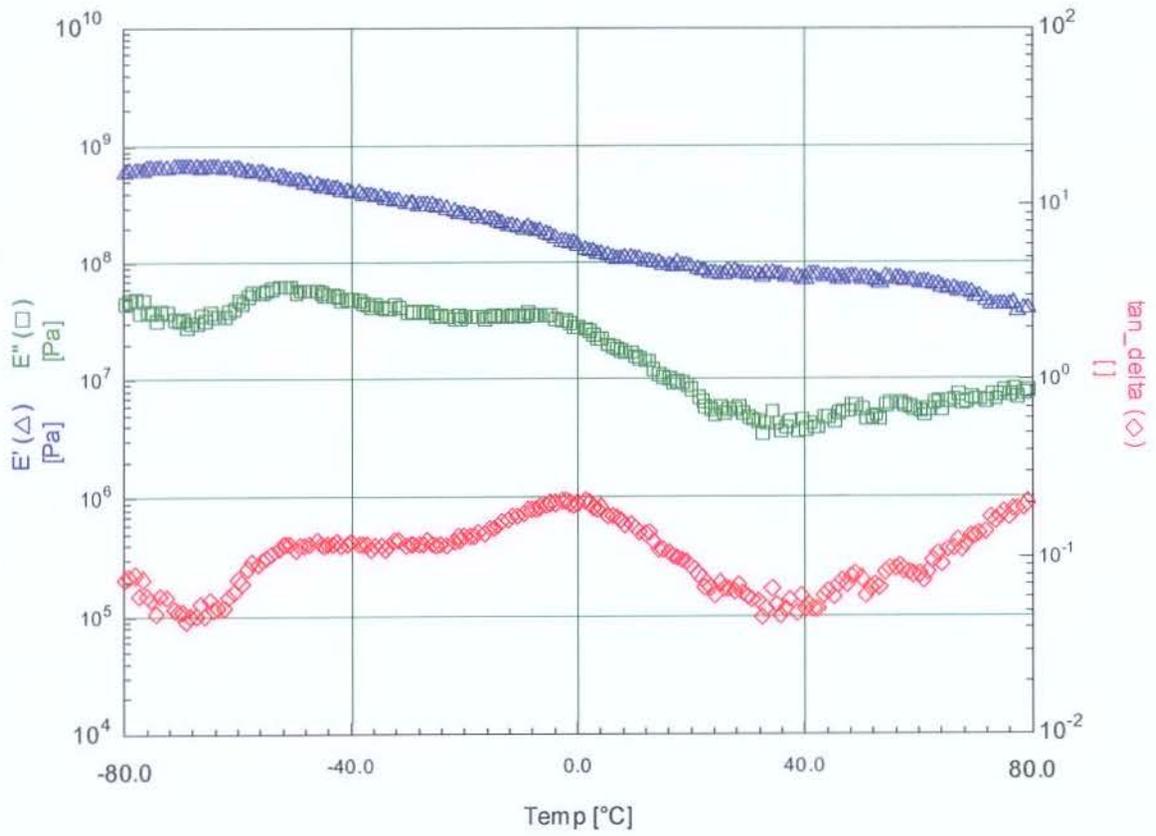


Figura 66: Curvas de DMTA do adesivo 6 20A entre -80°C e 80°C .

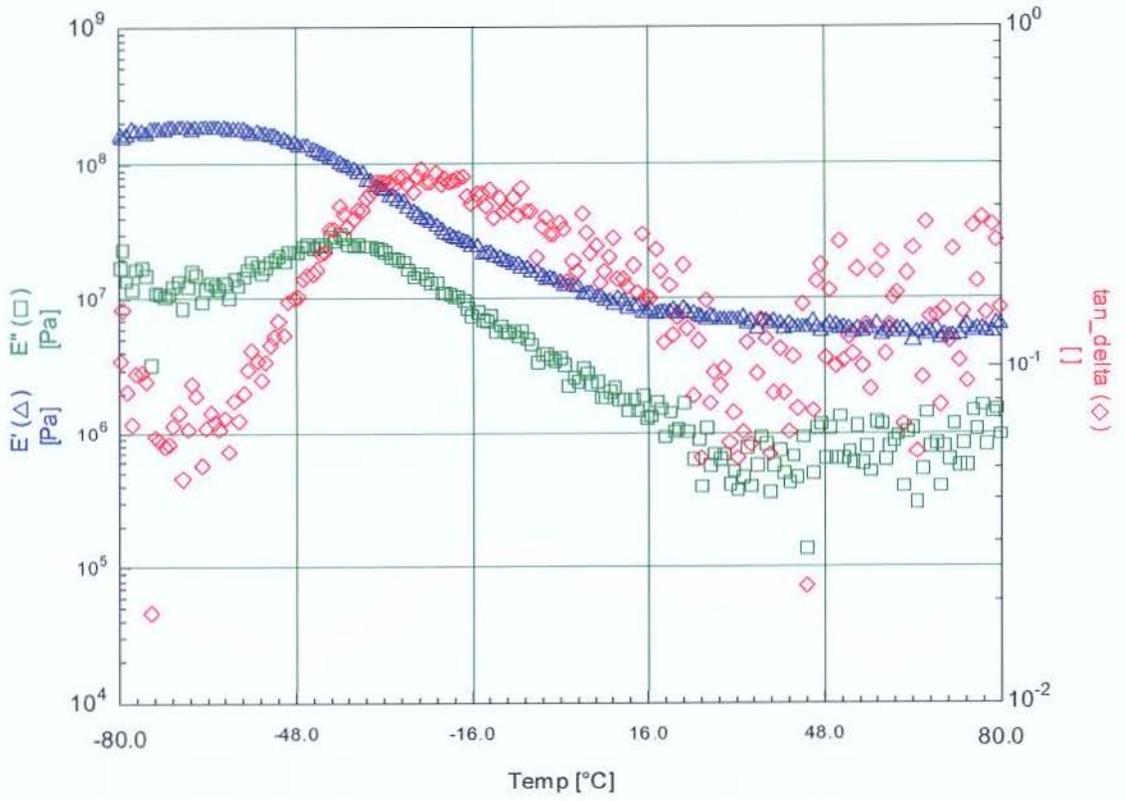


Figura 67: Curvas de DMTA do adesivo 6 25A entre -80°C e 80°C .

padrão CaCO3

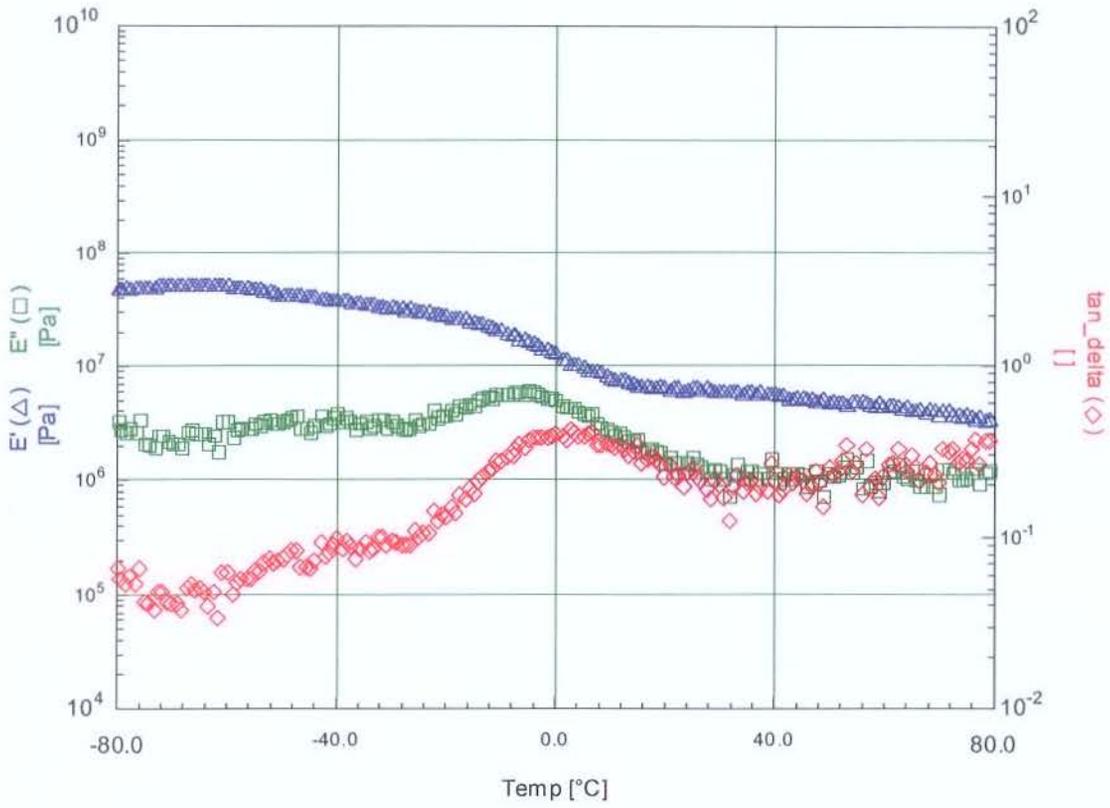


Figura 68: Curvas de DMTA do adesivo referencia (CaCO3) entre -80°C e 80°C .

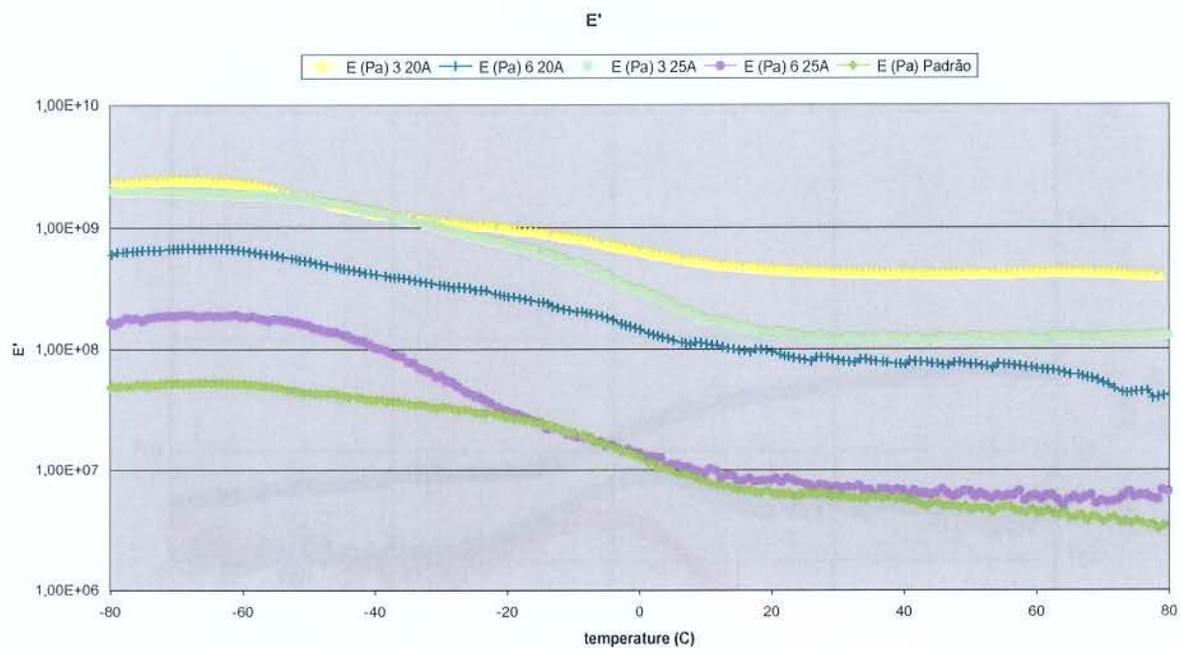


Figura 69: Módulo de armazenamento em $f(T)$ - E' dos adesivos entre -80°C e 80°C .

5.10 Difração de Raios-X (XRD)

Análises de difração de Raios-X foram feitas com nanoargila e com os compostos adesivos que a utilizaram. Na Figura 70 e Figura 71, pode-se verificar a difração das argilas Cloisite 20A e 25A, respectivamente. Da Figura 72 a Figura 75, verifica-se a difração dos 5 compostos adesivos. No caso dos adesivos utilizando as nanoargilas Cloisite® 20A e 25A, observou-se que a nanoargila apresentava 2 picos de difração. No caso dos adesivos com argilas Cloisite, não se observou nenhum pico significativo, o que pode ser explicado por dois fatores em princípio: material esfoliado ou a quantidade é muito pequena (diluição) para detecção, isto é, a nanoargila está muito diluída.

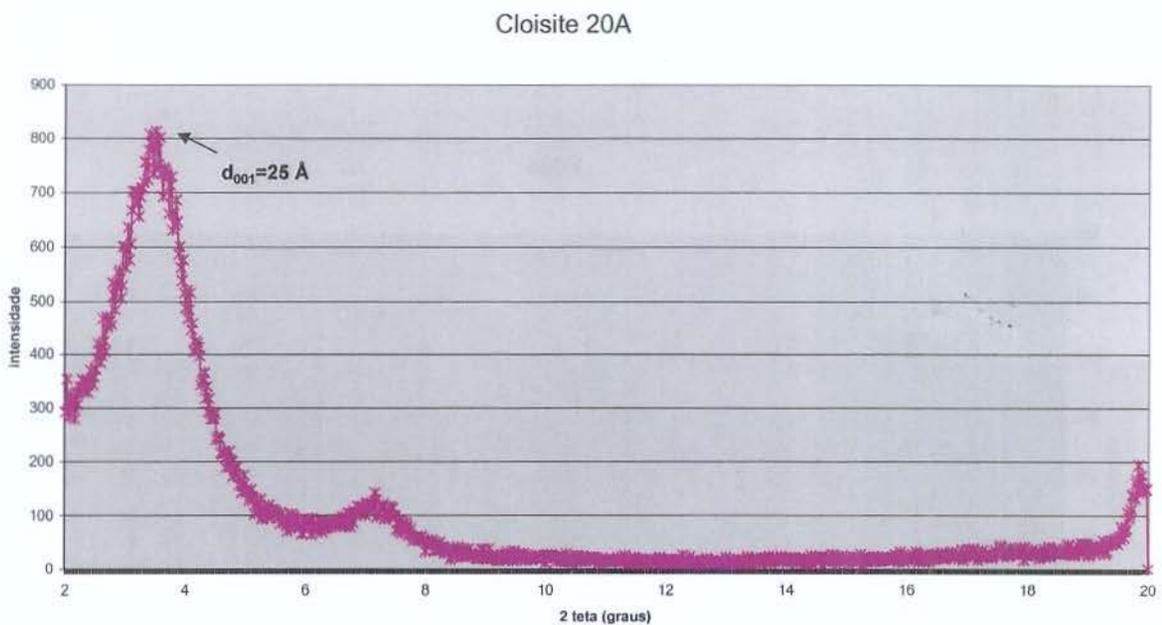


Figura 70: Difratoograma da argila Cloisite 20A.

Cloisite 25A

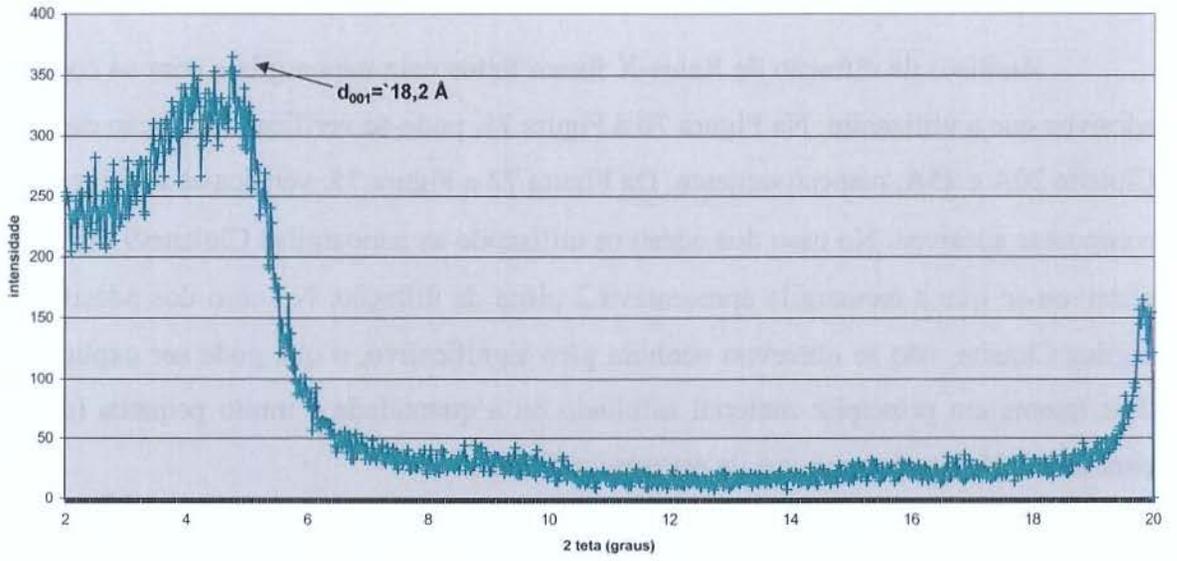


Figura 71: Difratoograma da argila Cloisite 25A

3 20A

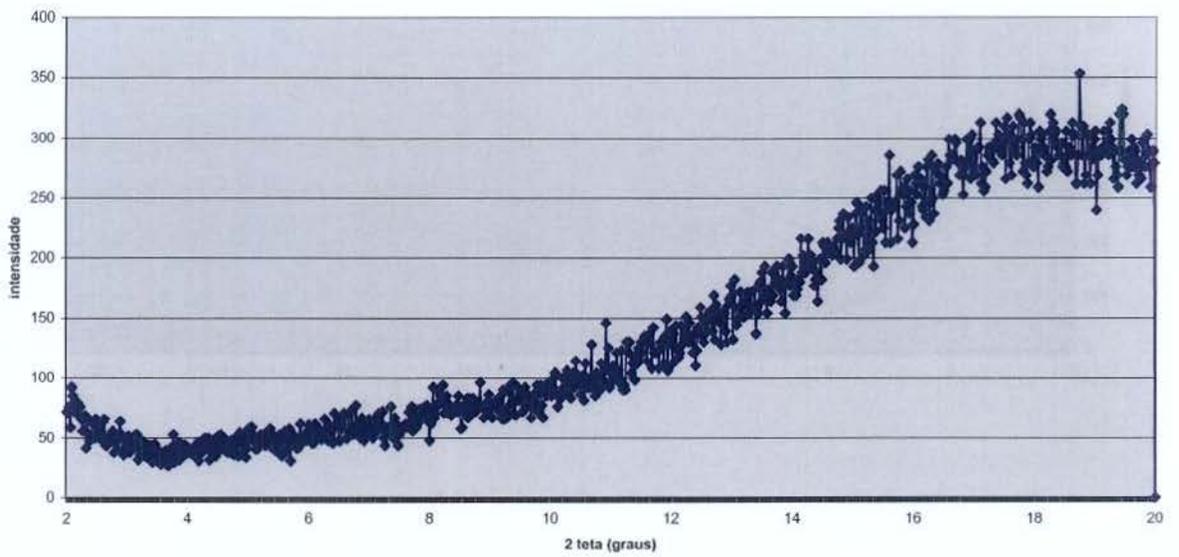


Figura 72: Difratoograma do adesivo 3 20A

6 20A

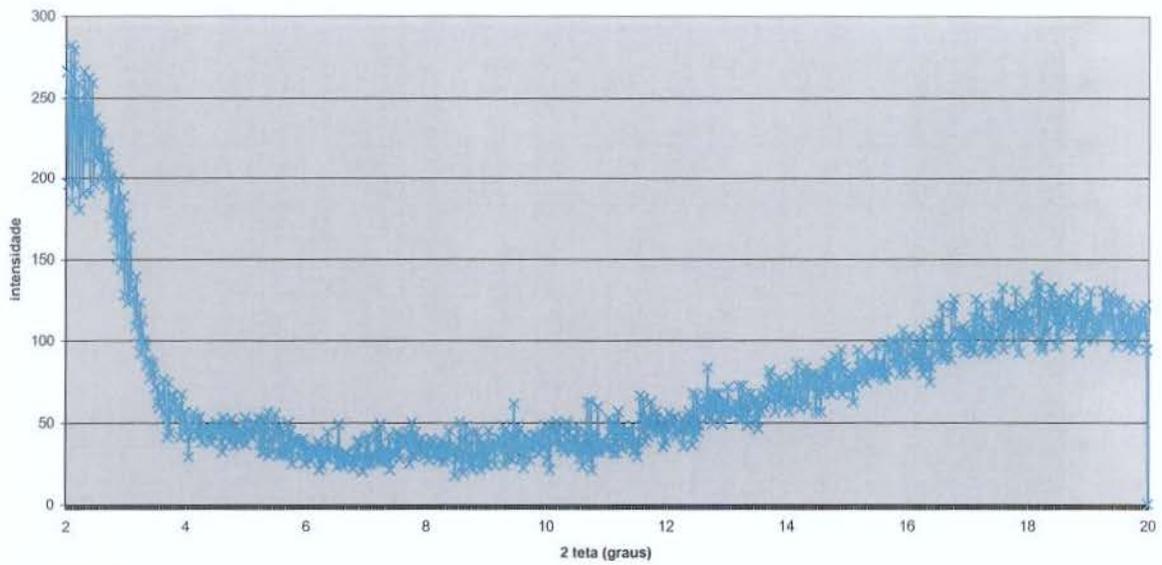


Figura 73: Difratograma do adesivo 6 20A

3 25A

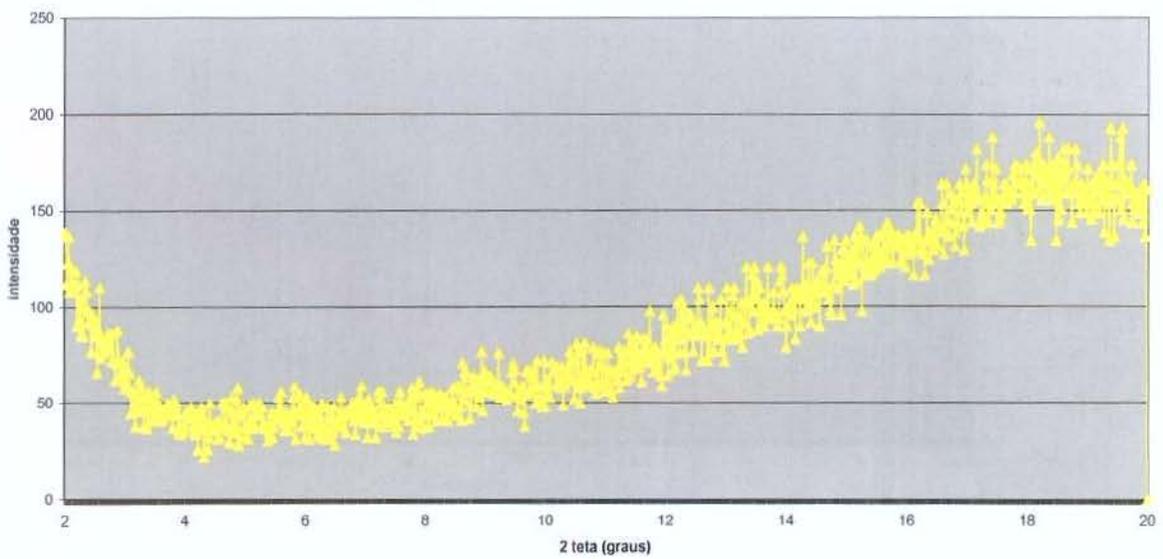


Figura 74: Difratograma do adesivo 3 25A

6 25A

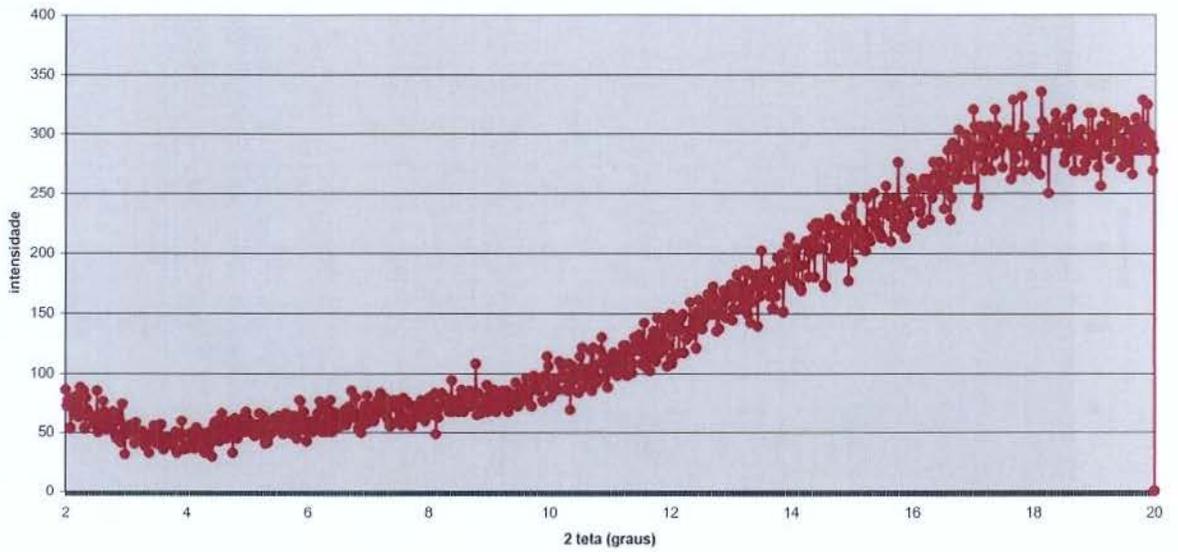


Figura 75: Difratoograma do adesivo 6 25A

Referencia (CaCO₃)

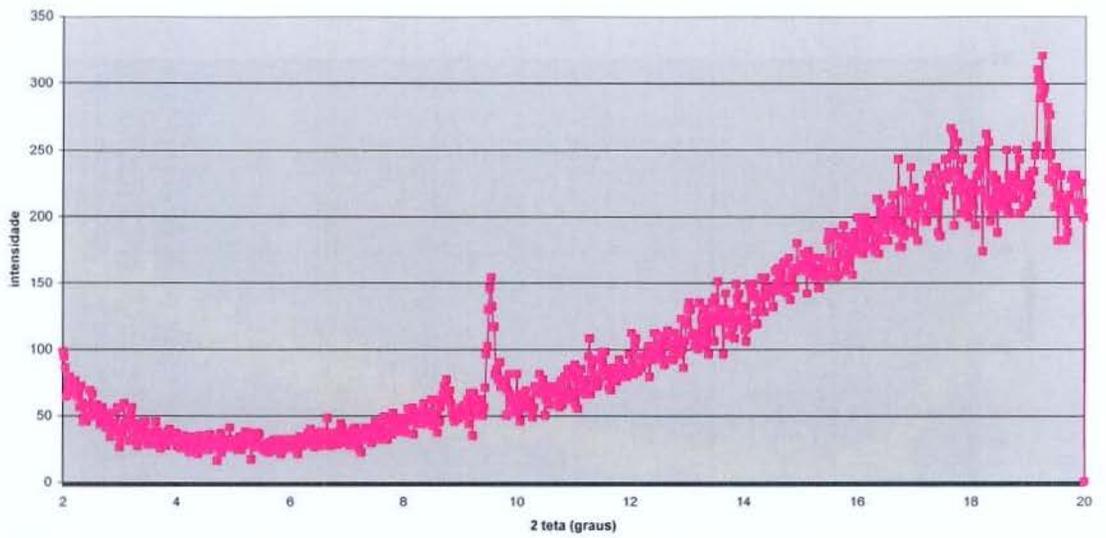


Figura 76: Difratoograma do adesivo referência (CaCO₃)

Na Tabela XXVI é possível se verificar d_{001} teórico das argilas cloisite, bem como os valores obtidos.

Tabela XXVI: Comparativo entre o d_{001} teórico *versus* obtido para as argilas Cloisite 20A e 25A

d_{001}	Cloisite 20A	Cloisite 25A
Dados de fornecedor	24,5 Å	19,2Å
Dados obtidos	25,0Å	18,2Å

5.11 Análises por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As análises por microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram realizadas com amostras obtidas em 3 condições distintas:

- Nas argilas modificadas puras;
- No adesivo com 6 phr de Cloisite ® 25A (6 25A), com a amostra fraturada e vista na horizontal.
- O resíduo dos adesivos com 6 phr após 2 horas a 600°C (pirólise);

No caso das argilas Cloisite ® 20A e 25A, verifica-se que as argilas apresentam formas tipo “aglomeradas”, em que seu tamanho esta na escala micrométrica (Figura 77).

Quanto ao adesivo tal como foi preparado e submetido à fratura, pode-se verificar que, na secção transversal analisada, havia a presença de formas lamelares, vistas somente em uma região. (Figura 80)

Obtendo resoluções de até 0,5 μm , pode-se presumir a presença de algumas lamelas, porém análises via TEM deveriam ser feitos para confirmação. Deste modo, este ensaio não foi realizado para as demais amostras. Simultaneamente a estes ensaios, foram realizados ensaios de definição elementar por análise de dispersão de energia, EDS, apresentados na próxima seção.

Quando se realiza a pirólise do resíduo do adesivo, pode-se verificar que existe uma forma semelhante tanto para o adesivo com 6 phr de Cloisite ® 20A (6 20A) quanto para o 6 25A, porém, observa-se um comportamento não “ordenado”. Isso pode ser devido ao procedimento de preparação desta amostra, onde nenhum cuidado foi tomado em relação à retirada da amostra (através de “raspagem”do cadinho), ou também porque o sistema utilizado não obteve este comportamento de orientação de lamelas (Figura 81 e Figura 82).

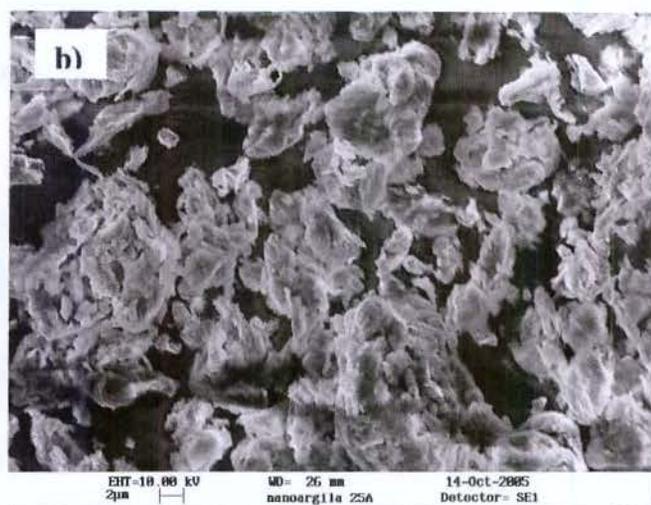
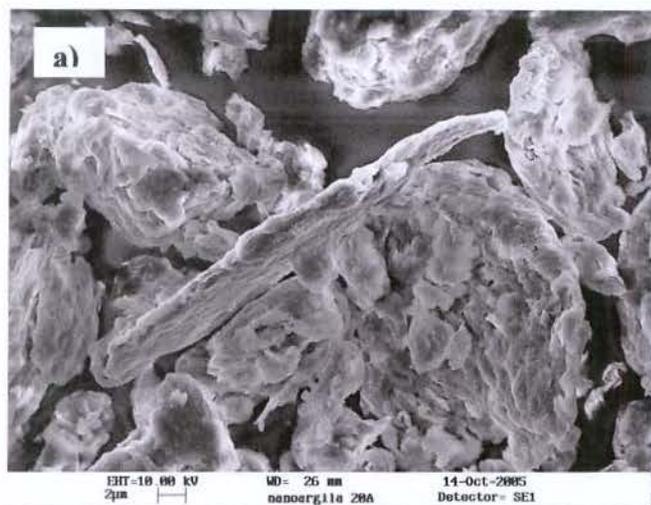


Figura 77: Micrografias (SEM) das nanoargilas

- a) 20A pura
- b) 25A puras

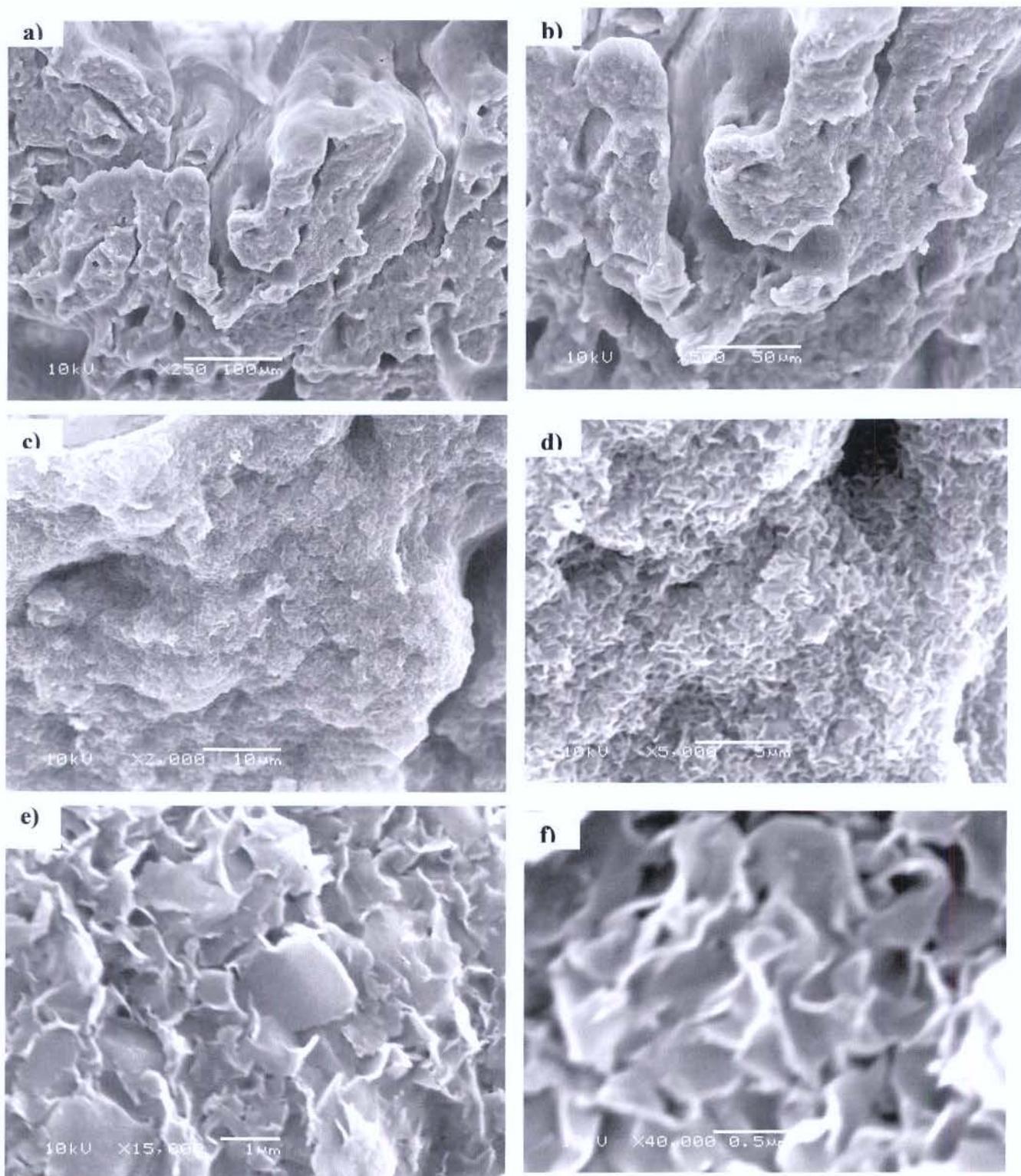


Figura 78: SEM do Resíduo do Adesivo com 6 phr de Cloisite ® (6 20A) após pirólise

a) escala de 100 μm; b) escala de 50 μm; c) escala de 10 μm; d) escala de 5 μm; e) escala de 1 μm; f) escala de 0,5 μm

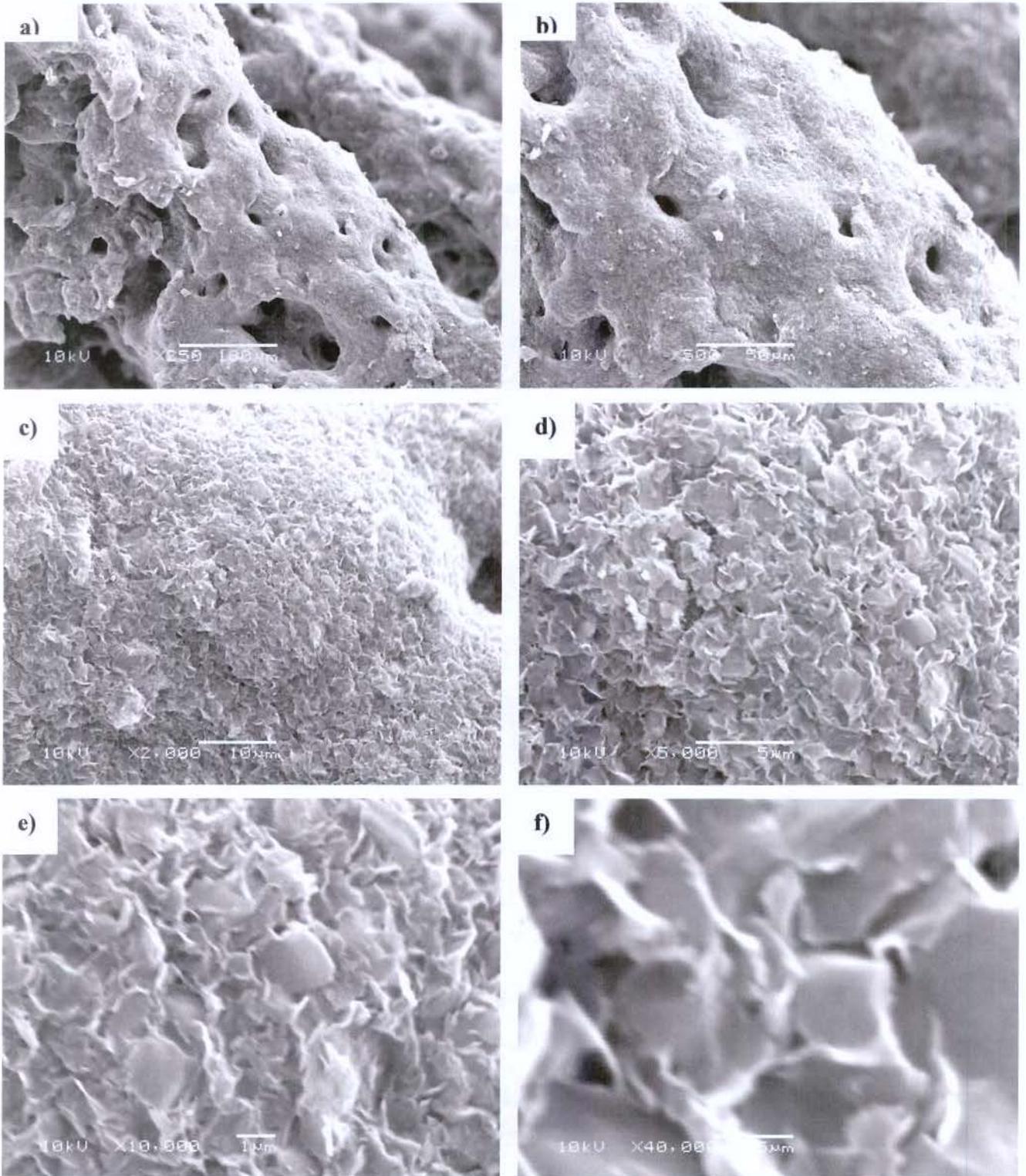


Figura 79: SEM do Resíduo do Adesivo com 6 phr de Cloisite ® (6 25A) após pirólise

a) escala de 100 μm; b) escala de 50 μm; c) escala de 10 μm; d) escala de 5 μm; e) escala de 1 μm; f) escala de 0,5 μm

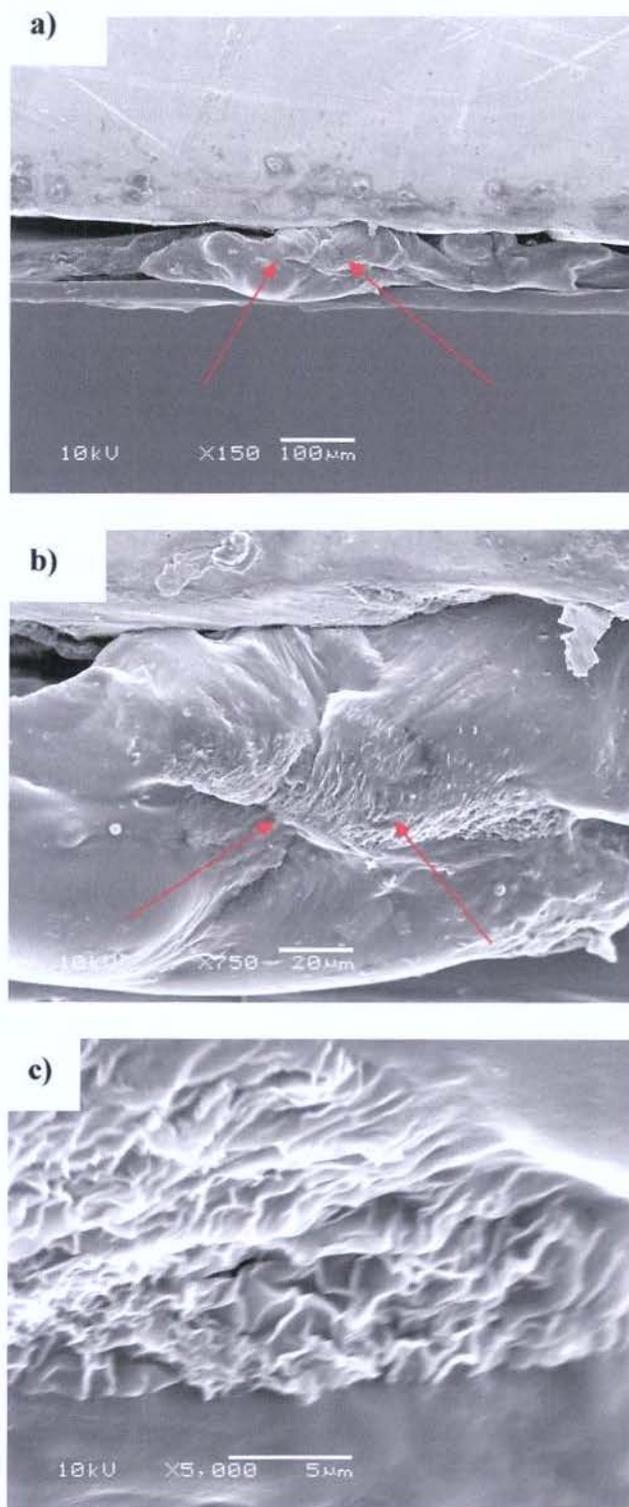


Figura 80: SEM do composto Adesivo 6 25A (amostra fraturada)
a) escala de 100 µm; b) escala de 20 µm; c) escala de 5 µm

5.12 Análise Elementar dos compostos (EDS)

As amostras de adesivo submetidas a uma pirólise foram caracterizadas via análise elementar dos compostos (Figura 81 e Figura 82), com o objetivo de se observar a presença dos compostos característicos das argilas, através de silício e alumínio, e a quantidade que elas se encontravam no sistema. O processo de pirólise foi realizado utilizando-se cadinho de porcelana, em estufa com a temperatura de 600°C.

Na análise destes materiais, observou-se, em relação ao Silício e Alumínio, que, no caso da amostra 6 25A, havia uma concentração atômica de 15,55% de Si para 6,16% de Al (razão de 2,52 Si para Al) e de 24% de Si para 9,13% de Al (razão de 2,52Si para Al) de concentração no composto (Tabela XXVII). No caso da amostra 6 20A, a análise indicou que esta relação entre silício e alumínio é de 1,93 em concentração do composto (25,7% de Si e 13,32% de Al) e 1,85 em concentração atômica (17,34% de Si e 9,35% de Al), conforme Tabela XXVIII. Considerando-se a estrutura discutida na Tabela VII, a quantidade máxima de concentração atômica seria de 2,96 átomos de silício para 1 átomo de alumínio, e a quantidade mínima seria de 2,29 átomos. Como se obteve uma proporção inferior para estes dois materiais, pode haver indícios de contaminação de alumínio seja no sistema adesivo ou no sistema do porta-amostra (de alumínio) ou que a estrutura proposta não seria representativa.

Neste tipo de análise, normalmente o C e o O não apresentam boa resposta quantitativa devido aos valores baixos de energia, assim não são considerados para esta análise.

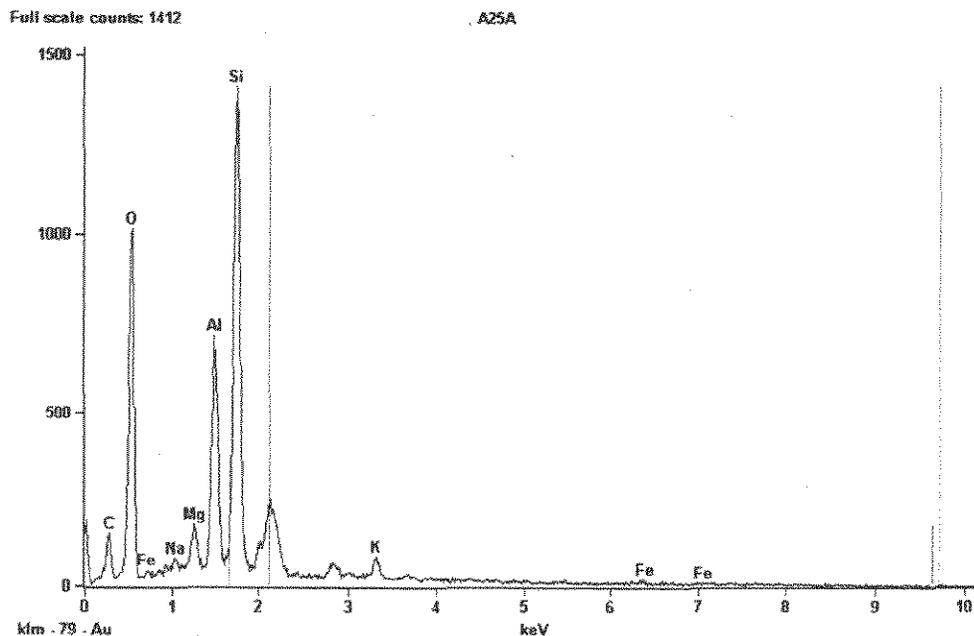


Figura 81: Análise elementar do adesivo 6 25A, após sofrer pirólise

Tabela XXVII: Análise quantitativa para adesivo 6 25A

Elemento	Contagens	Conc. peso %	Conc. atômica %	Conc. Composto %
C	554	16.91	25.62	16.91
O	6441	43.32	49.27	43.32
Na	166	0.46	0.36	0.46
Mg	886	1.42	1.07	1.42
Al	5369	9.13	6.16	9.13
Si	13380	24.00	15.55	24.00
K	724	2.99	1.39	2.99
Fé	57	1.76	0.57	1.76
Total		100.00	100.00	100.00

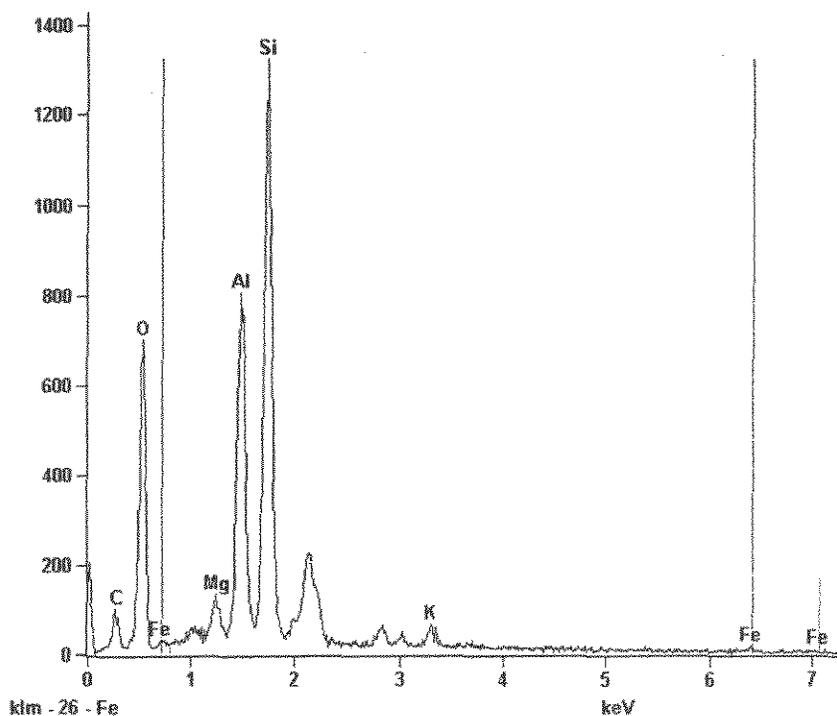


Figura 82: Análise elementar do adesivo 6 20A, após sofrer pirólise

Tabela XXVIII: Análise quantitativa para adesivo 6 20A

Elemento	Contagens	Conc. peso %	Conc. Atômica %	Conc. Composto %
C	390	15.72	24.80	15.72
O	4655	38.05	45.07	38.05
Mg	714	1.36	1.06	1.36
Al	6597	13.32	9.35	13.32
Si	11796	25.70	17.34	25.70
K	548	2.72	1.32	2.72
Fe	85	3.13	1.06	3.13
Total		100.00	100.00	100.00

No caso do composto adesivo, sem pirólise, como a concentração de argila é muito pequena já no sistema estudado, pode-se verificar que mesmo assim, a quantidade de átomos de silício para alumínio foi de 0,93 átomos de silício para alumínio (0,55% de Si e 0,59% de Al) e 0,98% em concentração do composto (1,27% de Si e 1,30% de Al), o que indica que o sistema sofre influência com a pirólise ou as variáveis descritas anteriormente (Figura 83 e Tabela XXIX). Neste caso, foi realizado ensaio somente no adesivo 25A, devido a restrições no uso do equipamento e preparação das amostras.

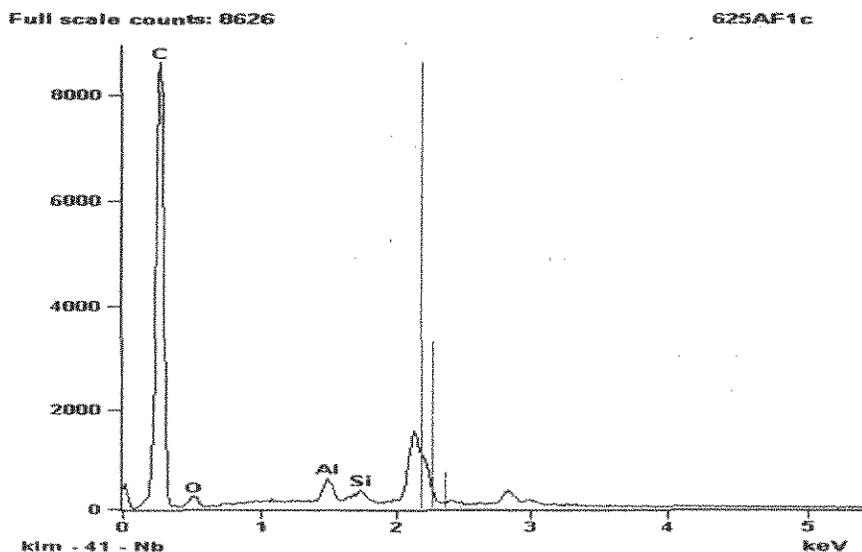


Figura 83: Análise elementar do adesivo 6 25A, sem pirólise

Tabela XXIX: Análise quantitativa para adesivo 6 25A (sem pirólise)

Elemento	Contagens	Conc. peso %	Conc. Atômica %	Conc. Composto %
C	56641	96.56	98.19	96.56
O	335	0.88	0.67	0.88
Al	4066	1.30	0.59	1.30
Si	3862	1.27	0.55	1.27
Total		100.00	100.00	100.00

5.12. Discussão Geral

As propriedades adesivas finais dependem da aplicação que o adesivo será submetido. Geralmente, os requisitos de elevada adesão são requeridos, mas o cliente final geralmente caracteriza um adesivo ou fita pelas suas propriedades de tack. As propriedades coesivas também são importantes, pois o adesivo deve tentar apresentar o máximo de equilíbrio entre as propriedades de tack, coesão e adesão. Neste caso, considerando os 8 adesivos produzidos, tem-se que o adesivo utilizando a argila modificada 20 A (indicada para polímeros com maior hidrofobicidade) apresentou melhor balanceamento entre as propriedades.

No caso do ensaio de **Adesão ao Aço** (“peel test”), ocorre um incremento no valor de adesão dos adesivos 20A quando se eleva a quantidade de argila modificada, fato que é antagônico com nos adesivos 25A. Ainda que, estes fatores individuais não sejam estatisticamente significativos, este antagonismo influi na **interação** “tipo + quantidade” tornando-a significativa para a adesão do adesivo ao aço. Os resultados dos ensaios de DMTA, também discutidos abaixo, indicam que o módulo de elasticidade dos adesivos com argila 20A são maiores. Considerando o tratamento matemático de Kaelble (Equação 10) para adesão de fitas flexíveis, o aumento da tensão de descolamento é proporcional ao módulo do adesivo. Assim, de acordo com este tratamento, uma melhoria na força de ligação do adesivo é obtida reduzindo o módulo do adesivo, ou seja, aumentando a sua flexibilidade. Isto pode explicar os resultados antagônicos dos ensaios de adesão (“peel test”) com os diferentes tipos de argilas usadas.

Na propriedade de coesão, **“Bond”**, o comportamento foi semelhante ao de adesão ao aço, onde o adesivo com argila tipo 20A apresentou valores mais elevados de coesão com maior quantidade dessa argila. Quanto ao adesivo com argila 25A não há praticamente variação do “bond”. Estatisticamente, a **interação** “tipo+ quantidade” e a **quantidade** de nanoargila foram significativas.

Na propriedade de **“tack”**, o adesivo com argila tipo 25A apresentou valores mais elevados de tack, o que geralmente é onde o usuário final classifica a qualidade do adesivo. Nesta propriedade, o incremento da argila tipo 20A no adesivo diminui sua propriedade de tack (adesivo menos flexível, conforme análises DMTA), enquanto que o incremento do

tipo 25A não altera o tack desse adesivo. Neste caso, as duas variáveis, **tipo e quantidade**, bem como a **interação** destas, foi estatisticamente significativa.

No caso de **resistência à propagação de chama**, foi possível se verificar que o uso de argilas modificadas apresenta vantagens no seu uso para esta finalidade. Embora todas as amostras se comportaram como autoextinguível, o uso de argilas modificadas do tipo 20A apresentou um tempo para extinção muito baixo, com os menores valores obtidos (lembrando que a variação foi de apenas 0,1 seg, sendo um erro inerente da medição) e a extensão de queima semelhante ao do tipo 25A. Ambos adesivos com nanoargilas apresentaram menores extensões de queima do que o adesivo de controle e do filme de PVC plastificado, sem adesivo, substrato usado neste ensaio.

Esta propriedade pode apresentar oportunidades no mercado adesivo atual, uma vez que a tendência é para ter materiais resistentes à propagação de chama, pela versatilidade de usos e pela pequena quantidade usada nestes experimentos (de 1,7 a 3,2% em massa). Embora seja um material com custo elevado, esta propriedade pode permitir seu uso em materiais que já necessitam dessas características, e geralmente sua participação no custo final do adesivo não provoca um impacto significativo.

As análises **no espectro do infravermelho** apresentaram bandas típicas da argila (em torno de 1000 a 1100 cm^{-1}), corroborada por outras pesquisas, bem como permitiu confirmar a presença da argila na composição dos adesivos, indicando que, mesmo em pequena concentração, é possível usar essa técnica para identificação.

As **análises termogravimétricas** não mostraram diferença significativa entre os adesivos com argila modificada, mas diferenças com o adesivo controle. Neste caso, como a participação em massa dos adesivos difere, não é possível verificar melhorias nos adesivos com nanocompósitos entre si na estabilidade térmica.

Os ensaios de tração da junta adesiva via **DMTA** apresentaram uma variação na temperatura de transição vítrea dos adesivos, principalmente no do tipo 25A com 6 phr, uma vez que a Tg deste apresentou-se em uma faixa de temperatura menor em 30°C, o que pode ser um indicativo para que este adesivo seja aplicado em condições onde a resistência à baixa temperatura seja requerida. A presença de 2 regiões de Tg para os adesivos do tipo 20A pode ser devido à presença de 2 sebos hidrogenados na sua estrutura (cadeias mais longas). Porém, vale observar que durante o ensaio do adesivo com 6 phr da argila tipo 25A

foi registrado um ruído no seu termograma, entre -80°C e -50°C . É provável que com este tipo de argila modificada o composto adesivo poderia apresentar também 2 regiões de T_g , isto necessita de posteriores análises para confirmação.

Outro aspecto importante a ser destacado neste ensaio é que o módulo elástico (E') apresenta uma diferença da ordem de até 10 vezes quando comparado o comportamento entre os teores de 3 e 6 phr de argila modificada. Os adesivos com teores mais baixos de argila, 3 phr, apresentaram módulos maiores, enquanto os adesivos com argilas tipo 20 A apresentaram menor diminuição do módulo em função do aumento da temperatura, isto é, à temperatura ambiente, por exemplo, os adesivos com argila 20A são menos flexíveis do que os com argila 25A.

A difração de raios X (XRD), não apresentou nenhum pico de difração tanto no adesivo com argila tipo 20A quanto do tipo 25A, o que indica que a quantidade foi muito pequena para ser detectada ou de fato a desejada esfoliação ocorreu. Porém, ensaios de TEM devem ser realizados para verificar se a houve esfoliação ou intercalação, isto é qual a real estrutura deste nanocompósito. Neste caso, como o tipo 20A apresenta um espaçamento basal maior que o tipo 25A, $d_{001} = 25 \text{ \AA}$ e $d_{001} = 18,2 \text{ \AA}$, respectivamente, é provável que a sua esfoliação possa ser favorecida. Como a preparação e o ensaio foram realizados em substratos de poliéster, esta técnica pode ter apresentado um viés que não foi possível identificar. Novos ensaios devem ser realizados para verificar este comportamento

Nas análises de SEM (MEV) dos adesivos com argilas modificadas foi possível verificar uma tênue forma de lamelas e a presença de Silício e Alumínio, através de EDS, característica das argilas (silicatos de alumina), confirmando a presença destas nas composições adesivas.

Finalmente, como o uso de nanocompósitos para adesivos sensíveis à pressão ainda não foi vastamente explorado, por ser uma tecnologia emergente e com custos ainda elevados, o seu uso nessas formulações estudadas aqui indica que pode apresentar várias propriedades que, atualmente, são difíceis de obter e que comprometem outras propriedades necessárias.

O uso a baixa temperatura é requerido principalmente para etiquetas que são usadas em condições climáticas de baixa temperatura. A propriedade de resistência à

propagação de chama é cada vez mais freqüente na indústria automobilística e eletroeletrônica, devido a exigências cada vez mais rígidas por parte dos clientes.

Deste modo, ainda que este estudo foi realizado em adesivos à base de solventes, que apresentam certas restrições em termos de flamabilidade e toxicidade, o seu desenvolvimento nesta área pode trazer resultados promissores e benéficos, tanto para o fabricante como para o usuário final.

6. CONCLUSÕES

A análise estatística, com 90% de confiança, permitiu verificar a influência significativa do nanocompósito de borracha natural nas propriedades finais do adesivo sensível à pressão quanto a adesão (“peel”), “bond” (“shear”), “rolling ball” (“tack”), resistência à propagação de chama (tempo).

O ensaio de resistência à propagação de chama demonstrou que a extensão de queima, com o uso de nanoargila (até 3,4 % massa) no adesivo em substrato de PVC diminuiu em, no mínimo, 40% quando comparado com o filme de PVC sem nenhum adesivo ou em torno de 20% com a formulação de referência (25,3 % de CaCO_3).

As análises termogravimétricas não mostraram degradação térmica, nas temperaturas de processo, ainda que a quantidade de carga nas cinco formulações de adesivos seja diferente.

As análises de DMTA indicam que dependendo do tipo de nanoargila (diferentes ramificações dos modificadores orgânicos da argila e respectivas T_g), podem ser obtidos adesivos mais flexíveis (25A) ou não (20A), devem ainda ser necessários ensaios posteriores para verificar a presença de duas T_g s nos sistemas.

Na análise de XRD não foram observados picos de intensidade de sinal de difração de raios-X de argila modificada nos compostos adesivos – provavelmente porque a quantidade de argila não foi significativa ou haveria uma esfoliação adequada. As distâncias interplanares, medidas para as argilas, apresentaram valores próximos ao da literatura do fornecedor.

As análises de SEM não são suficientes para afirmar se ocorreu uma esfoliação efetiva da argila modificada no adesivo. Na análise de EDS do resíduo de pirólise, confirmam-se os teores de Silício e Alumínio presente no composto devido à argila.

Os bons resultados de resistência à propagação de chama podem indicar que os nanocompósitos tenham boa dispersão, talvez intercalação ou esfoliação, quando comparados com os resultados obtidos com uma quantidade bem maior de CaCO_3 .

7. TRABALHOS FUTUROS

Realizar análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para verificar a presença de estruturas, esfoliadas ou não, formadas nos adesivos.

Realizar ensaios de resistência à propagação de chama de acordo com outras normas, como UL 94.

Verificar a influência da argila modificada Cloisite 20A em quantidades mais elevadas (10 phr, por exemplo) e tomar como referência um adesivo sem nenhum aditivo (carga).

Realizar ensaios de DMTA para confirmar o comportamento obtidos nas análises deste trabalho

Realizar análises de XRD das matérias-primas dos adesivos

Realizar ensaios de retardância à chama, com outros tipos de ensaios, como UL 94 (se possível). Realizar os ensaios de flamabilidade com outros substratos, além do PVC flexível.

Verificar as propriedades adesivas de vários tipos de adesivos e compará-las aos resultados obtidos destes experimentos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] LE BARON, P. C., WANG, Z., PINNAVIA T. J., “Polymer-layered silicate nanocomposites: an Overview”. *Applied Clay Science*; v.15, p 11-29, 1999
- [2] BALJINDER, K. K., “Nanocomposites”, Faculty of Technology, Bolton Institute, Bolton – fire retardant materials, HORROCKS, A. R., PRINCE, D., 2001 Woodhead Publishing, p.204-219.
- [3] BLUMSTEIN, A.; “Etude des polymerizations em couche adsorbee I”, *Bull Chem. Soc (França)*., p. 899 -906, 1961.
- [4] WANG, Y., ZHANG, H., WU, Y., YANG, J., ZHANG, L., “Structure and properties of strain-induced crystallization rubber-clay Nanocomposites by co-coagulating the rubber latex and clay aqueous suspension”, *Applied Polymer Science*, vol. 96, p. 318-323, 2005
- [5] ARROYO, M., LÓPEZ-MANCHADO, M. A., HERRERO, B., “Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds” *Polymer*, vol. 44, p.2447-2453, 2003
- [6] LÓPEZ-MANCHADO, M. A., HERRERO, B., ARROYO, M., “Organoclay – natural rubber nanocomposites synthesized by mechanical and solution mixing methods”, *Polymer International*, vol.53, p.1766-1772, 2004.
- [7] SATAS, D., “Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology”, 2nd edition, Van Nostrand Reinhold, 1989, p. 5-85
- [8] BENEDEK, I., “Pressure –Sensitive Adhesives and Applications”, Marcel Dekker, 2nd edition,1996, p. 89 – 138; 161-341
- [9] SHARPE, L. H., “Some fundamentals issues in adhesion: A conceptual view”, *Journal Adhesive*, vol. 67 (1-4), p. 277-289, 1998

- [10] COMYN, J.; "Adhesion Science", Cambridge, RSC Paperbacks, 1997, p. 5-40
- [11] PIZZI, A., MITTAL, K. L., "Handbook of Adhesive Technology", New York, Marcel Dekker, 1997, p. 315-318
- [12] WAKE, W. C., "Adhesion and The formulation of adhesives", 2nd ed Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, 1989, p. 61-87
- [13] GANDUR, M. C., "Comportamento Dinâmico Complexo em Despelamento de Fitas Adesivas", Campinas, Departamento de Química, UNICAMP, 2001. Tese (Doutorado)
- [14] PRESSURE SENSITIVE TAPE COUNCIL, Test Methods for Pressure Sensitive Adhesive Tapes, Chicago, IL, 1994
- [15] BEMMELS, C. W., "Pressure- Sensitive Tapes and Labels, Handbook of Adhesives", I. SKEIST, ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1997, p. 1-90.
- [16] SHECUT, W. H., DAY, H.H., "Improvement on Adhesive Plasters", U.S. Patent 3.965, 1845
- [17] Drew, R.G.; "Adhesive Tape" U.S. Patent 1760820 (1930), Reissue 19,128 (1934)-
- [18] THE ADHESIVE AND SEALANT COUNCIL, INC., "2002-2004 North American Market for Adhesive and Sealants with a Global Overview", 2003 Ed., 2003.
- [19] BENEDEK, I.; "Pressure –Sensitive Formulation", VSP BV, 2000, p. 2-11; 19-57; 273-350.

- [20]AVELLA, M., MASTRUCCELLI, E., “Poly--(-)(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blends: phase diagram, thermal and crystallization behaviour” *Polymer*, v. 29, n. 10, p. 1731-1737, 1988
- [21]YOUNG, R. J., “Introduction to Polymers”, Ed. Chapman & Hal, London, 1989, p. 211-321
- [22]Understanding Rheological Testing, Rheometric Scientific, catálogo, 1995
- [23]Rustige, J. *Journal Adhasion, experimental studies of adhesion*” vol.10, p.163-165, 1977,
- [24]KINLOCK, J., FICH, C. A., HASHEMI, S. The configuration of adsorbed poly(ethylene oxide) at the polystyrene/water interface, *Polym. Commun*, , v.28, n.12, p.322, 1987
- [25]Jordan R., *Journal Coating*, vol.2, p.27- 32, 1986
- [26]Fries H., “Gummi Asbest Kunstst”, vol.38, 9, p.454 - 459 1985
- [27]Avento J.M., “Resins”, *Rohm & Haas Journal*, vol.3, p. 3 1972,
- [28]WYPYCH, G, “Handbook of fillers – A definitive User’s Guide and Databook”, 2nd ed., ChemTec Publishing, p.1-14, 2000
- [29]JOHNSON & JOHNSON, “Heat Curable Pressure-Sensistive Adhesive Composition”, GB 1172670, 1969
- [30]AMERICAN TAPE CO, Kisbany, F.N., “Heat resistant pressure sensitive adhesive tapes and methods of making”, US 2881096, 1959
- [31]POCIUS, A.V., “Adhesion and Adhesives Technology – an introduction” 2nd edition, Ed. Hanser, 2002, p. 20-120

- [32] 'Testing polysulfide sealant deformation on vices', Adhes. Age, 1985, v. 28, 5, 32
- [33] LOFTON, L., "Clay/Polymer nanocomposites for Pressure-Sensitive Adhesives" Special Chem. Adhesives & Sealants (www.specialchem.com), Dec 15, 2004
- [34] PETRIE, E. M., "Nanomaterials in Adhesives and Sealants", Special Chem. Adhesive & Sealants (www.specialchem.com), sep 17, 2003
- [35] DEAN, D., "Nanostructured Adhesives, Sealants and Coatings: Challenges, Opportunities", In ADHESIVE AND SEALANTS COUNCIL (ASC) Fall Meeting, Pittsburg, PA, October 2002.
- [36] CMP scientific: A market research firm in Madrid, Spain specializing in nanotechnology , (www.specialchem.com) , sep 17, 2003
- [37] WOOD, A., SCOTT, A., BUSINEES COMMUNICATIONS CO, "Nanomaterials: A Big Potential Market", in CHEMICAL WEEK, Norwalk, CT, October 16, 2002, p. 17-21
- [38] Murday, J. AMPTIAC (Advanced Materials and Processes Technology) Newsletter, vol 6, 1 ,spring 2002, p.5-10
- [39] FISCHER H., TNO TDP INNOVATIVE MATERIALS, "Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications", Material Science Engineering, v.23, p.763-772, 2003
- [40] TOYODA CHUO KENKYUSHO KK, OKADA, A., FUKUSHIMA, Y., KAWASUMI, M., INAGAKI, S., USUKI, A., SUGIYAMA, S., KURAUCHI, T., KAMIGATO, O., "Composite Material and Process for Manufacturing same", US 4,739,007, 1988

- [41] RAY, S. S.; OKAMOTO, M., "Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing", *Progress in Polymer Science*, v.28, n.11, p.1539-1641, 2003
- [42] TEH, P. L., MOHD ISHAK, Z.A., HASHIM A. S., KARGER-KOCSIS, J., ISHIAKU, U.S., "Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber-organoclay nanocomposites" *European Polymer Journal*, v. 40, p. 2513-2521, 2004
- [43] VALADARES, L.F., "Nanocompósitos de Borracha Natural e Argila: preparação a partir do latex", Campinas, Departamento de Química, UNICAMP, 2005, .p 5-15, Dissertação (Mestrado)
- [44] BOESEL, L.F.,: "Nanocompósitos de Poli (Tereftalato de Etileno e Argila)", São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, UFScar, 2001, Dissertação (Mestrado)
- [45] ZHU, J., "Thermal Stability and flame retardancy of poly (methyl methacrylate) – clay nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, v.77, p.253-258, 2002
- [46] GILMAN, J. W., JACKSON, C. L., MORGAN, A. B., HARRIS, R., MANIAS, E., GIANNELIS, E. P., WUTHENOW, M., HILTON, D., PHILIPS, S., "Flammability properties of polymer layered-silicate (clay) nanocomposite Propylene and polystyrene nanocomposites", *Chem. Matter.*, v.12, p.1866- 1873, 2000.
- [47] GILMAN, J. W., "Flammability and thermal stability studies of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites properties of polymer layered-silicate (clay) nanocomposite" *Apply. Clay Sci.* v.15, p.31-49, 1999
- [48] RAISWELL, R W., BRIMBLECOMBE, P., DENT, D. L., LISS, P. S., "Environmental Chemistry", Ed. Edward Arnold, London, 1992, cap. 3.

- [49] DENNIS, H.R., HUNTER, D. L., CHO, J. W., PAULS, D. R., CHANG, D., KIM, S., WHITE, J. L. "Nanocomposites by Extruder Processing" – www.scprod.com, site acessado em 12/08/2005
- [50] GORASSI, G.; "Transport properties of organic vapors in nanocomposites of organophilic layered silicate and syndiotactic polypropylene", *Polymer*, v.44, p.3679-3685, 2003
- [51] ZHENG, X., WILKIE, C. A, "Nanocomposites based on poly (ε-caprolactone) (PCL)/clay hybrid: polystyrene, high impact polystyrene, ABS, polypropylene and polyethylene", *Polymer Degradation and Stability*, v. 82, p.441-450, 2003.
- [52] BURKET S.L., PPRESS, A., MANN, S., "Synthesis, characterization and reactivity of layered inorganic-organic nanocomposites based on 2:1 trioctahedral phyllosilicates", *Chem. Mater.*, v. 9, p.1071 -1073, 1977
- [53] SOUTHERN CLAY WEB SITE: www.scproducts.com, site acessado em 10/08/2005
- [54] KRISHNAMOORTI, R., YUREKLI, K., "Rheology of polymer layered silicate nanocomposites, Current Opinion", *Colloid & interface Science*, v.6, p.464-470, 2000
- [55] BEYER, G., "Nanocomposites: a new class of flame-retardants for polymers", *Plastics Additives & Compounding*, vol. 4, 10, p. 22-28, 2002
- [56] LUO, J. L., DANIEL, I. M., "Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites", *Composites Science and Technology*, v. 63, p. 1067-1616, 2003.
- [57] KAWASUMI, M., HASEGAWA, N., KATO, M., USUKI, A., OKADA, A., "Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids", *Macromolecules*, v. 30,20, p. 6333 – 6338,1997

- [58] ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”, *Materials Science and Engineering*, v. 28, p. 1-63, 2000
- [59] HASEGAWA, N., KAWASUMI, M., KATO, M., USUKI, A., OKADA, A., “Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer”, *Journal of Applied Polymer Science.*, v. 67, 1, p. 87 – 92, 1998.
- [60] 3M INNOVATIVE COMPANY, Zhou, Z., Ma, J., Peterson, J. R., “Hot melt procesable: Pressure sensitive adhesive comprising organophylic clay plate-like particles, a method of making and articles made therefrom”, US patent US2003/0021989 A1, 2003
- [61] LÓPEZ-MANCHADO, M. A., HERRERO, B., ARROYO, M., “Organoclay-natural rubber nanocomposites synthesized by mechanical and solution methods”, *Polymer International*, v. 53, p.1766-1772, 2004
- [62] MOET, A. S., AKELAH, A., “Polymer-clay nanocomposites: polystyrene grafted onto montmorillonite interlayers”, *Material Letter*, v. 18,1-2, p. 97 –102, 1993
- [63] PORTER D., METCALFE, E., THOMAS, M. J. K., “Nanocomposites fire retardants –a review”, *Fire Matter*, v. 24, p. 45– 52, 2000
- [64] WEB SITE DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP): www.usp.br, site acessado em 10/08/2005
- [65] WEB SITE DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFScar): www.ufscar.br, site acessado em 10/08/2005
- [66] WEB SITE DA UNIVERSIDADE DE CAMPINAS (UNICAMP): www.unicamp.br, site acessado em 10/08/2005

- [67] WEB SITE DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA (UNB): www.unb.br, site acessado em 10/08/2005
- [68] WEB SITE DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ): www.ufrj.br, site acessado em 10/08/2005
- [69] WEB SITE DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS): www.ufrgs.br, site acessado em 10/08/2005
- [70] WEB SITE DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG): www.ufmg.br, site acessado em 10/08/2005
- [71] WEB SITE DO BANCO DE DADOS DE TESES ELETRÔNICAS CYBERTESIS: www.cybertesis.net, site acessado em 10/08/2005
- [72] WEB SITE DO BANCO DE DADOS SCOPUS: www.scopus.br, site acessado em 10/08/2005
- [73] VARGUESE, S., KARGER-KOCSIS, J.; "Natural Rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates", *Polymer*, v. 44, p. 4921-4927, 2003
- [74] ABDUL KADER, M., CHONGWOON, N., "Influence of clay on vulkanization kinetics of fluorelastomer nanocomposites", *Polymer*, v.45, 7, Pages 2237-2247, 2004
- [75] MOSHEV, V.V., EVLSMPIEVA, S.E., "Filler-Reinforcement of elastomers viewed as a triboelastic phenomenon", *International Journal of Solids and Structures*, v. 40, p.4549-4562, 2003
- [76] RANDOUX, T.H.; VANOVERVELT, J.C.; VAN DER BERGEN, H., CAMINO, G., "Halogen-Free flame retardant radiation curable coatings" *Progress in Organic Coatings*, v. 45, p.281-289, 2002

- [77] RICHARD, R., CHARLES, A., "Encyclopedia of material characterization – surface, interface, thin film", Ed.Brundle, 1992, p. 57-99, 163, 294
- [78] 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 coagulating rubber latex and clay aqueous solution", Composites Science and Technology, v. 65, p.1195-1202, 2005
- [79] CHEREMISINOFF, N.P., "Polymer Characterization - Laboratory Techniques and Analysis" William Andrew, 1996, p.17-27
- [80] VARGUESE, S., KARGER-KOCSIS, J., GATOS, K. G., "Melt compounded epoxidized natural rubber/layered silicate nanocomposites: structure-properties relationships", Polymer, v. 44, p. 3977-3983, 2003
- [81] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS, NBR 5057: "FITAS ADESIVAS SENSÍVEIS À PRESSÃO PARA FINS DE ISOLAÇÃO ELÉTRICA" (Prescreve método de ensaio das fitas adesivas sensíveis à pressão para fins de isolação elétrica), 1982
- [82] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS, NBR 5037: "FITAS ADESIVAS SENSÍVEIS À PRESSÃO PARA FINS DE ISOLAÇÃO ELÉTRICA" (Fixa características exigíveis para fitas adesivas sensíveis à pressão, destinadas a prender, proteger e isolar condutores elétricos), 1983
- [83] AKELAH, A., SALAH EL-DEEN, A. H., BAER, E., MOET, A., "Organophilic rubber-montmorillonite nanocomposites", Materials Letters, v. 22, p.97-102, 1995
- [84] OKADA, A., KAWASUMI, M., USUKI, A., KOJIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGATO, O., "Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids". In: Schaefer DW, Mark JE, editors, "Polymer based molecular composites", MRS Symposium Proceedings, Pittsburgh, 1990, vol. 171, p. 45-50

- [85] VAIA, R.A., PRICE, G., RUTH, P. N., NGUYEN, H. T., LICHTENTAN, J., "Polymer/layered silicate nanocomposites as high performance materials", Appl. Clay Sci., v.15, p.67-92, 1999
- [86] GIANNELIS, E. P., KRISHNAMOORTI, R., MANIS, E., "Polymers-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes", Adv. Polym Sci v.138, p.107-147, 1999.
- [87] KATTI, K., KATTI, D., "Effect of Clay-Water Interactions On Swelling In Montmorillonite Clay, ASCE Engineering Mechanics Conference, July 16-18 2003, University of Washington, Seattle.

Anexo A: Dados de torque no Banbury (HAAKE)

Tempo: seg/torque N/cm

Tempo	Padrão	Padrão II	3 20A	3 20A II	6 20A	6 20A II	3 25A	3 25A II	6 25A	6 25A II
0	0,0	25,2	0,0	0,0	10,1	152,0	3,0	302,8	3,0	0,7
6	135,9	227,1	102,4	130,2	376,9	159,7	144,3	525,8	166,8	228,9
12	315,5	627,9	306,6	207,7	679,0	242,1	262,6	617,5	327,8	376,1
18	644,6	939,2	541,9	300,4	1048,6	248,3	424,0	978,8	512,4	667,9
24	831,6	1301,4	777,2	420,8	1375,2	378,4	710,7	1241,1	834,1	984,2
30	1104,6	1670,9	919,4	666,9	1379,3	506,0	824,5	1481,3	918,6	1234,7
36	1493,6	1930,4	1170,8	853,1	1597,9	665,2	1010,2	1465,8	1220,3	1465,3
42	1652,9	2224,4	1208,4	956,3	1659,7	817,7	1388,7	1625,3	1388,0	1550,4
48	1836,3	2403,9	1566,9	1005,6	1711,0	929,1	1326,9	1626,7	1741,0	1736,3
54	1858,1	2484,9	1736,7	1317,6	1736,9	1030,5	1588,7	1919,6	1817,6	1868,1
60	2077,1	2596,1	1727,4	1458,5	1821,2	1209,3	1642,1	1978,9	1742,0	2280,5
66	2087,1	2664,9	2185,5	1718,0	2051,0	1280,3	1868,1	1952,1	1948,2	2449,7
72	2251,2	2623,2	2350,1	1844,4	2151,7	1405,7	2006,9	2220,4	1942,9	2466,7
78	2321,6	2617,2	2506,1	2031,2	2348,8	1465,2	1996,4	2137,6	1898,3	2439,7
84	2476,0	2615,4	2552,9	2117,9	2448,1	1697,7	2073,7	2312,9	2211,0	2500,8
90	2493,3	2651,4	2582,7	2023,6	2416,1	1824,1	2227,1	2504,7	2359,4	2465,9
96	2564,9	2716,6	2797,6	2256,3	2476,9	1746,1	2310,5	2474,4	2621,3	2501,3
102	2532,1	2610,5	2938,4	2390,9	2515,3	1963,2	2450,1	2563,4	2696,0	2564,1
108	2557,8	2559,4	2887,1	2622,3	2475,1	2150,9	2504,1	2438,9	2668,8	2613,3
114	2627,3	2491,6	2865,1	2669,8	2322,0	2208,6	2587,1	2588,6	2545,4	2690,3
120	2608,1	2525,2	2870,9	2737,0	2318,4	2282,5	2586,1	2533,9	2629,9	2621,7
126	2586,7	2390,3	2851,2	2639,8	2266,9	2465,8	2703,4	2548,1	2660,6	2519,0
132	2475,6	2389,7	2864,1	2714,0	2371,4	2514,3	2608,3	2539,9	2647,8	2556,4
138	2489,9	2339,1	2829,3	2754,6	2358,9	2648,3	2765,6	2545,1	2504,5	2497,9
144	2516,1	2380,9	2853,4	2859,4	2376,1	2783,3	2848,7	2685,0	2614,9	2619,8
150	2458,9	2394,3	2785,6	2988,0	2335,3	2902,7	2872,2	2747,8	2565,9	2496,5
156	2427,5	2415,8	2783,0	3032,8	2409,3	2870,6	2877,3	2749,0	2578,5	2505,1
162	2256,7	2052,6	2794,2	2989,6	2320,5	2924,1	2726,0	2625,6	2452,6	2385,3
168	1909,9	1925,5	2596,9	2956,4	2303,3	2988,7	2838,0	2782,3	2562,1	2572,6
174	2409,6	3057,1	2716,3	2897,6	2394,0	2952,7	2845,2	2697,1	2622,6	2527,6
180	2909,7	3372,3	2825,4	2906,3	2439,0	2921,1	2797,6	2681,0	2642,5	2552,4
186	3229,3	3244,7	2787,8	2835,1	2466,1	2881,9	2778,8	2701,9	2647,0	2525,5
192	3421,1	3234,1	2689,9	2762,1	2450,7	2800,2	2718,5	2731,1	2581,3	2512,6
198	3419,5	3292,0	2712,9	2723,6	2430,3	2750,7	2676,6	2692,6	2577,9	2481,8
204	3353,7	3236,1	2665,7	2657,0	2428,2	2726,6	2670,2	2675,1	2549,4	2434,1
210	3312,8	3198,4	2599,9	2650,9	2406,8	2671,4	2614,1	2656,2	2516,8	2439,2
216	3270,5	3162,6	2596,6	2614,8	2378,5	2622,7	2586,9	2607,9	2516,0	2421,1
222	3268,7	3147,6	2619,5	2608,4	2366,3	2639,2	2610,9	2621,1	2520,7	2422,5
228	3215,0	3117,4	2559,7	2595,7	2375,5	2591,6	2580,4	2620,4	2528,4	2442,5
234	3178,7	3096,6	2551,6	2589,6	2350,3	2586,3	2544,9	2585,1	2490,4	2421,9
240	3129,1	3043,7	2537,2	2557,1	2331,8	2561,5	2535,0	2568,0	2478,8	2399,5
246	3076,0	3003,6	2489,4	2528,8	2333,8	2541,7	2520,6	2560,3	2456,0	2405,1
252	3040,0	2953,3	2457,9	2527,6	2291,3	2500,3	2467,9	2528,2	2435,0	2393,1
258	3000,0	2917,2	2448,1	2502,6	2280,5	2500,6	2461,2	2517,9	2413,7	2364,3
264	2958,1	2877,6	2401,1	2472,1	2262,2	2483,3	2449,6	2505,9	2402,3	2344,3
270	2927,4	2835,1	2371,4	2459,1	2249,7	2454,0	2415,6	2477,4	2390,4	2342,1
276	2888,5	2792,3	2353,6	2432,7	2254,3	2442,5	2398,4	2460,6	2358,4	2314,3
282	2853,7	2768,0	2332,0	2417,5	2240,3	2425,0	2382,2	2439,3	2349,8	2308,9
288	2822,9	2743,9	2293,5	2409,7	2215,0	2389,3	2364,1	2423,1	2318,0	2292,3
294	2811,7	2723,8	2288,1	2380,3	2212,5	2393,1	2347,2	2399,6	2304,5	2273,5
300	2781,6	2699,9	2277,6	2347,2	2190,1	2389,1	2328,6	2392,2	2293,3	2247,8
306	2745,1	2679,3	2225,7	2342,4	2183,7	2341,1	2313,5	2360,9	2274,6	2241,3
312	2731,5	2668,8	2234,5	2308,0	2165,6	2333,0	2295,3	2345,4	2258,6	2229,1
318	2688,8	2646,3	2213,1	2285,1	2156,6	2320,8	2277,7	2328,5	2234,4	2201,0
324	2664,1	2632,1	2179,1	2285,7	2141,7	2301,8	2255,7	2310,5	2227,1	2191,3
330	2655,3	2617,0	2175,2	2273,9	2125,1	2271,9	2242,6	2208,4	2208,4	2183,7
336	2628,5	2602,6	2164,6	2242,5	2125,5	2267,3	2235,1	2288,8	2195,4	2157,5
342	2607,9	2590,5	2126,6	2239,4	2109,8	2250,6	2210,3	2284,3	2194,3	2156,1
348	2601,3	2576,0	2144,3	2234,9	2099,7	2232,3	2187,3	2263,1	2178,6	2140,1
354	2573,7	2561,9	2129,7	2209,6	2093,7	2220,1	2188,1	2255,9	2162,0	2117,7
360	2562,1	2553,8	2093,5	2211,9	2086,1	2206,3	2170,0	2247,2	2159,4	2109,3
366	2558,7	2534,1	2103,1	2197,7	2104,3	2187,7	2158,3	2232,0	2137,4	2102,6
372	2542,7	2534,4	2095,1	2177,3	2121,7	2171,9	2152,6	2220,8	2122,8	2084,7
378	2536,9	2523,8	2069,3	2167,4	2117,6	2154,5	2134,7	2210,3	2116,5	2080,3
384	2532,2	2503,4	2063,9	2176,3	2104,7	2145,1	2112,0	2196,8	2095,2	2077,8
390	2508,7	2501,1	2051,9	2141,9	2101,8	2154,2	2109,5	2181,9	2087,0	2056,0
396	2497,9	2496,5	2035,4	2135,5	2096,9	2134,2	2095,5	2183,7	2087,7	2039,1
402	2494,3	2491,8	2035,2	2132,9	2072,6	2112,1	2078,4	2171,4	2065,2	2047,2
408	2489,2	2484,8	2035,4	2119,3	2072,8	2098,6	2064,4	2165,9	2048,9	2023,5
414	2471,1	2480,1	2019,4	2112,8	2073,0	2095,5	2068,9	2156,0	2052,2	2018,7
420	2464,4	2461,1	2015,4	2109,6	2061,4	2082,3	2055,1	2147,7	2037,9	2019,9
426	2449,9	2451,6	2025,6	2089,0	2052,2	2069,6	2042,4	2135,0	2033,9	2011,5
432	2438,2	2437,9	2002,2	2083,2	2037,5	2060,7	2036,8	2130,3	2030,1	1997,9

Anexo B Dados de torque no Mógul

Tempo: minutos e segundos/ torque: %

Date/Time	padrão	Padrão II	3 20A	3 20A II	6 20A	6 20A II	3 25A	3 25A II	6 25A	6 25A II
0:00:00	27	28	24	28	28	26	28	26	35	28
0:00:06	27	28	24	28	28	26	28	26	35	28
0:00:12	16	26	22	22	20	18	16	16	21	25
0:00:18	16	26	22	22	20	18	16	16	21	25
0:00:24	20	27	16	18	17	15	18	14	16	23
0:00:30	15	26	16	16	17	14	17	13	17	17
0:00:36	15	26	16	16	17	14	17	13	17	17
0:00:42	14	25	14	16	17	12	16	14	16	16
0:00:48	14	25	14	16	17	12	16	14	16	16
0:00:54	14	17	16	16	16	13	14	12	16	12
0:01:00	16	13	16	17	17	14	14	12	16	15
0:01:06	16	13	16	17	17	14	14	12	16	15
0:01:12	15	14	14	17	14	12	14	12	16	14
0:01:18	15	14	14	17	14	12	14	12	16	14
0:01:24	15	13	15	17	15	14	16	15	16	14
0:01:30	14	13	15	17	16	14	16	15	16	14
0:01:36	14	13	15	17	16	14	16	15	16	14
0:01:42	17	14	16	17	17	14	15	13	16	14
0:01:48	17	14	16	17	17	14	15	13	16	14
0:01:54	17	13	18	18	15	13	17	13	15	14
0:02:00	16	16	15	19	15	14	16	13	16	14
0:02:06	16	16	15	19	15	14	16	13	16	14
0:02:12	17	16	17	20	15	14	16	14	16	16
0:02:18	17	16	17	20	15	14	16	14	16	16
0:02:24	19	17	17	20	16	14	16	14	15	15
0:02:30	20	18	19	20	16	14	16	13	17	15
0:02:36	20	18	19	20	16	14	16	13	17	15
0:02:42	21	18	20	21	17	15	16	14	16	15
0:02:48	21	18	20	21	17	15	16	14	16	15
0:02:54	23	20	21	23	16	15	18	15	17	16
0:03:00	22	19	21	23	18	14	17	15	17	17
0:03:06	22	19	21	23	18	14	17	15	17	17
0:03:12	24	19	23	23	20	16	17	16	18	17
0:03:18	24	19	23	23	20	16	17	16	18	17
0:03:24	24	21	23	22	17	15	17	16	18	19
0:03:30	23	20	23	23	20	15	18	18	19	18
0:03:36	23	20	23	23	20	15	18	18	19	18
0:03:42	24	21	23	23	20	16	19	17	19	19
0:03:48	24	21	23	23	20	16	19	17	19	19
0:03:54	24	21	24	24	23	16	19	20	21	20
0:04:00	26	23	24	24	23	16	19	18	21	21
0:04:06	26	23	24	24	23	16	19	18	21	21
0:04:12	25	22	23	24	24	16	21	18	23	23
0:04:18	25	22	23	24	24	16	21	18	23	23
0:04:24	26	21	22	24	23	16	22	20	23	22
0:04:30	27	22	24	24	22	17	22	20	23	22
0:04:36	27	22	24	24	22	17	22	20	23	22
0:04:42	24	21	23	24	24	18	22	20	24	23
0:04:48	24	21	23	24	24	18	22	20	24	23
0:04:54	22	22	24	25	25	20	22	22	22	23
0:05:00	24	21	24	24	26	21	22	22	24	23
0:05:06	24	21	24	24	26	21	22	22	24	23
0:05:12	22	22	24	24	26	21	23	22	24	24
0:05:18	22	22	24	24	26	21	23	22	24	24
0:05:24	23	22	23	25	24	21	23	21	27	24
0:05:30	24	22	24	25	26	24	25	21	24	22
0:05:36	24	22	24	25	26	24	25	21	24	22
0:05:42	25	21	25	25	23	22	22	22	25	23
0:05:48	25	21	25	25	23	22	22	22	25	23
0:05:54	24	21	26	23	25	22	24	23	27	22
0:06:00	26	22	25	24	24	23	23	24	28	23
0:06:06	26	22	25	24	24	23	23	24	28	23
0:06:12	24	22	24	23	25	23	23	22	27	22
0:06:18	24	22	24	23	25	23	23	22	27	22
0:06:24	27	23	26	25	24	24	24	22	24	23
0:06:30	25	23	25	23	24	22	24	23	26	22
0:06:36	25	23	25	23	24	22	24	23	26	22
0:06:42	25	21	24	23	26	21	25	23	26	22
0:06:48	25	21	24	23	26	21	25	23	26	22
0:06:54	27	22	24	23	24	20	25	22	25	22
0:07:00	26	22	24	24	24	20	23	24	25	22
0:07:06	26	22	24	24	22	20	23	24	25	22
0:07:12	25	23	23	25	23	24	25	22	25	23

Anexo C: Análise estatística da propriedade adesão Aço

Factorial Fit: adesão aço versus tipo de nano; quantidade

Estimated Effects and Coefficients for adesão aço (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		2,86375	0,04125	69,42	0,000
tipo de nano	0,02750	0,01375	0,04125	0,33	0,756
quantidade	0,09250	0,04625	0,04125	1,12	0,325
tipo de nano*quantidade	-0,18750	-0,09375	0,04125	-2,27	0,085

S = 0,116673 R-Sq = 62,03% R-Sq(adj) = 33,55%

Analysis of Variance for adesão aço (coded units)

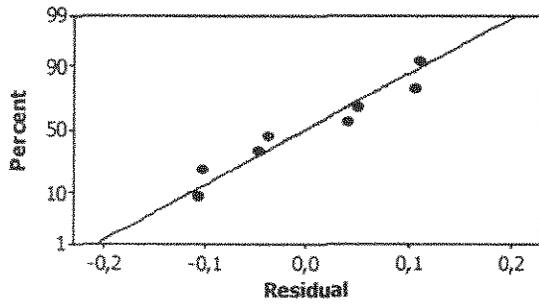
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	0,018625	0,0186250	0,009313	0,68	0,555
2-Way Interactions	1	0,070312	0,0703125	0,070312	5,17	0,085
Residual Error	4	0,054450	0,0544500	0,013612		
Pure Error	4	0,054450	0,0544500	0,013612		
Total	7	0,143387				

Estimated Coefficients for adesão aço using data in uncoded units

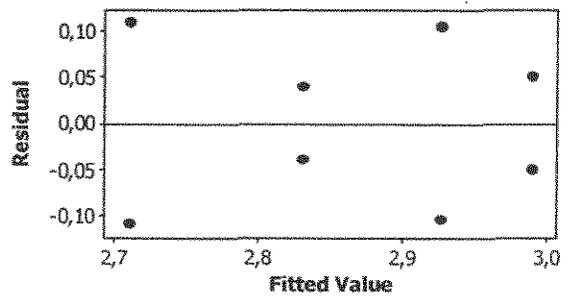
Term	Coef
Constant	0,07000
tipo de nano	0,118000
quantidade	0,593333
tipo de nano*quantidade	-0,0250000

Residual Plots for adesão aco

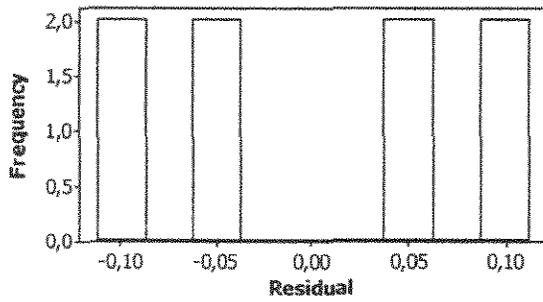
Normal Probability Plot of the Residuals



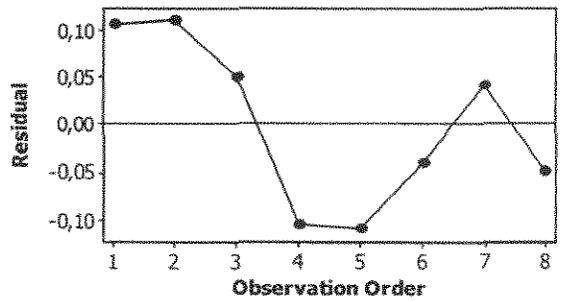
Residuals Versus the Fitted Values



Histogram of the Residuals



Residuals Versus the Order of the Data



Anexo D: Análise estatística da propriedade de Bond

Factorial Fit: bond versus tipo de nano; quantidade

Estimated Effects and Coefficients for bond (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		162,17	13,88	11,68	0,000
tipo de nano	-58,67	-29,33	13,88	-2,11	0,102
quantidade	77,33	38,67	13,88	2,79	0,050
tipo de nano*quantidade	-62,33	-31,16	13,88	-2,25	0,088

S = 39,2579 R-Sq = 81,19% R-Sq(adj) = 67,09%

Analysis of Variance for bond (coded units)

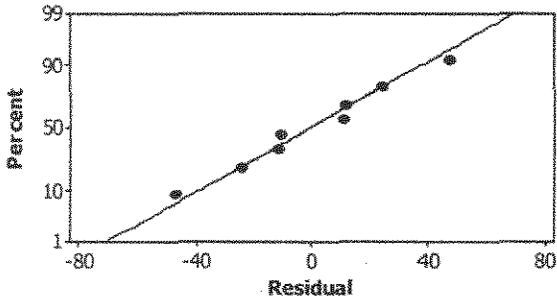
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	18844,4	18844,4	9422	6,11	0,061
2-Way Interactions	1	7769,4	7769,4	7769	5,04	0,088
Residual Error	4	6164,7	6164,7	1541		
Pure Error	4	6164,7	6164,7	1541		
Total	7	32778,5				

Estimated Coefficients for bond using data in uncoded units

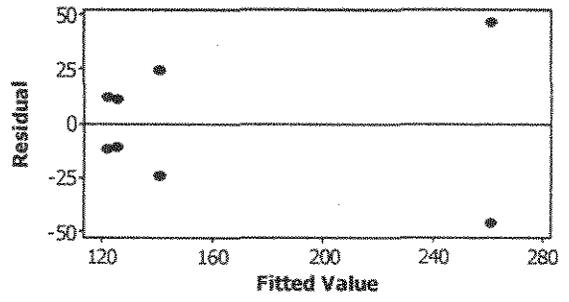
Term	Coef
Constant	-531,250
tipo de nano	25,6630
quantidade	212,760
tipo de nano*quantidade	-8,31033

Residual Plots for bond

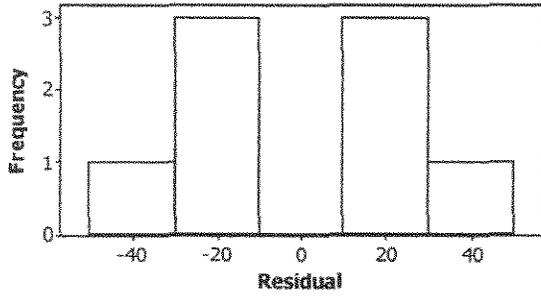
Normal Probability Plot of the Residuals



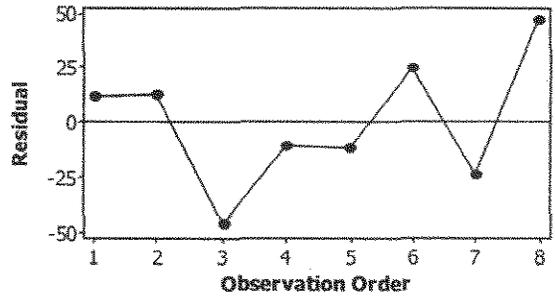
Residuals Versus the Fitted Values



Histogram of the Residuals



Residuals Versus the Order of the Data



Anexo E: Análise estatística da propriedade de tack

Factorial Fit: rolling ball versus tipo de nano; quantidade

Estimated Effects and Coefficients for rolling ball (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		5,4738	0,1476	37,08	0,000
tipo de nano	-1,0325	-0,5163	0,1476	-3,50	0,025
quantidade	0,8025	0,4012	0,1476	2,72	0,053
tipo de nano*quantidade	-0,7175	-0,3588	0,1476	-2,43	0,072

S = 0,417507 R-Sq = 86,45% R-Sq(adj) = 76,29%

Analysis of Variance for rolling ball (coded units)

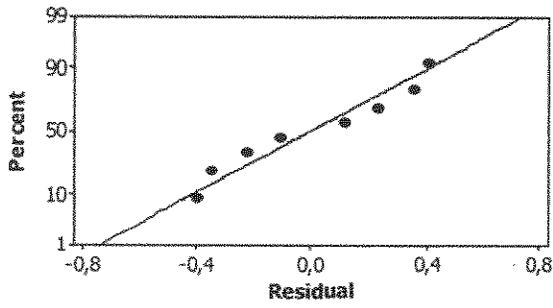
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	3,42013	3,42013	1,7101	9,81	0,029
2-Way Interactions	1	1,02961	1,02961	1,0296	5,91	0,072
Residual Error	4	0,69725	0,69725	0,1743		
Pure Error	4	0,69725	0,69725	0,1743		
Total	7	5,14699				

Estimated Coefficients for rolling ball using data in uncoded units

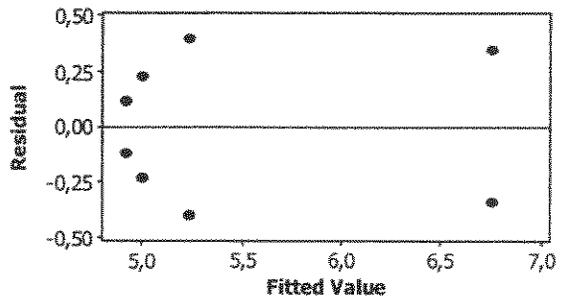
Term	Coef
Constant	-0,77000
tipo de nano	0,224000
quantidade	2,42000
tipo de nano*quantidade	-0,0956667

Residual Plots for rolling ball

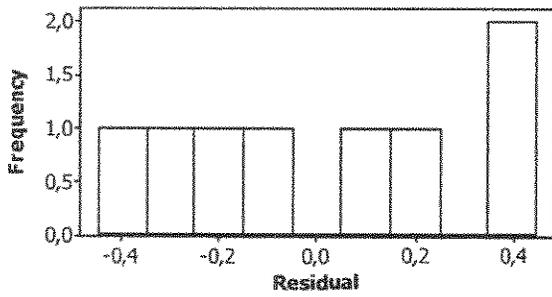
Normal Probability Plot of the Residuals



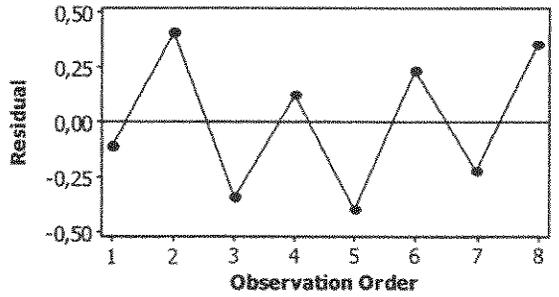
Residuals Versus the Fitted Values



Histogram of the Residuals



Residuals Versus the Order of the Data



Anexo F: Análise estatística da propriedade de gel

Factorial Fit: gel versus tipo de nano; quantidade

Estimated Effects and Coefficients for gel (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		3,2125	0,5404	5,94	0,004
tipo de nano	1,4750	0,7375	0,5404	1,36	0,244
quantidade	-0,8750	-0,4375	0,5404	-0,81	0,464
tipo de nano*quantidade	-0,6250	-0,3125	0,5404	-0,58	0,594

S = 1,52848 R-Sq = 41,63% R-Sq(adj) = 0,00%

Analysis of Variance for gel (coded units)

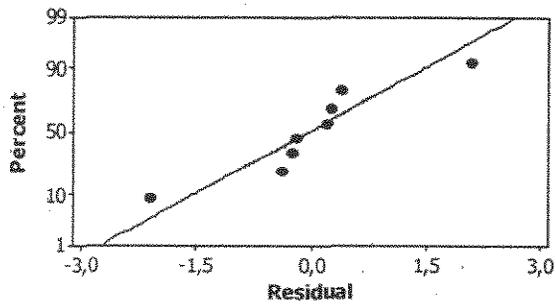
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	5,8825	5,8825	2,9412	1,26	0,377
2-Way Interactions	1	0,7812	0,7812	0,7812	0,33	0,594
Residual Error	4	9,3450	9,3450	2,3363		
Pure Error	4	9,3450	9,3450	2,3363		
Total	7	16,0088				

Estimated Coefficients for gel using data in uncoded units

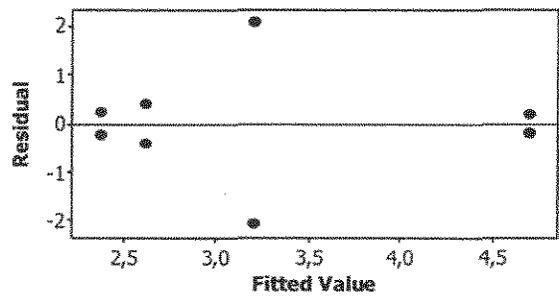
Term	Coef
Constant	-10,5500
tipo de nano	0,670000
quantidade	1,58333
tipo de nano*quantidade	-0,083333

Residual Plots for gel

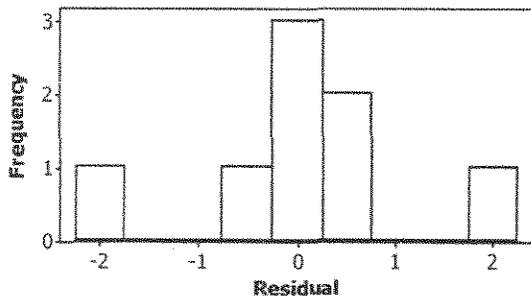
Normal Probability Plot of the Residuals



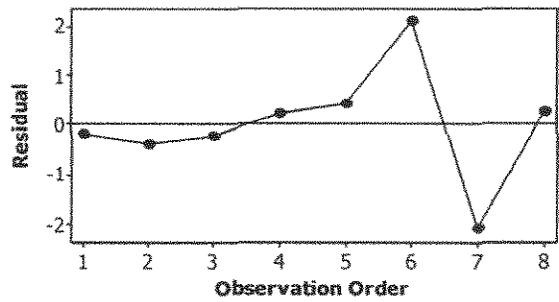
Residuals Versus the Fitted Values



Histogram of the Residuals



Residuals Versus the Order of the Data



Anexo G: Análise estatística da propriedade de resistência à propagação de chama

Factorial Fit: Flam. (seg) versus tipo de nano; quantidade

Estimated Effects and Coefficients for Flam. (seg) (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		1,74875	0,03416	51,19	0,000
tipo de nano	0,32750	0,16375	0,03416	4,79	0,009
quantidade	0,18250	0,09125	0,03416	2,67	0,056
tipo de nano*quantidade	0,18250	0,09125	0,03416	2,67	0,056

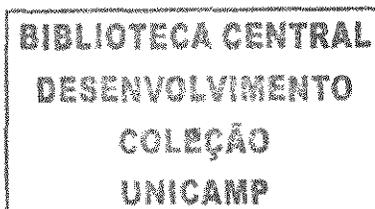
S = 0,0966307 R-Sq = 90,30% R-Sq(adj) = 83,03%

Analysis of Variance for Flam. (seg) (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	0,281125	0,281125	0,140563	15,05	0,014
2-Way Interactions	1	0,066613	0,066613	0,066613	7,13	0,056
Residual Error	4	0,037350	0,037350	0,009337		
Pure Error	4	0,037350	0,037350	0,009337		
Total	7	0,385088				

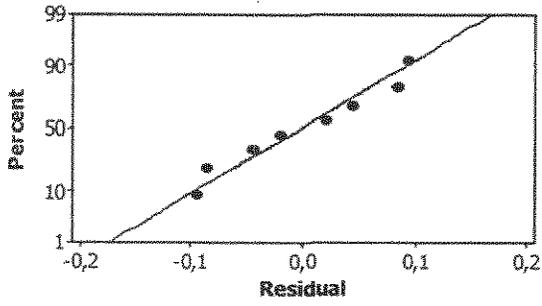
Estimated Coefficients for Flam. (seg) using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	2,46500
tipo de nano	-0,0440000
quantidade	-0,486667
tipo de nano*quantidade	0,0243333

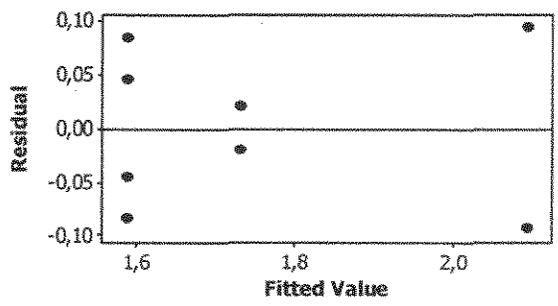


Residual Plots for Flam. (seg)

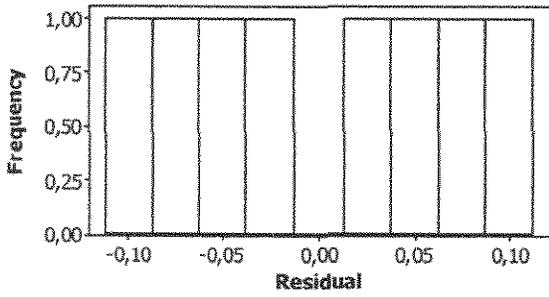
Normal Probability Plot of the Residuals



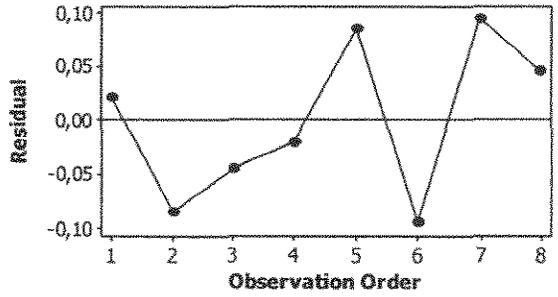
Residuals Versus the Fitted Values



Histogram of the Residuals



Residuals Versus the Order of the Data



Factorial Fit: flam (cm) versus tipo de nano; quantidade

Estimated Effects and Coefficients for flam (cm) (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		1,04625	0,07143	14,65	0,000
tipo de nano	-0,16250	-0,08125	0,07143	-1,14	0,319
quantidade	0,07250	0,03625	0,07143	0,51	0,638
tipo de nano*quantidade	0,05750	0,02875	0,07143	0,40	0,708

S = 0,202021 R-Sq = 29,99% R-Sq(adj) = 0,00%

Analysis of Variance for flam (cm) (coded units)

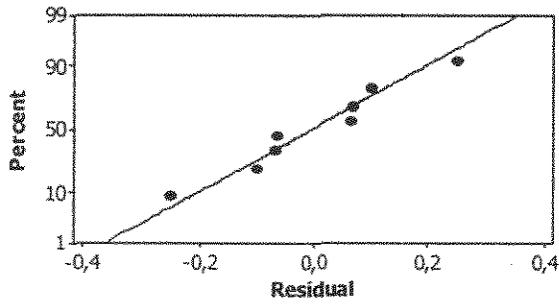
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	0,063325	0,063325	0,031663	0,78	0,519
2-Way Interactions	1	0,006612	0,006612	0,006612	0,16	0,708
Residual Error	4	0,163250	0,163250	0,040813		
Pure Error	4	0,163250	0,163250	0,040813		
Total	7	0,233188				

Estimated Coefficients for flam (cm) using data in uncoded units

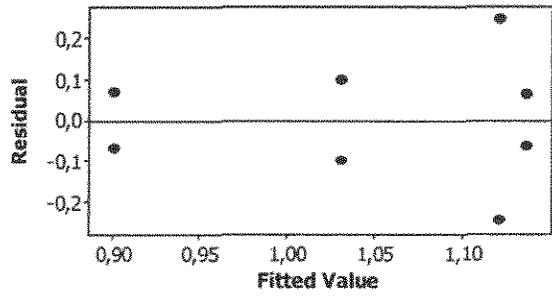
Term	Coef
Constant	2,44500
tipo de nano	-0,0670000
quantidade	-0,148333
tipo de nano*quantidade	0,0076667

Residual Plots for flam (mm)

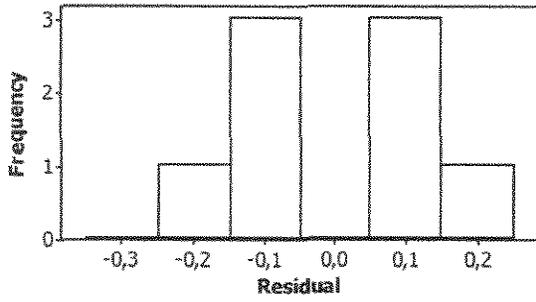
Normal Probability Plot of the Residuals



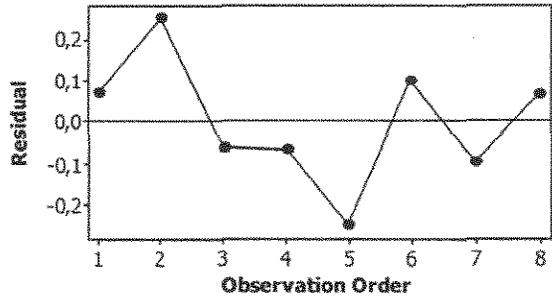
Residuals Versus the Fitted Values



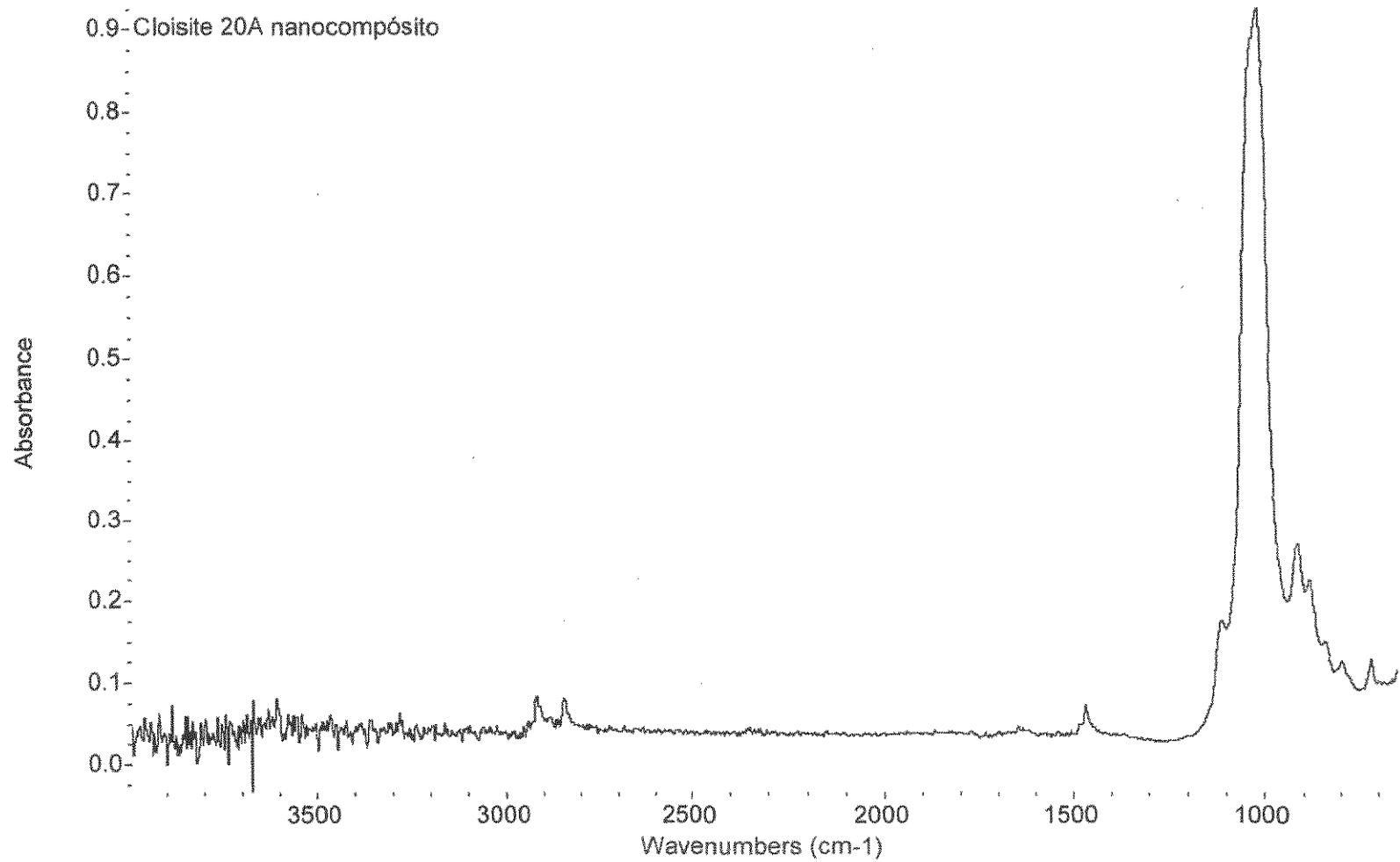
Histogram of the Residuals



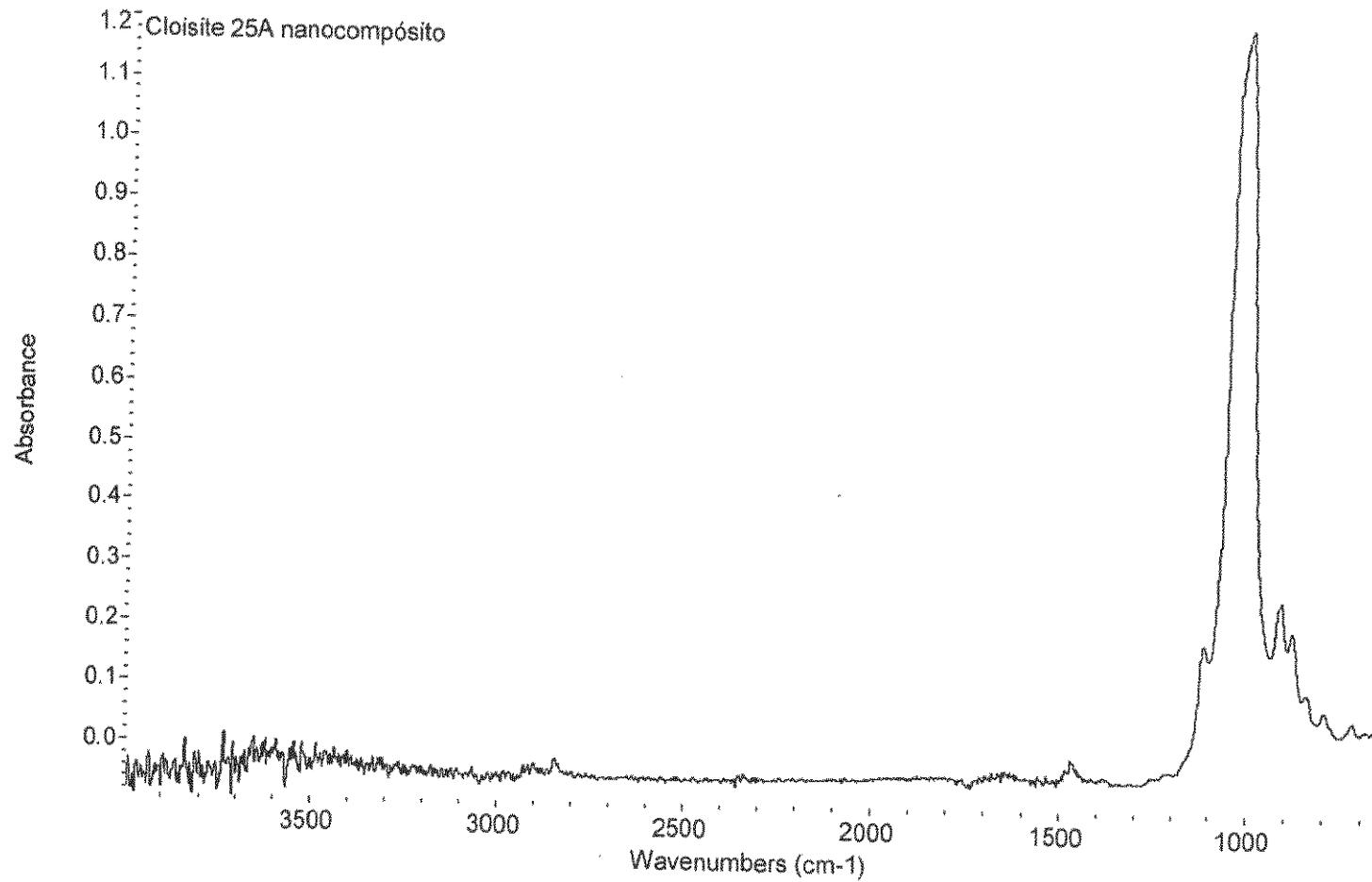
Residuals Versus the Order of the Data



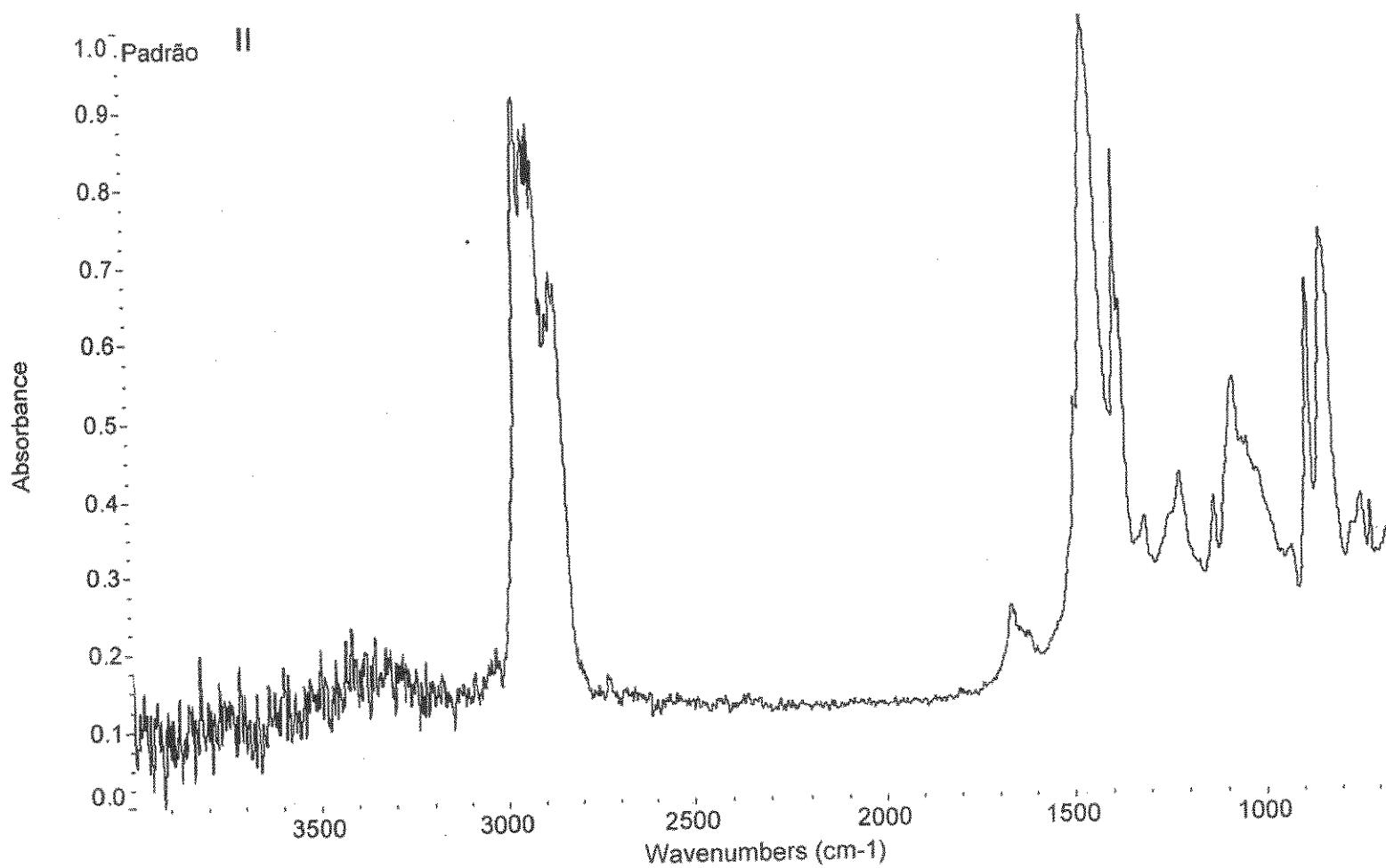
Anexo H: Análise de FTIR para cada argila modificada e os sistemas adesivos



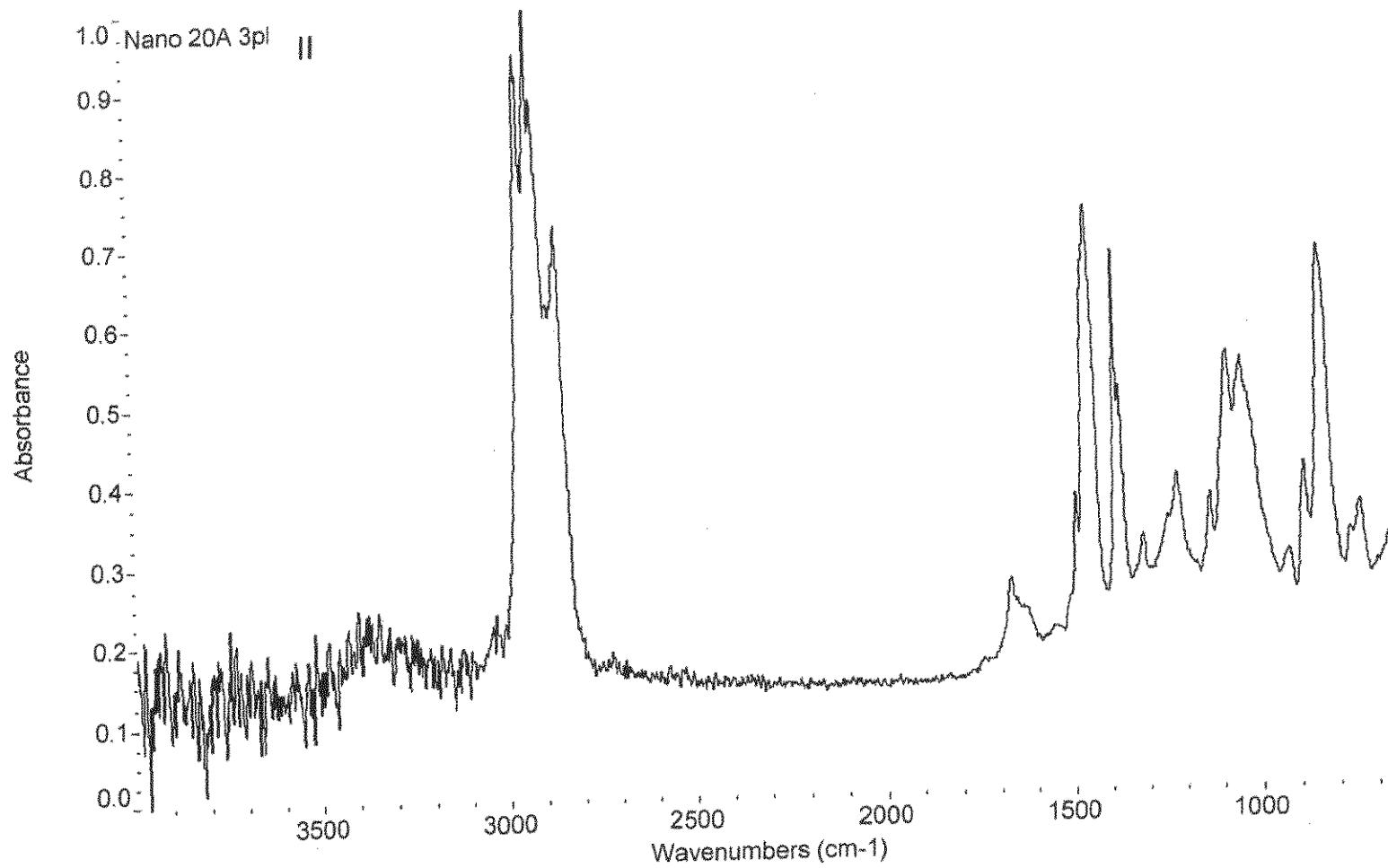
Espectrograma do Cloisite® 20A



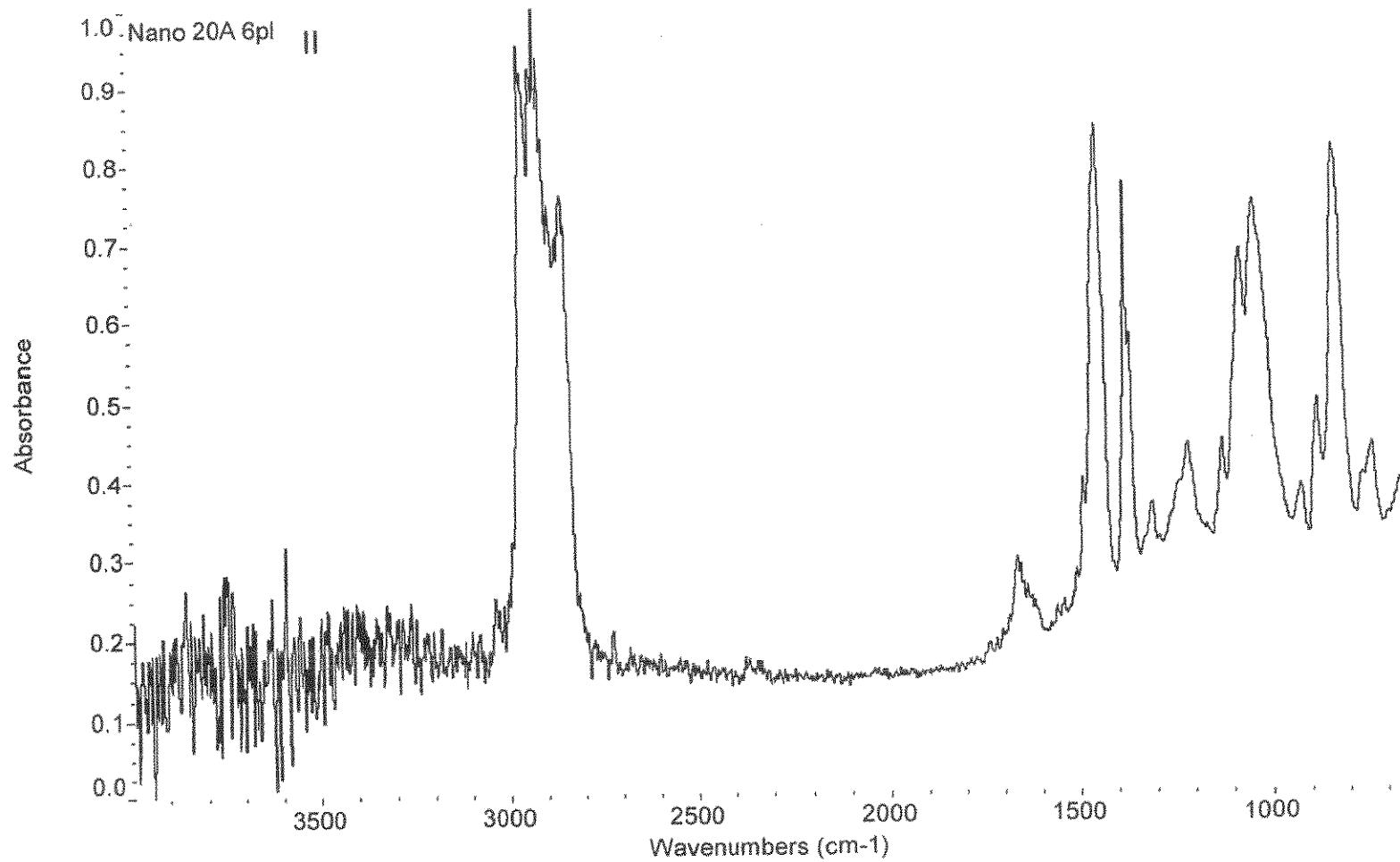
Espectrograma do Cloisite® 25A



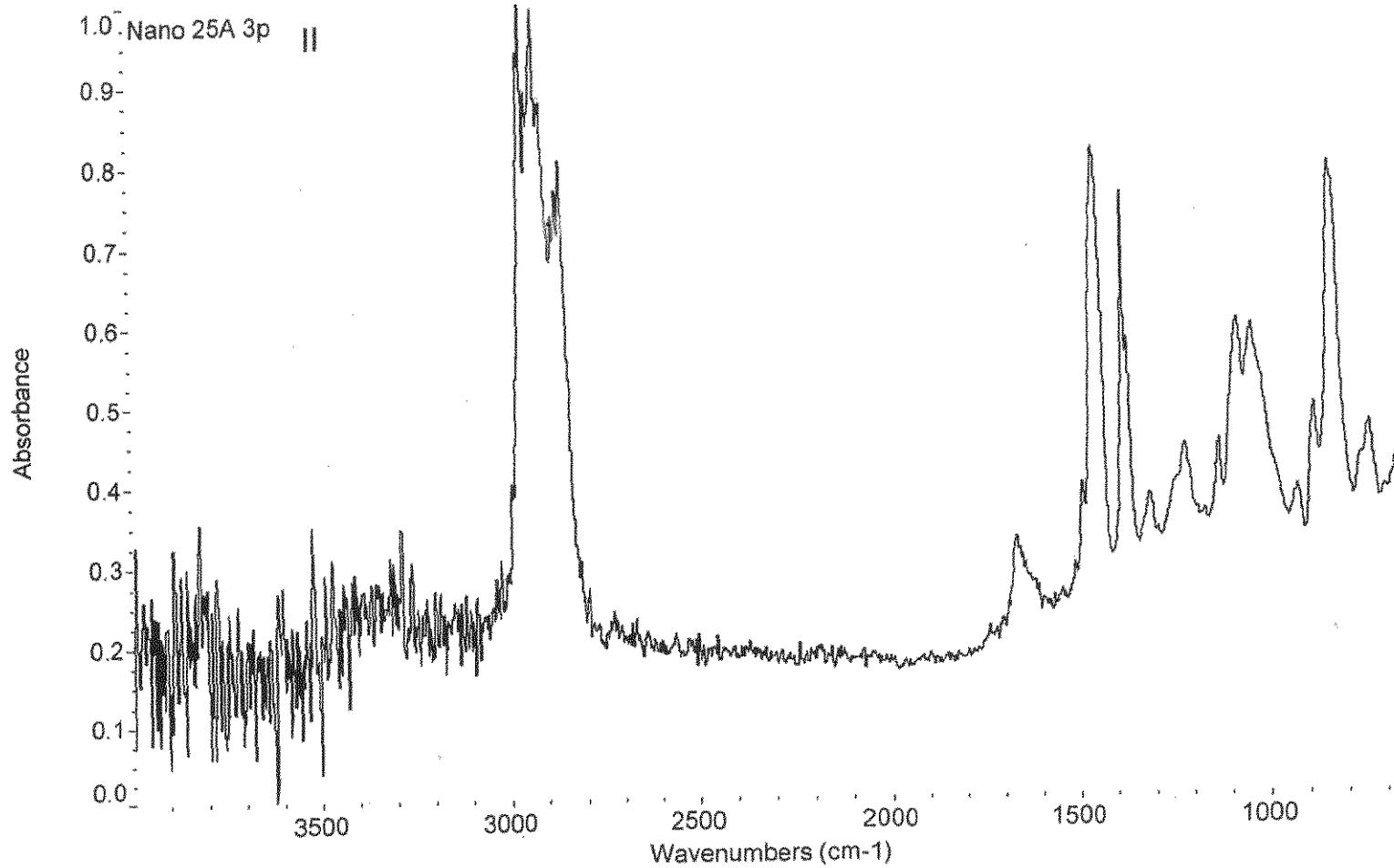
Espectrograma do Adesivo referência (CaCO₃)



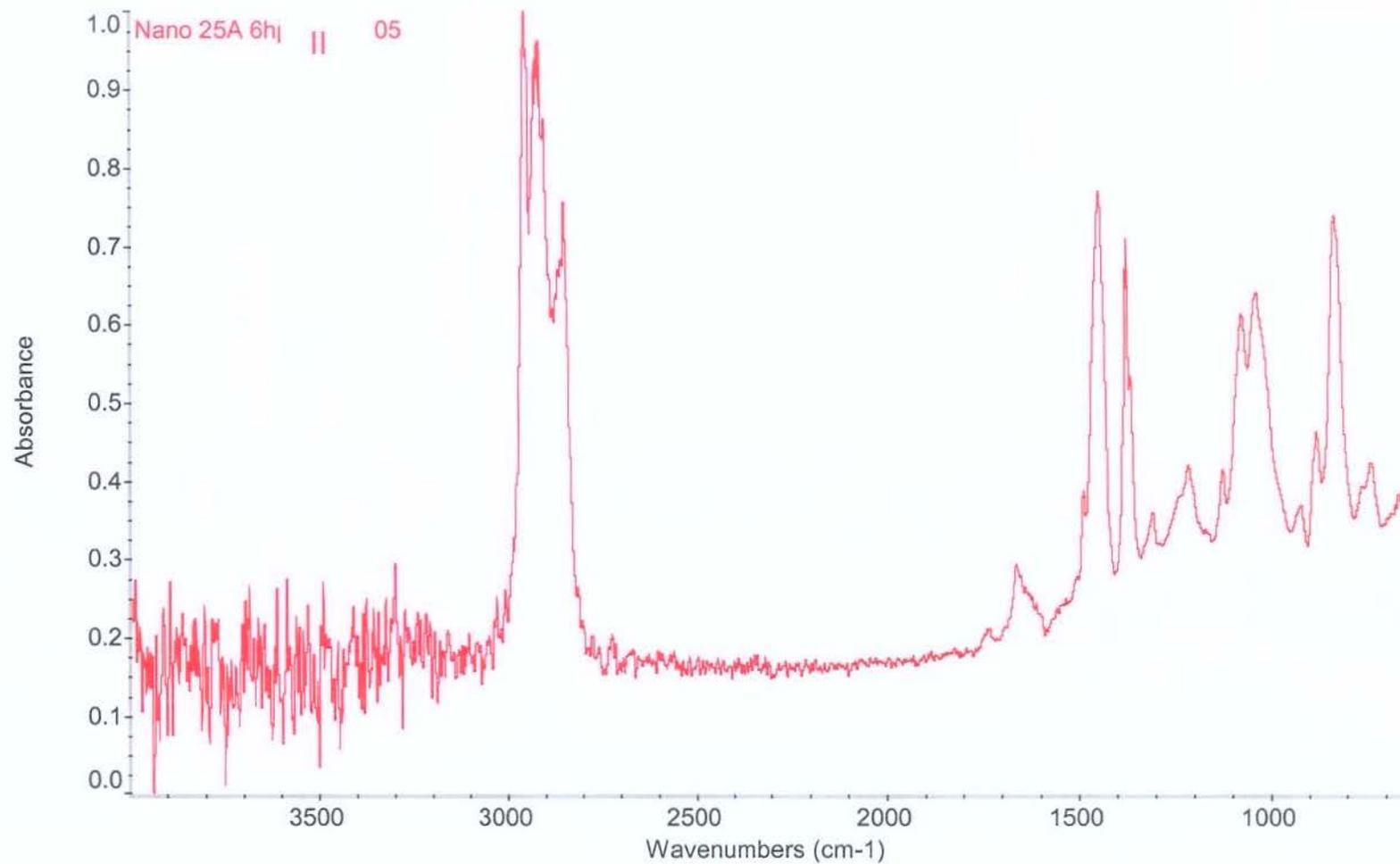
Espectrograma do Adesivo com Cloisite® 20A, na quantidade de 3 phr



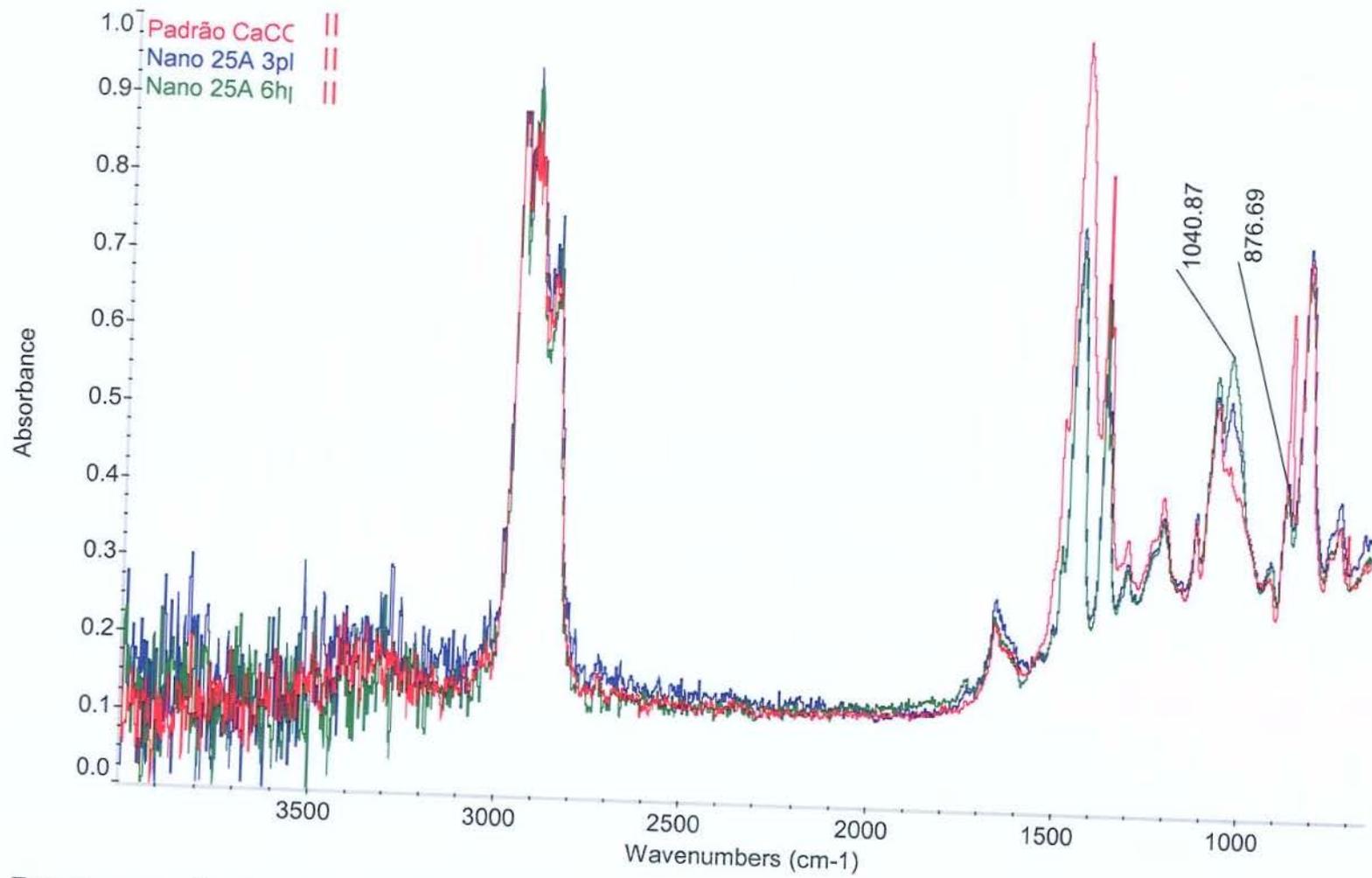
Espectrograma do Adesivo com Cloisite® 20A, na quantidade de 6 phr



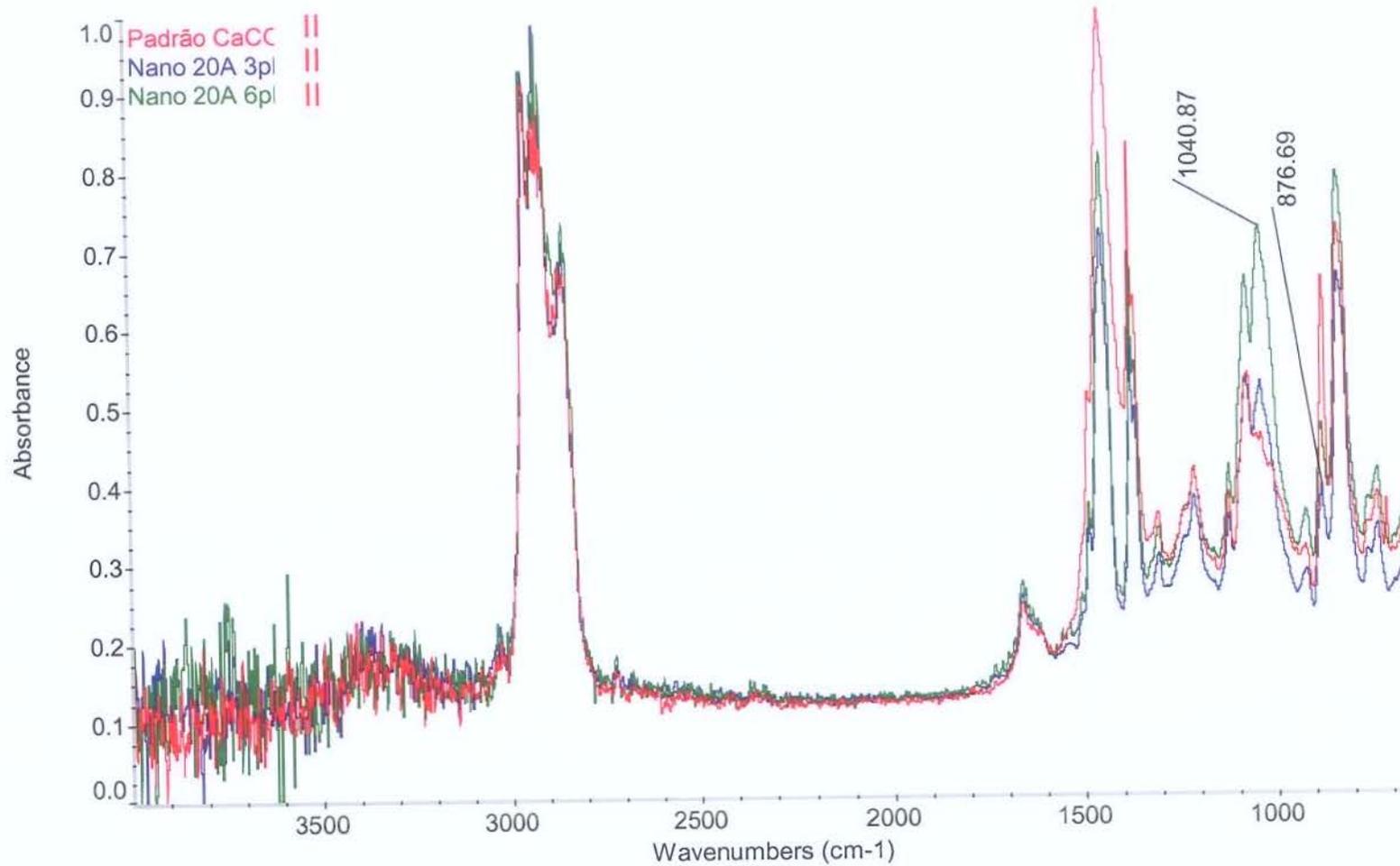
Espectrograma do Adesivo com Cloisite® 25A, na quantidade de 3 phr



Espectrograma do Adesivo com Cloisite® 25A, na quantidade de 6 phr



Espectrograma dos Adesivos com Cloisite® 25A, comparados com o adesivo padrão



Espectrograma dos Adesivos com Cloisite® 20A, comparados com o adesivo padrão