

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -  
PPGEM

**NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA SBR COM NANOARGILA  
ORGANICAMENTE MODIFICADA**

KARIN JANETE STEIN BRITO

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre  
2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -  
PPGEM

**NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA SBR COM NANOARGILA  
ORGANICAMENTE MODIFICADA**

KARIN JANETE STEIN BRITO  
Química Industrial

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos da Escola de Engenharia da UFRGS e no Laboratório do Centro Tecnológico de Polímeros SENAI-RS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre  
2009

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciências e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof<sup>fa</sup>. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Marly Maldaner Jacobi (IQ/UFRGS)

Prof. Dra. Adriana Tedesco (CETEPO/SENAI)

Prof. Dr. Sandro Campos Amico (EE/PPGEM/UFRGS)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Coordenador do PPGEM

Dedico ao Henrique, Fernando e Eduardo, por estarem sempre ao meu lado me apoiando e incentivando em todos os momentos e aos meus pais que sempre me estimularam a realizar um curso de pós-graduação.

## AGRADECIMENTOS

A Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Madalena, pela acolhida, confiança, amizade e orientação, imprescindíveis para a realização deste trabalho, meu sincero agradecimento.

A diretora do Centro Tecnológico de Polímeros SENAI-RS Viviane Hammel Lovison, grande incentivadora de projetos inovadores que através do convênio firmado com UFRGS-LAPOL e SENAI-CETEPO possibilitou a realização da maior parte de meu trabalho experimental no CETEPO, meu agradecimento em especial.

Aos colegas do SENAI CETEPO Gisele, Ezequiel, Adriana, Patrícia S., Jordão e Genilson pelas diversas colaborações. Especial agradecimento aos colegas Ana Paula e Alex pelas valiosas contribuições me auxiliando inúmeras vezes nas análises de TGA e elaboração das formulações dos nanocompósitos.

Aos colegas do LAPOL, Laíse e Pedro pela colaboração em minhas análises de DSC e DMA.

Ao LACER, em especial ao Prof. Carlos Pérez Bergmann por disponibilizar as instalações para a realização das análises de DRX, e ao Antonio Takimi sempre disposto a auxiliar com as análises e interpretações.

Ao CME por disponibilizar a infra-estrutura, e em especial a Moema pelo empenho na preparação das amostras para análise de Microscopia Eletrônica.

A Lanxess (Petroflex) pela doação das amostras de látex de SBR e SBR 1502, sem as quais não seria possível a realização de meu trabalho, em especial ao Luciano Machado pela preparação e envio das amostras e auxílio técnico no processo de coagulação do látex.

A Brasken (Petroquímica Triunfo) pela realização do ensaio de permeabilidade ao oxigênio, em especial ao coordenador de Laboratório Sr. Diógenes Luis Zacher e a Eng<sup>a</sup> Márcia Zanatta.

Ao Henrique, meu esposo e grande companheiro, que além de ter sido colega de faculdade, também nesta etapa de minha vida tem sido um incentivador constante, atuando algumas vezes como conselheiro, colaborador ou revisor de meu trabalho, e outras vezes apenas me ouvindo e acolhendo.

Aos meus filhos Fernando e Eduardo pelo amor, incentivo e muita compreensão quando muitas vezes já não tinha muita paciência e nem tanto tempo disponível para eles.

Aos meus pais por sempre terem me incentivado e apoiado em todas as etapas de minha vida.

Ao meu sogro e minha sogra pela paciência de muitas vezes me deixar falar sem parar até a angústia passar.

A minha amiga de fé, Vera sempre disposta a me auxiliar com os filhos e outras tantas.

A minha amiga Ivanir, meu braço direito, que sempre deu suporte a minha vida doméstica para que eu pudesse ir atrás do conhecimento e crescimento profissional.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

## **TRABALHOS PUBLICADOS OU APRESENTADOS EM CONGRESSOS E AFINS**

BRITO, K.J.S., FORTE, M.M.C. Nanocompósitos de SBR obtidos através da co-coagulação do látex com nanocarga. 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Porto de Galinhas, PE, 2008.

BRITO, K.J.S., JUNIOR, J.G., FORTE, M.M.C. Avaliação do efeito de nanoargila modificada na vulcanização de SBR através da curva reométrica e DSC. 10ºCBPol – Congresso Brasileiro de Polímeros. Foz do Iguaçu, PR, 2009.

BRITO, K.J.S., FORTE, M.M.C., JARDIM, A. P. N. Nanocompósitos de borracha SBR com nanoargila organicamente modificada. XIV Seminário de Atualidades Tecnológicas. Porto Alegre, RS, 2009.

## SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>VII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>XI</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>XII</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>XIV</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XV</b>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 Nanocompósitos Poliméricos .....	3
2.1.1 Estrutura e Propriedades das Nanoargilas.....	4
2.1.2 Métodos de Preparação dos Nanocompósitos Poliméricos .....	6
2.1.3 Tipos de Nanocompósitos Poliméricos .....	7
2.1.4 Caracterização de Nanocompósitos.....	9
2.2 Látices de Elastômeros Sintéticos.....	11
2.2.1 Látices de Borracha SBR .....	11
2.2.2 Coagulação dos Látices Elastoméricos.....	14
2.3 Formulação e Vulcanização de Nanocompósitos Elastoméricos .....	16
2.4 Propriedades dos Nanocompósitos.....	20
2.4.1 Características da Vulcanização .....	20
2.4.2 Reforço em Compostos Elastoméricos .....	23
2.4.3 Temperatura de Transição Vítreia ( $T_g$ ).....	23
2.4.4 Propriedade de Barreira em Elastômeros .....	24
3 OBJETIVO .....	26
4 EXPERIMENTAL .....	27
4.1 Materiais .....	27
4.2 Co-coagulação do Látex com Nanoargila.....	27
4.2.1 Primeira Etapa.....	27
4.2.2 Segunda Etapa.....	29
4.3 Preparação dos Nanocompósitos de SBR/OMMT .....	30
4.4 Vulcanização dos Nanocompósitos SBR/OMMT .....	32
4.5 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	32
4.6 Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC) .....	32

4.7	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	33
4.8	Reometria.....	33
4.9	Difração de Raios-X (DRX).....	33
4.10	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	34
4.11	Ensaio de Tração.....	34
4.12	Dureza.....	35
4.13	Permeabilidade ao Oxigênio.....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1	Processo de Co-coagulação Látex/OMMT.....	37
5.2	Efeito da OMMT na Vulcanização do SBR.....	45
5.3	Morfologia dos Nanocompósitos SBR/OMMT.....	50
5.4	Estabilidade Térmica e Composição dos Nanocompósitos SBR/OMMT.....	55
5.5	Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos SBR/OMMT.....	56
5.6	Influência da OMMT no Comportamento Térmico dos Nanocompósitos SBR/OMMT.....	58
5.7	Propriedade de Barreira dos Nanocompósitos SBR/OMMT.....	61
6	CONCLUSÕES.....	64
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1: Estrutura 2:1 de uma nanoargila lamelar .....	5
Figura 2-2: Esquema de diferentes tipos de compósitos resultantes das diferentes interações de silicatos lamelares e polímeros: (a) microcompósito, (b) nanocompósito intercalado, (c) nanocompósito esfoliado .....	8
Figura 2-3: Difractogramas de raios-X: (a) microcompósito; (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito esfoliado .....	9
Figura 2-4: Micrografia de MET de um nanocompósitos de SBR não vulcanizado com 4 phr de OMMT obtido por polimerização in situ .....	10
Figura 2-5: Esquema simplificado do ângulo de contato na interface sólido-líquido	12
Figura 2-6: Esquema representativo da molhabilidade de uma superfície sólida hidrófoba na presença de tenso-ativos .....	13
Figura 2-7: Ilustração esquemática do processo de mistura e co-coagulação do látex e argila lamelar proposto por Wu e colab. ....	15
Figura 2-8: Esquema do mecanismo de esfoliação proposto por Ma e colab.....	16
Figura 2-9: Esquema da transformação física das partículas no processo de mistura. ....	17
Figura 2-10: Ilustração esquemática da vulcanização da borracha .....	18
Figura 2-11: Formação de MBTS polissulfídico via complexação com zinco (a) e o complexo de Zn formado (b) .....	19
Figura 2-12: Esquema do mecanismo de reticulação do elastômero com enxofre e MBTS .....	20
Figura 2-13: Representação esquemática da curva reométrica.....	21
Figura 2-14: Modelo ilustrativo do caminho de difusão de moléculas gasosas em um polímero carregado com nanoargila lamelar .....	25
Figura 4-1: Sistemas utilizados para a preparação da suspensão SBR/OMMT (a) e co-coagulação da suspensão SBR/OMMT (b).....	28
Figura 4-2: Látex de SBR co-coagulado com OMMT antes(a) e após secagem (b).	29
Figura 4-3: Fotografia do misturador aberto utilizado na preparação dos nanocompósitos de SBR/OMMT. ....	30
Figura 4-4: Fluxograma da preparação dos nanocompósitos de SBR/OMMT.....	31
Figura 4-5: Durômetro Shore A adaptado a um suporte. ....	35
Figura 4-6: Fotografia do Equipamento Ox –Tran <sup>®</sup> 2/21 para medida da taxa de transmissão de O <sub>2</sub> . ....	36
Figura 5-1: Curvas de TGA da perda de massa (a) e da derivada (b) do SBR sem nanocarga (LBH), dos co-coagulados com 3 phr de OMMT (LNC3) homogeneizados e da Cloisite 20 A. ....	39
Figura 5-2: Curvas de TGA da perda de massa (a) e da derivada (b) do SBR sem nanocarga (LBH), dos co-coagulados com 9 phr de OMMT (LNC9) homogeneizados e da Cloisite 20 A. ....	39

Figura 5-3: Difractogramas de raios-X das amostras do co-coagulado com 3 (a) e 9 phr (b) de OMMT, homogeneizadas ou não. ....	41
Figura 5-4: Espectros de DRX das amostras de co-coagulados de SBR/OMMT preparados sob diferentes condições e homogeneizadas a 50°C, e da Cloisite® 20 A. ....	42
Figura 5-5: Difractogramas de raios-X dos co-coagulados SBR/OMMT homogeneizados com 3, 6, e 9 phr de nanocarga (LNC3-168, LNC6-168 e LNC9-168, respectivamente), do SBR puro (LB-Branco) e da Cloisite® 20 A. ....	43
Figura 5-6: Fotografia de lâminas dos co-coagulados homogeneizados LNC3-168, LNC6-168 e LNC9-168 e do SBR puro (LB-Branco). ....	45
Figura 5-7: Curvas reométricas a 160°C dos nanocompósitos de SBR com 3 (FLNC3-168), 6 (FLNC6-168) e 9 phr (FLNC9-168) de OMMT e do composto sem OMMT (FLB). ....	46
Figura 5-8: Complexo MBTS com íon zinco estabilizado por amina ....	47
Figura 5-9: Curvas de DSC do composto de SBR sem OMMT (a) e dos nanocompósitos de SBR com 3 (b), 6 (c) e 9 phr (d) de OMMT. ....	48
Figura 5-10: Difractogramas de raios-X dos nanocompósitos SBR/OMMT com 3 (a), 6 (b) e 9 phr (c) de nanocarga antes e após vulcanização e da Cloisite® 20 A. ....	51
Figura 5-11: Micrografias de MET dos nanocompósitos SBR/OMMT vulcanizados FLNC3-168 (a), FLNC6-168 (b) e FLNC9-168 (c). ....	53
Figura 5-12: Curvas de TGA de perda de massa (a) e derivada (b) do SBR sem nanocarga (FLB), da Cloisite® 20A e dos nanocompósitos de SBR/OMMT vulcanizados com 3 (FLNC3-168), 6 (FLNC6-168) e 9 phr (FLNC9-168) de nanoargila. ....	55
Figura 5-13: Curvas tensão-deformação dos nanocompósitos vulcanizados nos $t_{90}$ a 160°C. ....	57
Figura 5-14: Curvas de DSC dos nanocompósitos FLNC3-168, FLNC6-168 e FLNC9-168 e do composto de SBR sem OMMT (FLB) vulcanizados nos respectivos $t_{90}$ . ....	59
Figura 5-15: Curva de DMA dos nanocompósitos FLB (a), FLNC3-168 (b), FLNC6-168(c) e FLNC9-168 (d) vulcanizados. ....	61
Figura 5-16: Variação da taxa de transmissão de O <sub>2</sub> com o tempo para os nanocompósitos FLNC3-168, FLNC6-168 e FLNC9-168 e para o composto de SBR sem OMMT(FLB). ....	62

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1: Diversas cargas utilizadas em compostos de borracha .....	3
Tabela 2-2: Componentes de uma formulação de borracha segundo sua função ...	16
Tabela 4-1 : Quantidades e condições utilizadas na preparação da co-coagulação do SBR/OMMT – 1ª etapa .....	28
Tabela 4-2: Quantidades e condições utilizadas na preparação da co-coagulação do SBR/OMMT – 2ª etapa .....	30
Tabela 4-3: Formulações dos nanocompósitos de SBR/OMMT .....	31
Tabela 5-1: Resíduo dos co-coagulados de SBR/OMMT não homogeneizados .....	38
Tabela 5-2: Temperatura de degradação na taxa de perda máxima ( $T_{máx}$ ) e resíduo dos co-coagulados SBR/OMMT homogeneizados por TGA.....	40
Tabela 5-3: Parâmetros reométricos da vulcanização dos nanocompósitos de SBR/OMMT e do composto de SBR sem OMMT .....	46
Tabela 5-4: Temperatura e calor de reação da vulcanização dos nanocompósitos de SBR/OMMT.....	50
Tabela 5-5: Temperatura de decomposição, percentual de perda de massa e resíduo da Cloisite 20A, do composto de SBR e dos nanocompósitos SBR/OMMT vulcanizados .....	56
Tabela 5-6: Módulo a 100 e 300%, tensão e alongamento na ruptura e dureza dos nanocompósitos de SBR/OMMT e do composto sem nanoargila .....	57
Tabela 5-7: Valores da $T_g$ dos nanocompósitos e composto de SBR sem OMMT determinados por DSC e DMA.....	60
Tabela 5-8: Taxa de transmissão e coeficiente de permeabilidade do oxigênio nos nanocompósitos de SBR/OMMT e composto de SBR.....	62

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

6 PPD:	(N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina)
ASTM:	American Society for Testing and Materials
C <sub>18</sub> :	cadeia carbônica com 18 átomos de carbono
CEC	capacidade de troca de cátion ou cation exchange capacity
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (HT) <sub>2</sub> N <sup>+</sup> ]:	sal de amônia quaternário
Cloisite <sup>®</sup> 20 A:	nanoargila organicamente modificada com sal quaternário de amônia ou OMMT
C <sub>p</sub> :	calor específico
d:	distância interplanar
ΔH <sub>v</sub> :	calor ou entalpia da reação de vulcanização
d <sub>001</sub> :	distância interplanar no plano (001)
d <sub>hkl</sub> :	distância interplanar entre as lamelas da argila no plano hkl
DMA:	análise dinâmico-mecânica
DRX:	difração de raios-X
DSC:	calorimetria exploratória de varredura
E:	espessura da amostra
E':	módulo de armazenamento
E'':	módulo de perda
G*:	módulo de cisalhamento complexo
G':	módulo de cisalhamento elástico
G'':	módulo de cisalhamento viscoso
H <sup>+</sup> :	cátion hidrogênio
MBT:	2 – mercaptobenzotiazol
MBTS:	2,2' – ditiobenzotiazol
MET:	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MH:	torque máximo
ML:	torque mínimo
MMT:	montmorilonita
MMT-Na <sup>+</sup> :	montmorilonita sódica
n:	ordem de difração
NBR:	borracha nitrílica
NR:	borracha natural
O <sub>2</sub> GTR:	taxa de transmissão de oxigênio
OMMT:	montmorilonita organicamente modificada

P:	pressão parcial de oxigênio
$P^{*}O_2$ :	coeficiente de permeabilidade ao oxigênio
phr:	partes por cem de borracha (parts per hundred of rubber)
RPA:	Rubber Process Analyser
SBR:	copolímero de estireno-butadieno
SBR 1502:	copolímero de estireno-butadieno polimerizado com 25% de estireno
$t_{90}$ :	tempo ótimo de cura
$\tan(\delta)$ :	tangente delta
$T_f$ :	temperatura final
$T_g$ :	temperatura de transição vítrea
TGA:	Análise Termogravimétrica
TMTD:	dissulfeto de tetrametiltiurã
TMTM:	monossulfeto de tetrametiltiurã
$T_o$ :	temperatura inicial
$T_p$ :	temperatura de pico
$t_{s1}$ :	tempo de pré-vulcanização medido uma unidade de torque acima do torque mínimo
$t_{sx}$ :	tempo de scorch ou pré-vulcanização
$W_{S/L}$ :	trabalho de adesão entre a superfície sólido e líquido
$\lambda$ :	comprimento de onda
$\gamma_{L/Ar}$ :	tensão superficial entre o líquido e o ar
$\gamma_{S/Ar}$ :	tensão superficial entre o sólido e o ar
$\gamma_{S/L}$ :	tensão superficial entre o sólido e o líquido

## RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o método de intercalação via co-coagulação na preparação de nanocompósitos de SBR com uma montmorilonita organicamente modificada (OMMT) com o objetivo de desenvolver nanocompósitos com propriedade de barreira a gases superior aos compostos elastoméricos convencionais. Foram preparados nanocompósitos de SBR com enxofre e MBTS contendo 3, 6 e 9 phr de OMMT avaliando-se as melhores condições de incorporação da OMMT *in-situ* durante a co-coagulação. Também foi avaliada a influência da nanoargila na cura e nas propriedades do SBR. Os compósitos foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria (TGA) e difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise dinâmico-mecânica (DMA) e ensaios físicos (tração e dureza). O processo com maior tempo (168 h) de intumescimento da OMMT no látex de SBR e a co-coagulação rápida foi a melhor condição de processo para a obtenção de nanocompósitos com morfologia intercalada. A avaliação da cura dos nanocompósitos por DSC e pela curva reométrica permitiu verificar que a OMMT acelera a reação de reticulação do SBR por enxofre. A avaliação dos nanocompósitos não vulcanizados por DRX mostrou que houve intercalação de SBR nas nanocamadas da OMMT independente do teor desta e das condições utilizadas na co-coagulação do látex. A morfologia dos nanocompósitos vulcanizados, avaliada por DRX e MET, revelou que houve esfoliação parcial e intercalação da OMMT para os três teores de nanoargila utilizados. Os nanocompósitos avaliados apresentaram pequenas variações na  $T_g$  em relação ao composto de SBR sem nanoargila. O coeficiente de permeabilidade ao oxigênio avaliado em filmes dos nanocompósitos decresceu com o aumento do teor de OMMT incorporada nestes, sendo para o nanocompósito de SBR com 9 phr, 44% menor que o observado para o filme sem OMMT. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos com 6 e 9 phr de OMMT foram significativamente superiores ao composto sem OMMT. Verificou-se que o método de incorporação da OMMT *in-situ* durante a co-coagulação látex de SBR foi eficiente, embora ainda possa ser otimizado.

## ABSTRACT

In this study, the preparation method of SBR-clay nanocomposites by co-coagulating both the latex and the organically modified montmorillonite (OMMT) were investigated in order to achieve nanocomposites with good gas barrier property. SBR-clay nanocomposites prepared with 3, 6 and 9 phr of OMMT were cured with MBTS and sulfur evaluating the best conditions for OMMT incorporation during in-situ co-coagulation. The nanoclay influence on the SBR reaction cure and the nanocomposite properties was evaluated. The composites were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), dynamic mechanical analysis (DMA) and physical tests. The process with the longest OMMT swelling (168 h) in the SBR latex and the fastest co-coagulation rate was the best option for the production of intercalated nanocomposites. The evaluation of the SBR cure by DSC and rheometric curve showed that the OMMT accelerates the elastomer crosslinking reaction by sulfur. XRD analyses of the uncured nanocomposites through showed intercalated morphology independent of the nanoclay content and conditions in the latex co-coagulation process. The morphology of the cured nanocomposites showed OMMT partial intercalation and exfoliation for the three concentrations of nanoclay used. The nanocomposites evaluated showed small variations in glass transition temperature when compared with the nanoclay free SBR compound. The coefficient of oxygen permeability in the nanocomposite films decreased with the amount of OMMT, being 44% lower in the nanocomposite with 9 phr compared to the pattern without OMMT. The mechanical properties of nanocomposites with 6 and 9 phr of OMMT were significantly higher than the compound without nanoclay. The method of OMMT in-situ incorporation during the co-coagulation of SBR latex was found effective; although it can still be improved.

# 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos pesquisas envolvendo nanocompósitos de materiais poliméricos pelo uso de nanocargas, tipo nanoargilas de silicato lamelares e nanotubos de carbono, têm sido alvo de muitos pesquisadores. Vários trabalhos sobre nanocompósitos mostram que baixos teores de nanocarga incorporada nestes, causam melhorias significativas nas propriedades mecânicas e térmicas, na barreira a gases e na resistência à chama e a solventes quando comparados ao composto de borracha convencional [1,2].

A argila lamelar mais utilizada em compósitos poliméricos tem sido a montmorilonita sódica (MMT- $\text{Na}^+$ ). Esta é composta por duas camadas de silicato tetraédrico intercalado por uma camada de aluminato octaédrico, sendo hidrofílica. Para uso em uma matriz polimérica, os cátions sódicos são substituídos por cátions orgânicos de sal quaternário de amônio, modificando a hidrofiliidade da nanoargila com aumento da distância interplanar, tornando-se uma argila organofílica (OMMT) mais compatível com o polímero [3]. No entanto, para que se obtenha um nanocompósito polimérico com melhoria significativa de propriedades é necessário que haja esfoliação das lamelas da OMMT na matriz polimérica além de uma boa interação entre estes, sendo que o incremento nas propriedades depende do tipo de nanoestrutura presente no nanocompósito; se esfoliada, intercalada ou ambas. Quatro métodos têm sido empregados na preparação de nanocompósitos de silicatos lamelares de acordo com a técnica utilizada, sendo estes a polimerização *in-situ*, intercalação via solução, intercalação por fusão e intercalação via coagulação [2, 4-7].

Apesar do uso de nanoargilas ser mais usual com polímeros termoplásticos, alguns nanocompósitos de matriz elastomérica têm sido propostos, como os de borracha nitrílica (NBR/nanoargila) [8] e de borracha estireno-butadieno (SBR/nanoargila) [9] para uso em revestimento interno de pneus (“*innerliners*”), devido a significativa redução na permeabilidade a gases. Segundo Zhang e colab. [10], nanocompósitos de SBR esfoliados, obtidos pelo processo de polimerização *in situ*, com 2,5 a 4% de OMMT apresentaram valores de  $T_g$  superiores, melhor estabilidade térmica e maior tensão e alongamento na ruptura que o SBR puro, o que mostra a viabilidade de uso de nanocargas. O método de intercalação via co-

coagulação tem sido muito estudado com nanoargilas *in natura*, ou não modificadas, devido a sua característica hidrofílica e alta afinidade com a água. Poucos estudos foram realizados com processo de co-coagulação com nanoargilas organicamente modificadas (OMMT) [11], principalmente aquelas contendo radical orgânico relativamente extenso (C<sub>18</sub>), altamente hidrofóbico. Por outro lado, o método de intercalação via co-coagulação em relação aos demais processos é um método simples, de baixo custo e ambientalmente correto.

A borracha SBR, por ser um elastômero *commoditie* amplamente utilizado na indústria de transformação da borracha, merece ser melhor investigada quanto ao seu potencial para uso como nanocompósito polimérico. Assim neste trabalho, amostras de látex de SBR contendo uma OMMT foram preparadas através do processo de co-coagulação na presença da nanoargila, e usadas para a preparação de nanocompósitos elastoméricos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão aborda os métodos e tipos de nanocompósitos poliméricos, os tipos de látices e coagulação destes, bem como a vulcanização e suas principais propriedades.

### 2.1 Nanocompósitos Poliméricos

Nos compostos de borracha normalmente são utilizadas cargas na forma de partículas muito finas. Estas cargas são usualmente divididas em dois grupos: cargas inertes e cargas reforçantes. Cargas inertes, tais como as argilas e carbonato de cálcio, são adicionadas na borracha para aumentar o volume e reduzir custo, isto porque sua capacidade de reforço é limitada devido ao tamanho de partícula e baixa atividade superficial. Ao contrário, as cargas reforçantes, tais como negro de fumo e sílica são incorporados na borracha para realçar as propriedades mecânicas, para mudar a condutividade elétrica, para melhorar as propriedades de barreira ou a resistência à ignição ou fogo. No entanto, pelo menos 20% em peso deste tipo de carga são necessários para uma melhora significativa nas propriedades. Este alto nível de carga pode reduzir a processabilidade dos compostos de borracha e aumentar significativamente o peso nos produtos finais de borracha limitando algumas aplicações na indústria [7,12]. As cargas mais utilizadas em compostos de borracha e um exemplo de nanoargila lamelar estão listados na Tabela 2-1, com seus respectivos tamanhos de partículas.

**Tabela 2-1: Diversas cargas utilizadas em compostos de borracha [13, 14]**

Tipo de carga	Tamanho de partícula (microns)
Carbonato de cálcio natural	1 - 20
Carbonato de cálcio precipitado	0,1 - 1,0
Argilas convencionais	0,5 - 10
Sílicas precipitadas	0,02 - 0,1
Sílica pirogênica	0,01 - 0,02
Negro de fumo	0,01 - 0,1
Montmorilonita (nanoargila lamelar)	0,001 (espessura) 0,03 – 0,5 (comprimento)

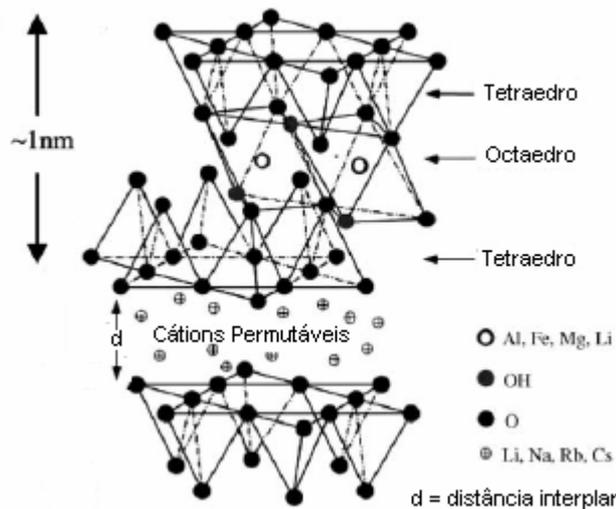
Neste contexto, surgem os nanocompósitos como uma nova classe de compósitos, que são materiais poliméricos carregados com partículas que possuem dimensões nanométricas em pelo menos um dos eixos geométricos. Podemos distinguir três tipos de nanocompósitos, dependendo de quantas dimensões das partículas dispersas estão no intervalo de nanômetros. Quando as três dimensões estão na ordem nanométrica, têm-se partículas isodimensionais, tais como as nanopartículas esféricas da sílica ou do negro de fumo. Quando duas dimensões estão na escala nanométrica e a terceira é maior, formando uma estrutura alongada, têm-se como exemplo os nanotubos de carbono. Um terceiro tipo de nanocompósito é caracterizado quando temos apenas uma única dimensão no intervalo nanométrico. Neste caso as partículas estão presentes na forma de placas ou lamelas de um ou poucos nanômetros de espessura para centenas a milhares de nanômetros de comprimento. Este grupo de nanocompósitos é chamado de nanocompósitos polímero-silicato lamelar [2].

A dispersão das nanopartículas lamelares nos polímeros é bastante pobre devido a sua incompatibilidade com os polímeros e a grande proporção área/volume. Portanto, surfactantes orgânicos e compatibilizantes são necessários com o objetivo de melhorar a dispersão destas nanopartículas em matrizes poliméricas. Por exemplo, as superfícies dos silicatos lamelares são hidrofílicas e é necessária uma modificação adequada das superfícies da argila através do uso de surfactantes orgânicos. O produto obtido é conhecido como organoargila, a qual pode ser delaminada em camadas em nanoescala pelas moléculas do polímero, levando a formação de nanocompósitos de polímero-argila. Estes nanocompósitos pertencem a uma classe emergente de materiais híbridos orgânico-inorgânicos que exibem melhora nas propriedades mecânicas, térmicas, óticas, resistência ao calor, diminuição na permeabilidade a gases com um nível muito baixo de carga comparada com os compostos convencionais [4,15].

### **2.1.1 Estrutura e Propriedades das Nanoargilas**

As argilas minerais comumente utilizadas em nanocompósitos são silicatos lamelares com estrutura conhecida como 2:1 (duas placas tetraédricas e uma placa octaédrica – Figura 2-1). Um dos silicatos lamelares mais estudados em nanocompósitos é a montmorilonita (MMT). Sua rede cristalina consiste de camadas

em duas dimensões onde uma placa octaédrica central de alumina ou magnésia é fundida a dois tetraedros externos de sílica pela ponta de tal forma que os íons de oxigênio da placa octaédrica também pertencem às placas tetraédricas. A espessura da camada é em torno de 1 nm e as dimensões laterais destas camadas podem variar de 300 Å a muitos microns. Estas camadas se organizam de forma empilhada com um intervalo regular de van der Waals entre elas chamadas de galerias ou distância interplanar “d” [5].



**Figura 2-1: Estrutura 2:1 de uma nanoargila lamelar [5 traduzida].**

Com a finalidade de tornar estes silicatos lamelares mais organofílicos, os cátions hidratados da galeria podem ser trocado por surfactantes catiônicos tal como um alquil amônio. A argila modificada ou “organoargila” sendo organofílica, sua energia superficial é baixada tornando-se mais compatível com os polímeros orgânicos, além do que esta modificação resulta num alargamento do espaço da galeria, ou seja, um aumento na distância interplanar “d”. Sendo assim, estes polímeros podem ser capazes de intercalar dentro das galerias sob condições experimentais bem definidas [2,4].

Este tipo de argila é caracterizado por uma moderada carga superficial negativa (conhecida como a capacidade de troca catiônica “cation exchange capacity - CEC”, expressa em meq/100g). A carga da camada não é localmente constante assim como varia de camada para camada e deve ser considerada como um valor médio sobre todo cristal. Proporcionalmente, mesmo se uma pequena parte do balanço de carga de cátions está localizada na superfície do cristal, a

maioria destas trocas de cátions está localizada dentro das galerias [2,4].

Dentre os silicatos lamelares, a MMT é particularmente atrativa como reforço para nanocompósitos porque ela encontra-se comercialmente disponível em larga quantidade e sua química de intercalação é bem entendida. A argila MMT- Na<sup>+</sup> (montmorilonita natural ou sódica) é hidrofílica e expande os espaços interlamelares quando imersa em água. A superfície da argila pode ser convertida de hidrofílica para organofílica via troca de cátion Na<sup>+</sup> por íons alquilamônio incluindo cátion de alquilamônio primários, secundários, terciários e quaternários sob condições adequadas. O espaço entre as camadas do silicato depende grandemente do comprimento da cadeia alquil (ou orgânica) e da proporção de área de secção transversal para a área disponível por cátion, ou seja, a capacidade de troca de cátion (CEC) do silicato lamelar [2,4,5].

A conversão da argila inorgânica hidrofílica para uma “organoargila” hidrofóbica também aumenta as propriedades de adesão interfacial entre fases orgânica e inorgânica quando uma matriz polimérica hidrofóbica esta envolvida [4,5].

### 2.1.2 Métodos de Preparação dos Nanocompósitos Poliméricos

Quatro métodos de preparação de nanocompósitos poliméricos de silicatos lamelares têm sido empregados de acordo com a técnica utilizada para dispersão e esfoliação da nanoargila. Estes métodos são [7]:

- **Polimerização *in-situ***: neste método o silicato lamelar é intumescido com a solução do monômero ou o monômero líquido de tal forma que a formação do polímero possa ocorrer entre e em torno das lamelas intercaladas. A polimerização pode ser iniciada por calor, por radiação, por difusão de um iniciador adequado ou por um catalisador fixado entre as lamelas através de troca iônica antes da etapa de intumescimento pelo monômero [10,16].
- **Intercalação via solução**: neste método o silicato lamelar organicamente modificado é primeiramente intumescido com o solvente. Então, o polímero dissolvido no solvente é misturado na dispersão do silicato lamelar, difundindo suas cadeias poliméricas entre as camadas de argila. Após a remoção do solvente, as estruturas intercaladas são mantidas resultando em nanocompósitos polímero-

argila. Este método normalmente usa solventes orgânicos e argilas modificadas organicamente [17, 18].

- **Intercalação por fusão:** neste método o polímero e a nanoargila, normalmente organicamente modificada, são misturados no estado fundido sob cisalhamento. As cadeias do polímero movem-se lentamente da massa fundida para as galerias do silicato para formar nanocompósitos intercalados ou esfoliados. Este método não utiliza solventes orgânicos sendo compatível com os processos industriais comuns [19, 20, 21].

- **Intercalação via co-coagulação de látex e silicato lamelar:** o método de co-coagulação de látex com silicatos lamelares é um método muito promissor para a preparação de nanocompósitos elastômero-silicato lamelar, pois além de não apresentar problemas ambientais tem um processo de obtenção simples. As técnicas de composição do látex começam com a dispersão do silicato em água que atua como um agente de intumescimento próprio para a hidratação dos cátions dentro das galerias do silicato lamelar. O elastômero em forma de látex é então adicionado e misturado por um período de tempo, juntamente com a dispersão de silicato lamelar em água seguido por uma co-coagulação [22, 23, 24]. No caso da utilização de silicatos lamelares organicamente modificados, devido à característica hidrófoba destes materiais, é necessária a adição de substâncias tenso-ativas, tais como sabões de ácidos graxos ou resinosos, para permitir a molhabilidade da argila e seu intumescimento pela água.

### 2.1.3 Tipos de Nanocompósitos Poliméricos

Em geral, silicatos lamelares possuem lâminas ou camadas lamelares da ordem de 1 nm de espessura e alta razão de aspecto (10-1000) que proporciona uma elevada área específica e, conseqüentemente favorece uma maior interação carga/polímero, muito superior à observada em compósitos convencionais. Dependendo da força de interação interfacial entre a matriz polimérica e o silicato lamelar (modificado ou não), e o grau de dispersão deste último quatro tipos de compósitos de polímero e silicatos lamelares podem ser obtidos, como descritos a seguir e esquematizados na Figura 2-2:

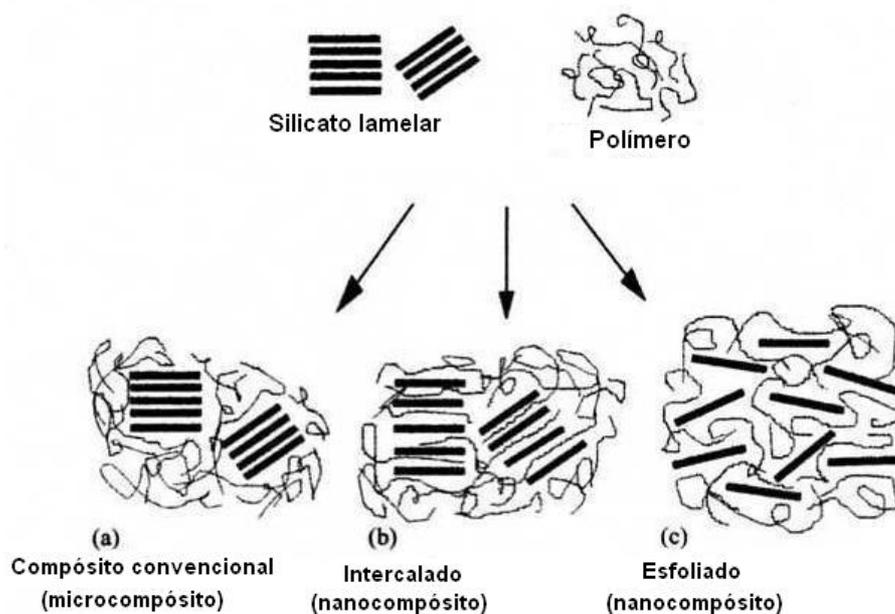
- **Compósitos convencionais:** também denominados de microcompósitos nos

quais silicatos lamelares atuam como carga convencional. Algumas cargas com dimensões da ordem de microns, ditas convencionais, normalmente utilizadas em elastômeros são os negro de fumos, o carbonato de cálcio, a sílica precipitada e outras cargas inorgânicas (Figura 2-2a).

- **Nanocompósitos intercalados:** são formados pela inserção de cadeias de polímero entre as lâminas de silicato lamelar em proporções regulares, resultando em um espaçamento interlamelar homogêneo, independente da razão de polímero/argila. Nesse tipo de material a espessura da camada intercalada corresponde a poucas camadas moleculares de polímero (Figura 2-2b).

- **Nanocompósitos esfoliados ou delaminados:** as camadas ou lamelas individuais da argila estão totalmente separadas e dispersas na matriz polimérica contínua. A estrutura ordenada do silicato lamelar é perdida e a distância média entre as lâminas esfoliadas depende da quantidade da argila. Normalmente a quantidade de argila num nanocompósito esfoliado é muito menor que num nanocompósito intercalado (Figura 2-2c).

- **Nanocompósitos Intermediários:** nestes nanocompósitos elastoméricos frequentemente encontram-se estruturas parcialmente intercaladas e esfoliadas [7].



**Figura 2-2: Esquema de diferentes tipos de compósitos resultantes das diferentes interações de silicatos lamelares e polímeros: (a) microcompósito, (b) nanocompósito intercalado, (c) nanocompósito esfoliado [2 traduzida].**

### 2.1.4 Caracterização de Nanocompósitos

As técnicas fundamentais para avaliar a estrutura dos nanocompósitos são as técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), as quais são ferramentas essenciais para se caracterizar as estruturas intercaladas ou esfoliadas dos nanocompósitos [17].

O DRX é utilizado para identificar o grau de intercalação ou esfoliação da nanoargila na matriz polimérica. Para uma estrutura intercalada, o pico característico (001) tende a deslocar-se para ângulos  $2\theta$  menores devido ao aumento do espaçamento basal ou interplanar. Embora o espaço entre as lamelas aumente, ainda existe força atrativa entre as lamelas do silicato suficiente para manter as mesmas em uma estrutura ordenada. O DRX permite determinar a distância entre as lamelas ou distância interplanar do silicato lamelar e destes em nanocompósitos intercalados [4]. Quando a distância interplanar excede 8 nm nos nanocompósitos poliméricos ou quando as lamelas se tornam relativamente desordenadas e levam à formação de nanocompósitos esfoliados, nenhum pico é observado no DRX devido à perda do registro estrutural das camadas [2]. A Figura 2-3 mostra um microcompósito onde não ocorreram intercalação nem esfoliação da nanoargila (a), um nanocompósito intercalado (b) e um nanocompósito esfoliado (c).

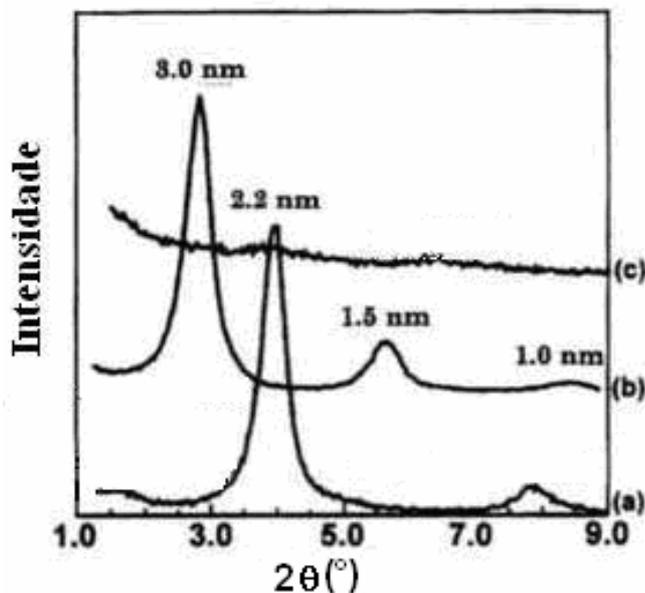
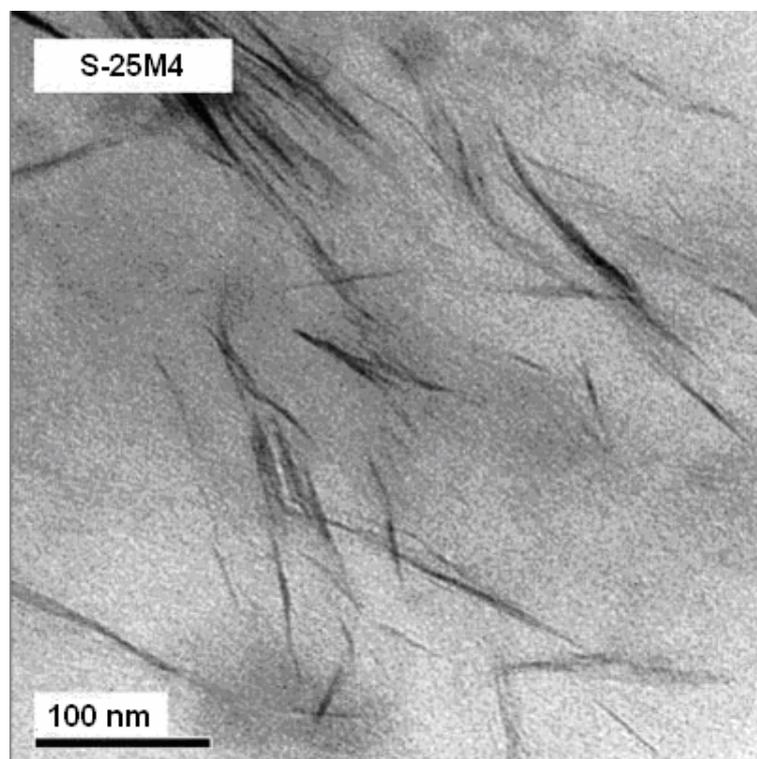


Figura 2-3: Difratogramas de raios-X: (a) microcompósito; (b) nanocompósito intercalado; (c) nanocompósito esfoliado [2 traduzida].

A ausência de picos de difração de Bragg no nanocompósito indica que a nanoargila está completamente esfoliada, mas tal observação não pode ser usada como única evidência da formação de estrutura esfoliada. Conforme já apontado por Morgan e Gilman [25], a análise de DRX pode levar a falsas interpretações da extensão da esfoliação. Vários fatores, tais como, concentração muito baixa da argila, o alargamento do pico e a orientação preferencial podem levar a uma interpretação errônea dos espectros de DRX. A baixa concentração de argila e o alargamento dos picos podem conduzir a um falso resultado de esfoliação. Assim como, efeitos de orientação preferencial podem resultar na falsa conclusão de que a esfoliação não ocorreu. Segundo Eckel e colab. [26], a análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) é extremamente necessária para confirmar se houve ou não a formação de nanocompósitos esfoliados. A Figura 2-4 mostra a micrografia de MET de um nanocompósito de SBR (com razão estireno:butadieno de 25:75) obtido por polimerização in situ com 4 phr de OMMT (NANNOLIN DK4) não vulcanizado. Pode-se observar estrutura esfoliada com as camadas da OMMT dispersas na matriz do copolímero em monocamadas ou empilhadas em 2-3 camadas [10].



**Figura 2-4: Micrografia de MET de um nanocompósitos de SBR não vulcanizado com 4 phr de OMMT obtido por polimerização in situ [10].**

## **2.2 Látices de Elastômeros Sintéticos**

Látices de elastômeros sintéticos são dispersões coloidais de polímeros amorfos obtidos em geral por polimerização em emulsão. Normalmente as partículas ou micelas apresentam geometria aproximadamente esférica e diâmetro da ordem de 5 a 100 nm, dependendo do tipo de látex [27-29]. A polimerização em emulsão ocorre em um sistema composto por um ou mais monômero disperso em um meio normalmente aquoso. Vários ingredientes são utilizados neste processo de polimerização para obtenção da emulsão além daqueles essenciais que inclui os iniciadores de polimerização e os geradores de micelas ou emulsificantes (usualmente sabões ou tenso-ativos). Outros componentes considerados como aditivos são os agentes de transferência de cadeia para controle da massa molar, os eletrólitos ou controladores de viscosidade, os tampões e os finalizadores de reação [27]. O gerador de micelas é usualmente um eletrólito coloidal e sua função é formar micelas estáveis no meio reacional, mesmo quando presente em baixa concentração. Sabões de sal de sódio ou potássio de ácidos graxos de cadeia saturada longa são particularmente adequados como geradores de micelas, por exemplo, os sabões derivados do ácido oleico. Os agentes emulsificantes, geralmente sabões aniônicos, mais comuns são o oleato de potássio e sódio. Outros tipos de sabões também utilizados são os derivados de ácidos resinosos, em particular ácidos resinosos desproporcionados. Estes podem ser usados como tal ou combinados com sabões de ácidos graxos [27].

### **2.2.1 Látices de Borracha SBR**

Existem muitos tipos de látices de estireno-butadieno conhecidos comercialmente obtidos por polimerização em emulsão. Eles podem ser polimerizados a frio (5°C) ou a quente (50°C). Os SBRs polimerizados a frio apresentam propriedades mecânicas superiores e são mais comuns enquanto que os polimerizados a quente geram produtos com elevada resiliência, alta viscosidade e melhores propriedades adesivas. Um dos SBRs em emulsão mais utilizados industrialmente é o SBR 1502 polimerizado a frio, com relação estireno/butadieno de 25/75. Os agentes emulsificantes ou geradores de micelas geralmente são sabões aniônicos sendo os mais comuns o oleato de potássio e o estearato de sódio, podendo-se utilizar ainda sabões resinosos. O látex obtido após uma

conversão máxima de cerca de 70%, apresenta-se com um teor de sólidos da ordem de 28 a 30%. Uma característica importante dos látices é o sinal da carga elétrica das partículas, que no caso do SBR 1502 é negativa, pois se trata de um látex aniônico [30].

Outro fator importante na tecnologia dos látices é a estabilidade. Os látices são sós liofóbicos os quais tem uma tendência de agregação das partículas. Devido ao movimento Browniano, são freqüentes os choques entre as partículas dispersas em um meio líquido, sendo que a estabilidade de uma dispersão é determinada pela interação entre as partículas durante esses choques. As forças de atração de van de Waals que se manifestam entre as partículas são as principais causas de agregação; a estabilidade da dispersão é devida a forças que se opõem à agregação, de natureza coulombica e da afinidade partícula-solvente [15]. Os látices sintéticos possuem em geral uma elevada estabilidade mecânica e química em função dos emulsificantes ou sabões que são utilizados durante o processo de polimerização [28].

Segundo Ma e colab. [11] a formação de uma suspensão estável do silicato lamelar em água é um pré-requisito para o processo de emulsão, também denominado de co-coagulação de látex e silicato lamelar. Uma suspensão pode ser considerada estável quando não ocorre aglomeração, coagulação ou floculação das partículas sólidas. Para que haja a formação de uma suspensão estável de silicato lamelar, seja modificado organicamente ou não, com o látex de SBR, é necessário que as partículas sólidas deste silicato sejam molhadas pelo líquido da emulsão do látex. Esta molhabilidade está relacionada com o ângulo teta ( $\theta$ ) de contato do líquido com a superfície sólida mostrado esquematicamente na Figura 2-5.

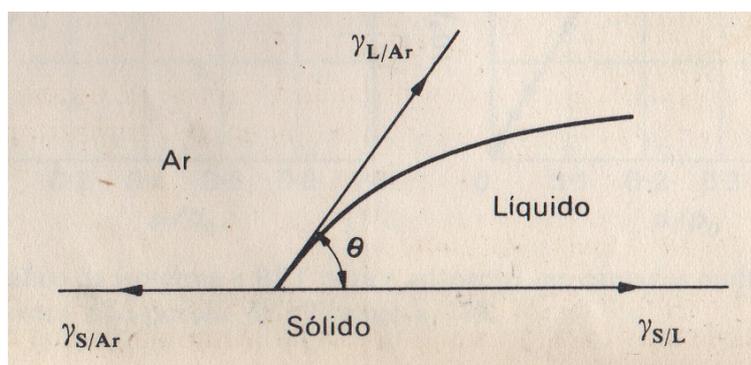


Figura 2-5: Esquema simplificado do ângulo de contato na interface sólido-líquido [31].

As forças superficiais podem ser representadas por tensões superficiais ( $\gamma$ ), atuando na direção das superfícies e está representada pela Equação 2-1:

$$\gamma_{S/Ar} = \gamma_{S/L} + \gamma_{L/Ar} \cos\theta \quad \text{Equação 2-1}$$

Onde:

$\gamma_{S/Ar}$  é a tensão superficial entre o sólido e o ar

$\gamma_{S/L}$  é a tensão superficial entre o sólido e o líquido

$\gamma_{L/Ar}$  é a tensão superficial entre líquido e o ar

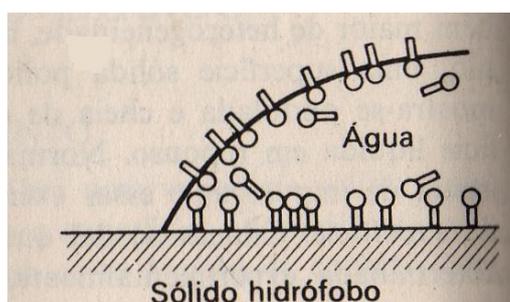
A combinação da Equação 2-1 com a equação de Dupré ( $W_{S/L} = \gamma_{S/Ar} + \gamma_{L/Ar} - \gamma_{S/L}$ ), resulta na Equação de Young (Equação 2-2):

$$W_{S/L} = \gamma_{L/Ar} (1 + \cos\theta) \quad \text{Equação 2-2}$$

Onde o  $W_{S/L}$  é o trabalho de adesão entre a superfície sólido e líquido.

O sólido se mostrará completamente umedecido pelo líquido se o ângulo de contato for nulo, e somente parcialmente umedecido se o ângulo de contato tiver um valor finito. Ausência completa de umedecimento implicaria num ângulo de contato de  $180^\circ$ , o que constitui uma situação impossível, já que requer um  $W_{S/L} = 0$ ; ou  $\gamma_{L/Ar} = \infty$ . Haverá sempre certa atração sólido-líquido [31].

O espalhamento de água sobre uma superfície sólida hidrófoba (como uma nanoargila organicamente modificada) é consideravelmente favorecido pela adição de agentes tenso-ativos, aumentando  $W_{S/L}$  e diminuindo  $\gamma_{L/Ar}$ , de modo que, de acordo com a Equação de Young,  $\theta$  diminui pelos dois motivos [31]. A Figura 2-6 mostra de forma esquemática a ação do tenso-ativo numa superfície sólida hidrófoba, como da OMMT, numa suspensão aquosa.



**Figura 2-6: Esquema representativo da molhabilidade de uma superfície sólida hidrófoba na presença de tenso-ativos [31].**

Materiais tenso-ativos são empregados como agentes umectantes em muitos casos em aplicações industriais, como por exemplo, na polimerização por emulsão da borracha SBR. Além de provocar um abaixamento de  $\gamma_{L/Ar}$ , é importante que o agente de umedecimento provoque também um abaixamento de  $\gamma_{S/L}$ . Portanto, o agente tenso-ativo deve ser adequado à natureza específica da superfície sólida em questão.

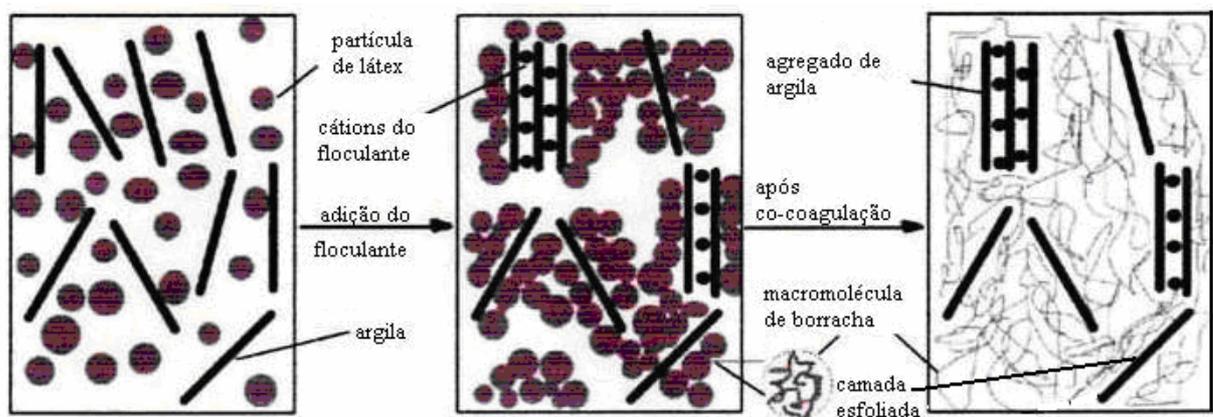
### 2.2.2 Coagulação dos Látices Elastoméricos

A coagulação pode ser provocada por efeito químico (acidez), efeito físico (agitação) e efeito térmico (calor). Os coagulantes provocam a coagulação do látex através de substâncias ácidas e de sais metálicos. Normalmente as partículas de látex são dotadas de cargas negativas as quais são neutralizadas pelos íons  $H^+$  do ácido. As partículas assim se atraem provocando a coagulação. Normalmente, antes da coagulação propriamente dita com ácidos tem-se a etapa de cremagem que consiste na adição de sais metálicos monovalentes, tal como o NaCl, visando uma pré-coagulação com pequenos coágulos, o que melhora a eficiência do processo de coagulação [28,29].

A co-coagulação de látex de SBR com negro de fumo ou óleo plastificante para obtenção de “masterbatches” de borracha sólida com negro de fumo ou óleo é uma prática bastante usual na indústria produtora de borracha sintética [30,32,33]. Este processo permite a obtenção de materiais com grande uniformidade e limpeza no seu manuseio. O procedimento para a produção de “masterbatch” de SBR/negro de fumo envolve a dispersão de negro de fumo em água a qual contém um pouco de álcali e também um aril sulfonato de polialquileno ou um sulfonato de lignina como agente dispersante. Emulsões de óleos e dispersões de antioxidantes podem ser adicionadas ao mesmo tempo. A etapa de co-coagulação é crítica. Se um coagulante, como uma solução ácido-sal, é adicionado lentamente, então o coagulado inicial contém uma grande porção de negro de fumo e pode conduzir a formação de esferas duras, rígidas as quais são difíceis de dispersar nos processos subseqüentes. Uma co-coagulação rápida é recomendada, a qual pode ser conseguida pela adição de excesso de solução coagulante na mistura de látex [27].

No processo de co-coagulação de látex de SBR com argila lamelar os fatores

que afetam o nível de dispersão final da nanoargila nos nanocompósitos incluem principalmente o tamanho das partículas de látex de borracha, a proporção de látex de borracha para a suspensão de argila e a velocidade de co-coagulação. Segundo Wu e colab. [22] pode-se esperar que o menor tamanho de partículas de látex, o maior conteúdo de látex e a mais rápida velocidade de co-coagulação do látex de borracha e argila, proporcionem nanocompósitos com menos agregados não esfoliados e, até mesmo, nanocompósitos completamente esfoliados. Os nanocompósitos de borracha preparados por estes autores apresentaram estrutura parcialmente esfoliada com a borracha separando as camadas da argila em lamelas individuais ou somente agregados de silicato lamelar de espessura nanométrica sem intercalação de borracha entre as camadas de argila. O mecanismo proposto para este processo de co-coagulação de látex de SBR com argila lamelar não modificada para obtenção de nanocompósitos está esquematizado na Figura 2-7, o qual também é compartilhado por Wang e colab. [9].



**Figura 2-7: Ilustração esquemática do processo de mistura e co-coagulação do látex e argila lamelar proposto por Wu e colab. [22 traduzida].**

Zhang e colab. [6] prepararam nanocompósitos com látex de borracha SBR e argila lamelar não modificada pelo método de co-coagulação. No entanto, não houve melhoria significativa das propriedades provavelmente devido à fraca interface entre a argila hidrofílica e a matriz hidrofóbica. Ma e colab. [11], utilizando baixas concentrações de uma organoargila com características hidrofílicas e hidrofóbicas obtiveram uma suspensão estável de látex de SBR em água. Foi observado esfoliação da nanoargila através de análises de DRX e MET a qual foi atribuída ocorrer durante o processo de co-coagulação havendo baixa intercalação de borracha entre as galerias das lamelas da nanocarga. A mistura do nanocompósito por cisalhamento permitiu maior intercalação de borracha nos

espaços interlamelares, sendo que a esfoliação final foi atingida e estabilizada durante a vulcanização a qual foi provocada pela reação da dupla ligação da molécula de SBR com a dupla ligação da parte orgânica da argila modificada. A Figura 2-8 mostra o esquema proposto para este mecanismo de esfoliação.

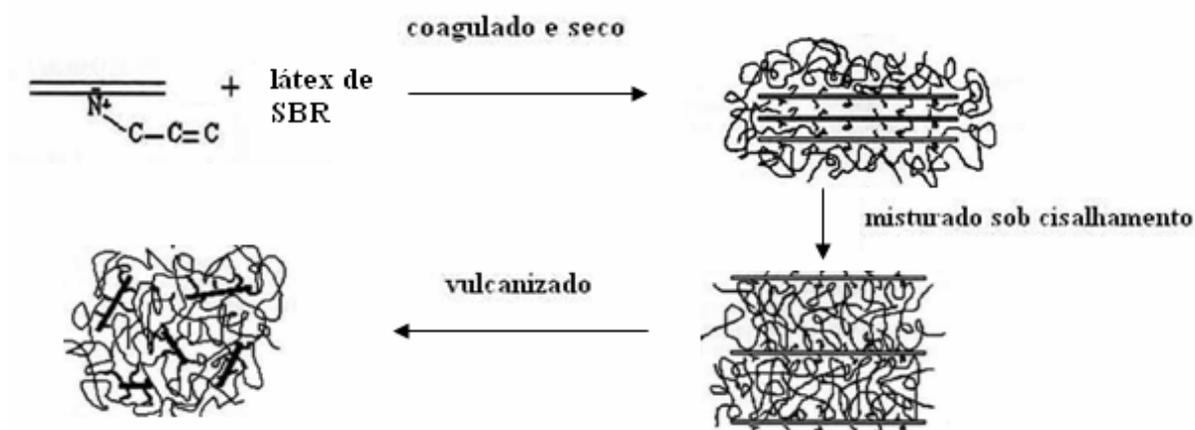


Figura 2-8: Esquema do mecanismo de esfoliação proposto por Ma e colab. [11 traduzida].

### 2.3 Formulação e Vulcanização de Nanocompósitos Elastoméricos

Na formulação de compostos de borracha é necessário selecionar e combinar elastômeros e aditivos para que após a mistura intensiva dos ingredientes e a vulcanização se atinja as propriedades físico-mecânicas, dinâmicas e químicas necessárias ao produto final. A Tabela 2-2 representa uma formulação genérica de borracha onde os ingredientes estão classificados conforme sua função na formulação.

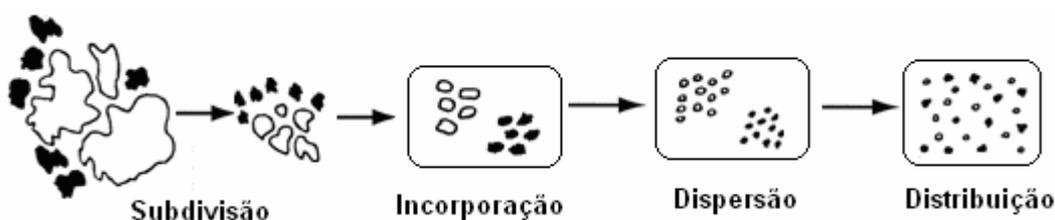
Tabela 2-2: Componentes de uma formulação de borracha segundo sua função

Função	Formulação	
	Exemplos	
Elastômeros	NR, SBR, NBR	
Ativadores da vulcanização	óxido de zinco, ácido esteárico	
Aceleradores	MBTS, MBT, TMTD, TMTM	
Agentes de cura ou vulcanização	enxofre, peróxidos orgânicos	
Agentes de proteção	antioxidantes fenólicos ou amínicos	
Auxiliares de processo	sabões de ácidos graxos ou ésteres	
Cargas	negro de fumo, sílica precipitada, argilas	
Plastificantes	óleos minerais, ftalatos	
Outros ingredientes	pigmentos, agentes de expansão, retardadores	

Em uma composição de borracha, usualmente, utilizam-se vários ingredientes ou aditivos os quais tem uma função específica e correspondente impacto nas propriedades, processabilidade e custo do composto, sendo que a quantidade de cada ingrediente é expressa em phr (parts for hundred of rubber), que significa partes por cem de borracha.

A elaboração de um composto de borracha é feito através da adição e mistura dos aditivos ao elastômero para posteriormente vulcanizá-lo e obter o artefato final. O processo de mistura permite a incorporação completa dos ingredientes sólidos bem como a dispersão uniforme destes ingredientes na borracha. A preparação da mistura pode ser dividida basicamente em quatro etapas conforme a transformação física das partículas sólidas, ou mais precisamente com relação às cargas, conforme ilustrado na Figura 2-9.

A preparação de compostos de borracha pode ser realizada em misturadores abertos ou cilindros e misturadores fechados do tipo Banbury ou Haake [34, 35].

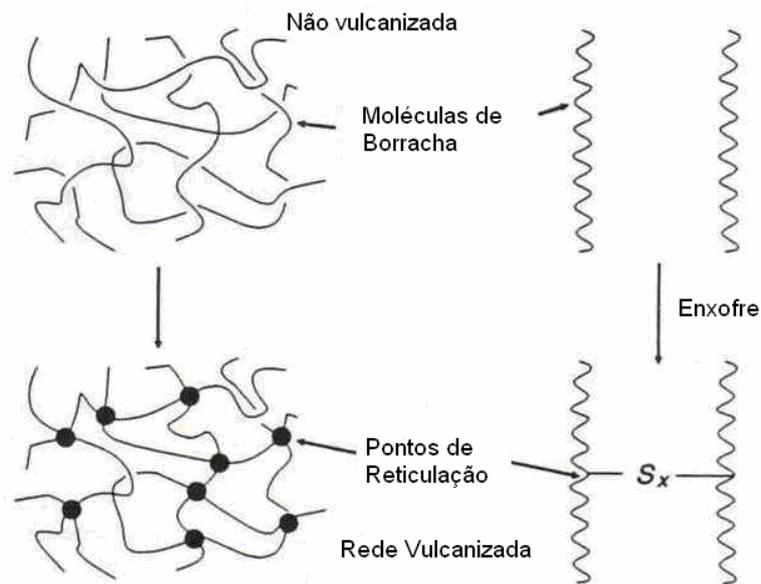


**Figura 2-9: Esquema da transformação física das partículas no processo de mistura.**

No processo de vulcanização, as macromoléculas do elastômero são interligadas para formar uma rede tridimensional, conforme ilustrado na Figura 2-10, o que reduz a mobilidade e movimento devido às ligações cruzadas entre estas. A ligação cruzada pode ser formada por um grupo de átomos de enxofre em uma cadeia curta ou por um único átomo de enxofre podendo estes serem ainda doados por compostos orgânicos capazes de liberar átomos de enxofre. Outros compostos empregados para a formação de estruturas elastoméricas tridimensionais, são peróxidos orgânicos, resinas e íons metálicos polivalentes. O processo de vulcanização ou reação de reticulação denomina-se cura, e as substâncias que promovem a reticulação são denominadas agentes de cura [35, 36].

A vulcanização, ou seja, a obtenção de uma rede tridimensional polimérica é

a principal responsável pela passagem do polímero de seu estado original, predominantemente plástico para o estado elastomérico, o que o torna insolúvel em solventes e aumenta a sua resistência a deterioração causada pelo calor ou luz no processo de envelhecimento. De acordo com Flory [37], a força retrátil para resistir à deformação é proporcional ao número de ligações cruzadas por unidade de volume do elastômero. Logo, um aumento no número de ligações cruzadas conduz a um aumento na resistência a deformação do elastômero.

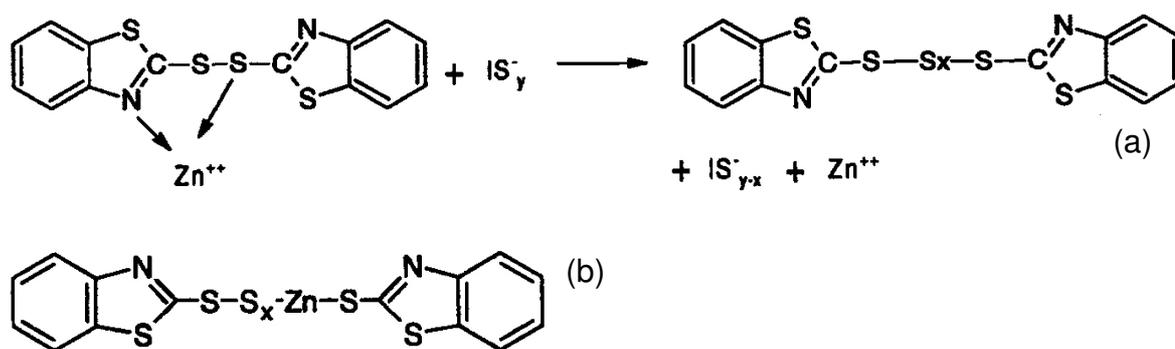


**Figura 2-10: Ilustração esquemática da vulcanização da borracha [36 traduzida].**

A vulcanização com enxofre só é aplicável para elastômeros com insaturações na cadeia principal ou em grupos laterais. O tipo de ligação cruzada que ocorre no caso da vulcanização com enxofre depende grandemente do sistema de vulcanização utilizado na formulação da borracha. As ligações podem ser predominantemente mono-, di- ou polissulfídicas. As cadeias da borracha também podem ser modificadas por grupos sulfídicos cíclicos e por grupos pendentes de aceleradores-terminados [38]. Os ativadores reduzem o tempo de vulcanização e melhoram as propriedades do artefato vulcanizado, e a combinação do óxido de zinco e ácido esteárico é a mais amplamente utilizada em formulações de borracha vulcanizadas com enxofre. O uso de aceleradores na formulação aumenta a velocidade de vulcanização com enxofre e melhora as propriedades finais do composto de borracha vulcanizado.

A função exata do ativador ZnO é altamente dependente do tipo de

acelerador presente no sistema de vulcanização, atuando como catalisador na formação de macromoléculas complexas. O teor de átomos de enxofre inserido no acelerador, isto é, no MBTS, aumenta na presença de ZnO devido a interação dos íons  $Zn^{+2}$  com o acelerador o que favorece a formação do complexo e a inserção do enxofre como pode ser vista na Figura 2-11 (a) e (b) [38].



**Figura 2-11: Formação de MBTS polissulfídico via complexação com zinco (a) e o complexo de Zn formado (b) [38].**

Os complexos de zinco-acelerador reagem com os hidrogênios alílicos da cadeia insaturada com formação de intermediários de borracha ligada, os quais são denominados precursores da reticulação. Estes, então, podem reagir com outros intermediários de borracha ligada ou com outras cadeias de polímero para formar a reticulação propriamente dita. Na Figura 2-12 pode-se observar o mecanismo proposto para um sistema de vulcanização de elastômero com enxofre tendo como acelerador 2,2' – ditiobenzotiazol (MBTS) e ativador o óxido de zinco (ZnO) na presença de ácido esteárico.

A formação dos precursores de reticulação é a etapa chave da aceleração na vulcanização com enxofre. O enxofre anexado ao zinco no complexo de sulfuração tem um caráter nucleofílico devido à presença do zinco. Quando aminas são liberadas de algum constituinte presente num sistema de vulcanização com ácido esteárico, estas aumentam a nucleofilicidade do enxofre no complexo de zinco reforçando a sua solubilidade e a reatividade aumentando a taxa de formação do precursor de reticulação [38-39].

A velocidade de formação da reticulação pode ser ajustada pela seleção de aceleradores ou pela adição de pequenas quantidades de um co-acelerador

(acelerador secundário), que aumentam grandemente a velocidade de cura. No entanto, podem diminuir a resistência ao *scorch* (tempo de pré-vulcanização).

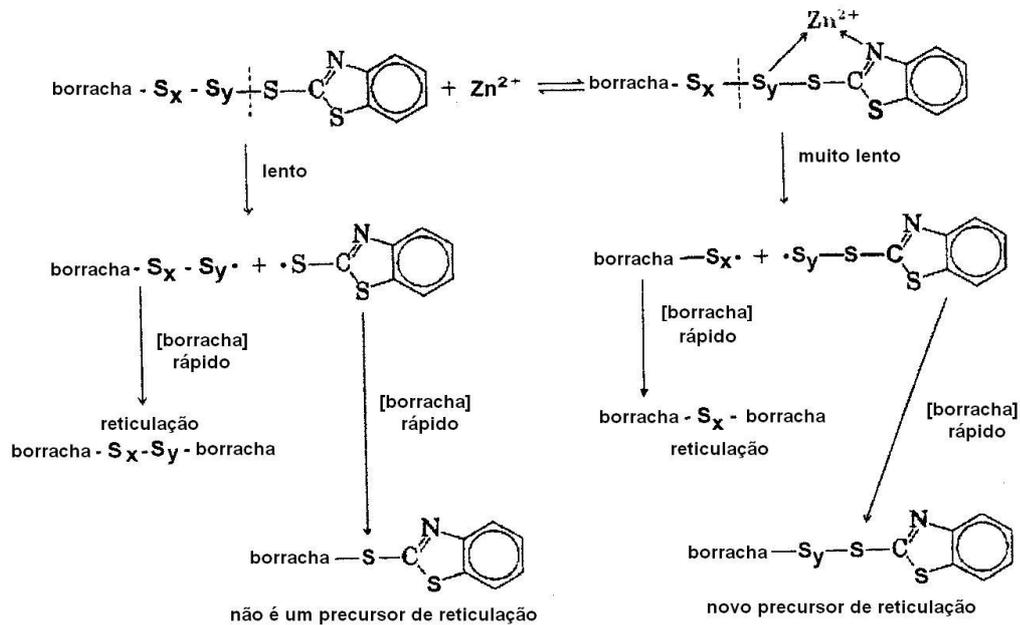


Figura 2-12: Esquema do mecanismo de reticulação do elastômero com enxofre e MBTS [40 traduzida].

## 2.4 Propriedades dos Nanocompósitos

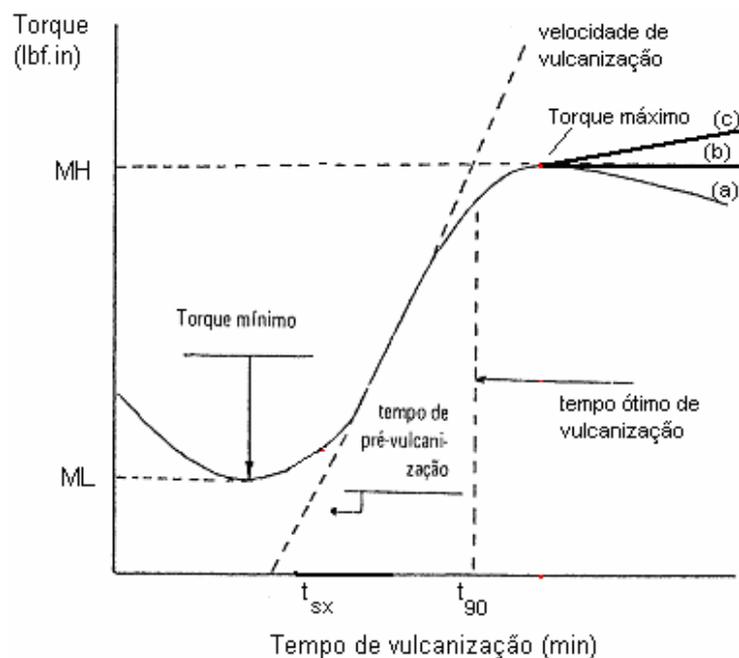
### 2.4.1 Características da Vulcanização

A reação de vulcanização pode ser caracterizada relativamente fácil medindo-se a evolução das ligações cruzadas em função do tempo em uma temperatura elevada, usualmente chamada de curva de vulcanização ou curva reométrica é obtida com auxílio de um equipamento denominado reômetro. Com este reômetro torcional (dinâmico) o torque ou módulo de cisalhamento pode ser medido em função do tempo em uma determinada temperatura. Está implicitamente assumido que o módulo é proporcional ao aumento da concentração das ligações cruzadas durante o processo de vulcanização.

A Figura 2-13 representa três curvas reométricas com comportamentos distintos (a, b e c). Inicialmente o torque diminui devido à diminuição da rigidez pelo aquecimento da amostra, até um valor mínimo (torque mínimo - ML). Então, começa a vulcanização aumentando o torque até um valor máximo, podendo diminuir

novamente (curva com reversão - a) ou permanecer constante (curva com platô - b) ou ainda subir continuamente (curva - c).

A região inicial da curva reométrica (até  $t_{sx}$ ) é denominada região de pré-vulcanização ou *scorch*, a qual é dada pelo tempo requerido, a uma dada temperatura, para o início da vulcanização. Nesta região ocorre a quebra do acelerador e formação do agente ativo, e de grupos pendentes [41].



**Figura 2-13: Representação esquemática da curva reométrica.**

A região onde a curva é ascendente até o torque atingir seu valor máximo é denominada de região de vulcanização, a qual é medida pelo aumento do torque requerido para manter uma dada amplitude de oscilação a uma determinada temperatura. O torque é proporcional ao módulo elástico para pequenas deformações. Como o torque é medido na temperatura elevada de vulcanização a porção deste, devido a efeitos viscosos, é mínima. Desta forma, assume-se que o incremento no torque durante a vulcanização é proporcional ao número de ligações cruzadas formadas por unidade de volume de elastômero [36].

Após a vulcanização tem-se a região de pós-vulcanização, a qual indica o comportamento do material quando exposto em altas temperaturas por um longo período de tempo. O material pode sofrer degradação ou reversão (curva a – Figura

2-13), pode ser estável termicamente e atingir um platô na temperatura do ensaio (curva b – Figura 2-13) ou continuar aumentando a reticulação por um longo período de tempo subindo continuamente sem atingir platô (curva c – Figura 2-13). Isto depende principalmente do tipo de polímero e sistema de vulcanização.

Segundo a norma ASTM D 5289 [42], as seguintes medidas podem ser obtidas da curva torque x tempo de vulcanização, conforme indicadas na Figura 2-13:

- Torque máximo (MH): Medida da rigidez ou módulo de cisalhamento da amostra completamente vulcanizada em dada temperatura de vulcanização obtida como ponto máximo da curva.
- Torque mínimo (ML): medida da rigidez da amostra não vulcanizada obtida como o ponto mais baixo da curva.
- Tempo de scorch ou pré-vulcanização ( $t_{sx}$ ): Medida do tempo no qual começa a vulcanização, indicado pelo aumento de uma ( $t_{s1}$ ) ou duas ( $t_{s2}$ ) unidades de torque acima do torque mínimo.
- Tempo ótimo de vulcanização ( $t_{90}$ ): Tempo necessário para se atingir 90% do torque máximo na curva reométrica.
- Razão de vulcanização: medida da razão de vulcanização baseada na diferença entre o tempo ótimo de vulcanização e o tempo de scorch, definida como:  $100 / (t_{90} - t_{sx})$ .

A reação de vulcanização de um elastômero também pode ser avaliada através do calor ou entalpia de reação ( $\Delta H_v$ ) determinada através de parâmetros cinéticos por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Brazier e Nickel [43] estudaram o efeito da adição de aceleradores orgânicos na reação de vulcanização da borracha natural com enxofre e encontraram uma boa correlação entre o  $\Delta H_v$  da reação determinado por DSC e a extensão da vulcanização determinada pela curva reométrica. Um dos métodos empregados para a determinação da entalpia de reação é o método Borchardt-Daniels sob uma única taxa de aquecimento. Os cálculos dos parâmetros cinéticos baseiam-se na relação entre as áreas parciais do pico da curva de DSC não-isotérmica e o calor liberado na reação [44]; ou seja, o cálculo da entalpia da reação de vulcanização baseia-se na área sob o pico exotérmico da curva de DSC não isotérmica.

## 2.4.2 Reforço em Compostos Elastoméricos

O reforço em um composto elastomérico vulcanizado é entendido como a melhoria de uma ou mais propriedades pela adição de um ingrediente na matriz polimérica. O reforço pela adição de carga ao elastômero é normalmente avaliado através da variação das propriedades mecânicas; tais como, resistência à tração e dureza, do composto vulcanizado quando comparado ao mesmo composto sem carga. Além disso, o reforço nos elastômeros é muito dependente das propriedades do polímero, propriedades da carga e processamento do composto. Segundo Frölich e colab. [45] os principais fatores que influenciam no reforço dos elastômeros pela adição de cargas são: tamanho das partículas ou área superficial, quantidade, estrutura e atividade superficial da carga. No caso de nanocompósitos elastoméricos a área superficial da nanoargila lamelar determina uma grande área de contato entre a nanocarga e a matriz polimérica. A atividade superficial da nanoargila, quando modificada organicamente, contribui para uma forte interação interfacial entre a matriz polimérica e os silicatos lamelares, sendo o fator predominante com relação às interações carga-carga e carga-polímero. Além disso, a estrutura lamelar da nanoargila é determinante na restrição dos movimentos das cadeias do elastômero sob deformação. Tudo isso contribui fortemente para o grande poder de reforço das nanoargilas lamelares organicamente modificadas em nanocompósitos elastoméricos.

Meneghetti e colab. [3] estudaram o reforço provocado pela MMT-Na<sup>+</sup> e quatro diferentes argilas organicamente modificadas em nanocompósitos de SBR obtidos pelo processo de intercalação por fusão. Os nanocompósitos de SBR com nanoargila modificada organicamente apresentaram aumentos mais significativos nas propriedades tensão-deformação e dureza nas diversas concentrações avaliadas quando comparados com o composto de SBR puro. Variações na capacidade de reforço foram observadas e atribuídas às diferenças de compatibilidade do SBR com os diferentes tipos de nanoargilas e teores destas presentes no nanocompósito.

## 2.4.3 Temperatura de Transição Vítreia ( $T_g$ )

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de um polímero é fortemente influenciada pela flexibilidade da cadeia principal, polaridade, grupo lateral, simetria,

copolimerização, massa molecular, densidade de reticulação, cristalinidade e ramificações. Existem fatores externos que podem modificar a temperatura de transição vítrea, entre eles a presença de plastificantes, normalmente atuam reduzindo a  $T_g$ , e as cargas, sendo que seu efeito sobre a  $T_g$  depende do tipo e quantidade da mesma e como esta interação afeta a mobilidade das cadeias poliméricas. Liu e colab. [46] verificaram que as  $T_g$ s dos nanocompósitos de borracha natural (NR) com organoargilas preparados por grafitação e método de intercalação em látex foram levemente superiores à borracha natural pura vulcanizada, em ambos os métodos utilizados para avaliação (DSC e DMA). Resultado semelhante foi encontrado por Meneghetti e colab. [3], porém com nanocompósitos de borracha SBR com nanoargilas natural e organicamente modificadas preparados pelo processo de intercalação por fusão.

#### **2.4.4 Propriedade de Barreira em Elastômeros**

A permeabilidade é uma função da solubilidade e taxa de difusão do gás no elastômero, e depende principalmente da sua estrutura química, apesar de existirem outros fatores que influenciam esta propriedade, tais como a densidade, cristalinidade e massa molar do polímero, bem como o grau de orientação das moléculas, reticulação ou vulcanização e a presença de cargas ou plastificantes. A espessura do filme utilizado no experimento de medida da permeabilidade, em princípio, não afeta o coeficiente de permeabilidade, de difusão e de solubilidade. Na prática, diferentes valores de permeabilidade podem ser obtidos para filmes com diferentes espessuras, devido a variações no caminho de difusão do gás, na orientação e grau de cristalinidade do polímero [47].

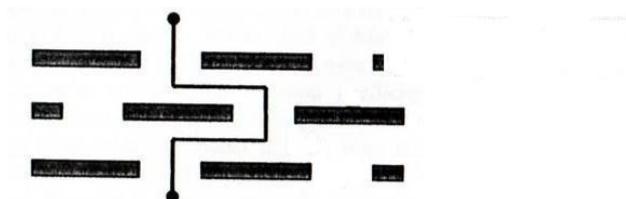
A permeação do gás através dos polímeros envolve três estágios:

- Dissolução do gás na amostra;
- Difusão do gás dissolvido através da amostra e;
- Dessorção do gás da amostra.

Após certo período de tempo, o qual depende do coeficiente de difusão e da espessura do filme, atinge-se um estado estacionário de fluxo do gás através do filme e a concentração permanece constante no decorrer do tempo.

Em elastômeros vulcanizados, os quais apresentam estrutura amorfa

reticulada, a difusão do gás ocorre através da fração de volume livre. A introdução de nanoargilas lamelares nos polímeros melhora a propriedade de barreira destes materiais, pois confere um caminho mais tortuoso ao gás ao longo da matriz polimérica e uma pequena quantidade de partículas lamelares reduz significativamente a difusão deste, conforme ilustrado na Figura 2-14. O valor máximo, em termos de barreira ou impedimento a passagem do gás, se obtém no caso de uma esfoliação total da nanoargila na matriz polimérica [48].



**Figura 2-14: Modelo ilustrativo do caminho de difusão de moléculas gasosas em um polímero carregado com nanoargila lamelar [48].**

Sorrentino e colab. [48] afirmam que microcompósitos, assim como os nanocompósitos intercalados, geralmente apresentam parâmetros de difusibilidade de gases muito próximos aos polímeros puros, enquanto que nanocompósitos esfoliados apresentam valores muito inferiores, mesmo com baixa quantidade de nanoargila. Segundo Osman & Atallah [49] a redução do coeficiente de permeabilidade de polímeros contendo partículas lamelares depende fortemente da razão de aspecto que por sua vez depende do grau de esfoliação.

Wu e colab. [22] mostraram que nanocompósitos de SBR, NR, NBR com 20 phr de MMT obtidos pelo processo de co-coagulação com látex tiveram a permeabilidade ao nitrogênio reduzida em cerca de 50% quando comparados aos respectivos elastômeros puros vulcanizados. Gatos e colab. [50] obtiveram nanocompósitos de borracha nitrílica hidrogenada (HNBR) com diferentes tipos de OMMT e compararam com um composto de HNBR puro e outro utilizando sílica precipitada como carga. Verificaram uma diminuição significativa na permeabilidade ao oxigênio dos nanocompósitos em relação ao composto de HNBR puro e com sílica. Isto foi atribuído ao caminho mais tortuoso percorrido pelo gás devido à presença e ao grau de dispersão do silicato lamelar na matriz elastomérica.

### **3 OBJETIVO**

Este trabalho teve como meta o desenvolvimento de nanocompósitos de SBR com montmorilonita organicamente modificada (OMMT) com propriedade de barreira a gases superior a de compostos convencionais, bem como a avaliação da aplicabilidade do método de co-coagulação de látex para incorporação de montmorilonita hidrofóbica. Também foi objetivo deste trabalho avaliar o efeito ou não da nanoargila na reação de cura do elastômero de SBR com enxofre.

Para isso, amostras de látex coagulado contendo nanocarga foram formuladas com um sistema de cura convencional a base de enxofre e vulcanizadas. Os nanocompósitos foram avaliados quanto as suas características reológica, térmica, mecânica e morfológica além de permeabilidade a gás.

## 4 EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

Neste trabalho foi utilizada a argila organicamente modificada Cloisite<sup>®</sup> 20 A, adquirida da Southern Clay Products Inc. Esta nanoargila contém um sal quaternário de amônia do tipo  $(CH_3)_2(HT)_2N^+$ , onde HT é um radical hidrogenado com ~65%C18; ~30%C16; ~5% C14, tendo capacidade de troca iônica (CEC) de 95 meq/100 g de argila. O látex de copolímero estireno-butadieno utilizado foi o SBR 1502 com teores de estireno e de sólidos em torno de 23%, fornecido pela Lanxess Participações Ltda (antiga Petroflex S.A.). Os aditivos utilizados nas formulações dos nanocompósitos de SBR, isto é, óxido de zinco, ácido esteárico, enxofre, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina (6PPD), 2,2' – ditiobenzotiazol (MBTS) e dissulfeto de tetrametiltiurã (TMTD) foram adquiridos em fornecedores usuais que suprem as indústrias de transformação de elastômeros.

### 4.2 Co-coagulação do Látex com Nanoargila

A co-coagulação do látex de SBR com a nanocarga foi realizada em duas etapas, as quais diferem entre si com relação ao tempo de intumescimento da nanoargila no meio de precipitação ou no látex, antes do processo de co-coagulação.

#### 4.2.1 Primeira Etapa

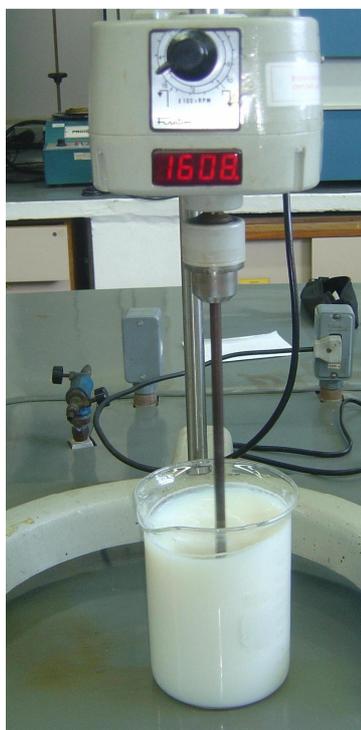
Em um béquer de 2 L foram preparadas suspensões aquosas com 3 e 9 phr da nanoargila (OMMT) e 500 mL de látex de SBR segundo as quantidades e condições mostradas na Tabela 4-1. As suspensões foram misturadas com agitador a 1600 rpm durante 20 ou 60 min e a co-coagulação destas foi realizada em um misturador/triturador contendo navalhas rotativas, sob agitação constante aproximada de 3700 rpm, como mostrado nas Figuras 4-1 (a) e (b), respectivamente. As suspensões de SBR/OMMT foram co-coaguladas utilizando-se uma solução eletrolítica de cloreto de sódio 10% e ácido sulfúrico 2% para se atingir pH 4,0 no meio. O processo de co-coagulação foi realizado de forma rápida (3 min) ou lenta (10 min), e o material co-coagulado obtido foi lavado até a água de lavagem

atingir pH 5,5, sendo seco em estufa à 60°C durante 24 h.

**Tabela 4-1 : Quantidades e condições utilizadas na co-coagulação do látex SBR/OMMT – 1ª etapa**

Amostras*	OMMT (phr**)	H <sub>2</sub> O (g)	Tempo de intumescimento (min)	Velocidade de coagulação
LB	-	200	20	rápida
LNC3-20R	3	147	20	rápida
LNC3-20L	3	147	20	lenta
LNC3-60R	3	147	60	rápida
LNC3-60L	3	147	60	lenta
LNC9-20R	9	490	20	rápida
LNC9-20L	9	490	20	lenta
LNC9-60R	9	490	60	rápida
LNC9-60L	9	490	60	lenta

\*LB = 500 mL de látex de SBR (sem OMMT); LNC3 = látex com 3 phr de OMMT; 20 = tempo de agitação; R = co-coagulação rápida; L = co-coagulação lenta; \*\*phr = partes por cem de borracha (parts per hundred of rubber)



(a)



(b)

**Figura 4-1: Sistemas utilizados para a preparação da suspensão SBR/OMMT (a) e co-coagulação do látex de SBR/OMMT (b).**

O aspecto físico do látex de SBR/OMMT coagulado antes e após a sua secagem pode ser visto na Figura 4-2.



**Figura 4-2: Látex de SBR co-coagulado com OMMT antes (a) e após (b) secagem.**

Parte das amostras, preparadas como descrito anteriormente, foi homogeneizada em misturador aberto de laboratório (COPÉ – modelo MCL), constituído de dois cilindros que giram em sentidos opostos com velocidades diferentes (dianteiro: 25 rpm e traseiro: 35 rpm). O diâmetro dos cilindros corresponde a 150 mm com comprimento útil ou comprimento de mesa de 350 mm. A temperatura durante a homogeneização foi de 50°C adotando-se o mesmo procedimento para todas as amostras.

#### **4.2.2 Segunda Etapa**

Na segunda etapa repetiu-se o procedimento da primeira etapa, porém o tempo de intumescimento da nanoargila na emulsão de látex de SBR foi maior. A mistura da emulsão do látex de SBR 1502 com a Cloisite<sup>®</sup> 20 A foi agitada a 1600 rpm durante 60 min e, posteriormente, deixada em repouso por 166 h. Após este período a emulsão do látex de SBR/OMMT foi agitada vigorosamente por mais 60 min, tendo-se um tempo total para intumescimento da nanoargila de 168 h. A suspensão obtida foi, então, co-coagulada rapidamente, lavada, seca e homogeneizada conforme já descrito na primeira etapa. Os experimentos relativos à preparação das amostras nesta etapa foram realizados segundo as quantidades e condições mostradas na Tabela 4-2.

**Tabela 4-2: Quantidades e condições utilizadas na co-coagulação do látex de SBR/OMMT – 2ª etapa**

Amostras*	OMMT (phr)	Tempo de intumescimento (h)	H <sub>2</sub> O (g)
LB	-	zero	149
LNC3-168	3	168	149
LNC6-168	6	168	326
LNC9-168	9	168	490

\* 168 = tempo de intumescimento

### 4.3 Preparação dos Nanocompósitos de SBR/OMMT

Os nanocompósitos de SBR/OMMT obtidos a partir dos co-coagulados de látex de SBR contendo a OMMT (LNC3-168, LNC6-168 e LNC9-168) e o composto referência ou branco (LB), sem a nanoargila foram preparados no mesmo misturador aberto de laboratório descrito no item 4.2.1 a 60 °C (Figura 4-3). Segundo as formulações mostradas na Tabela 4-3, os aditivos, óxido de zinco, ácido esteárico, aceleradores (MBTS e TMTD) e antidegradante (6PPD), foram adicionados gradualmente nos co-coagulados conforme a seqüência e tempo de mistura do fluxograma apresentado na Figura 4-4.

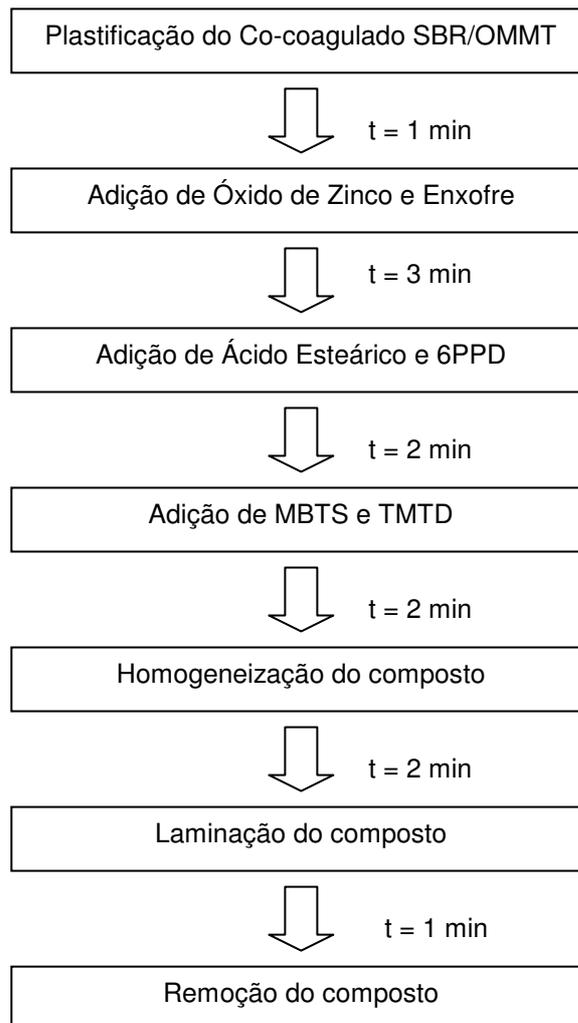


**Figura 4-3: Fotografia do misturador aberto utilizado na preparação dos nanocompósitos de SBR/OMMT.**

**Tabela 4-3: Formulações dos nanocompósitos de SBR/OMMT**

Ingredientes	Formulações*			
	FLB (phr)	FLNC3-168 (phr)	FLNC6-168 (phr)	FLNC91-68 (phr)
Coagulado LB	100,0	-	-	-
Co-coagulado LNC3-168	-	103,0	-	-
Co-coagulado LNC6-168	-	-	106,0	-
Co-coagulado LNC9-168	-	-	-	109,0
Óxido de zinco	5,0	5,0	5,0	5,0
Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0
6 PPD	1,0	1,0	1,0	1,0
MBTS	1,0	1,0	1,0	1,0
TMTD	0,2	0,2	0,2	0,2
Enxofre	2,0	2,0	2,0	2,0
Total	111,2	114,2	117,2	120,2

\*FLB = composto sem OMMT (branco); FLNC3-168 = nanocompósito com 3 phr de OMMT; FLNC6-168 = nanocompósito com 6 phr de OMMT; FLNC9-168 = nanocompósito com 9 phr de OMMT.



**Figura 4-4: Fluxograma da preparação dos nanocompósitos de SBR/OMMT.**

#### **4.4 Vulcanização dos Nanocompósitos SBR/OMMT**

Os nanocompósitos preparados foram vulcanizados em uma prensa hidráulica marca FKL – modelo 650, a 160 °C durante os respectivos tempos ótimos de cura ( $t_{90}$ ), determinados através da curva reométrica num reômetro tipo RPA. As placas ou mantas com dimensões conforme o teste a ser realizado foram prensadas utilizando-se uma pressão específica de moldagem de 7 MPa.

#### **4.5 Análise Termogravimétrica (TGA)**

Através da análise termogravimétrica (TGA) verificaram-se a homogeneidade da distribuição da OMMT no co-coagulado, os teores de resíduo inorgânico e a influência da nanoargila organicamente modificada na estabilidade térmica das amostras co-coaguladas e nos nanocompósitos vulcanizados. Os teores de resíduo e, conseqüentemente de OMMT, obtidos por TGA foram comparados aos valores calculados teoricamente considerando-se o teor de borracha presente no látex (borracha SBR 1502 coagulada e seca), teor de material orgânico e inorgânico presente na OMMT, borracha e nos demais aditivos utilizados nos nanocompósitos.

A análise termogravimétrica das amostras foi realizada no equipamento Q500 da TA Instruments, em atmosfera de  $N_2$ , desde a temperatura ambiente até 800 °C, sob taxa de aquecimento de 20 °C/min usando um cadinho de platina.

#### **4.6 Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)**

A influência da OMMT na vulcanização dos nanocompósitos de SBR, curados com enxofre e aceleradores, foi avaliada por DSC determinando-se os valores de entalpia de vulcanização ( $\Delta H_v$ ), temperatura inicial ( $T_o$ ), de pico ( $T_p$ ) e final ( $T_f$ ) da reação. As análises de DSC dos nanocompósitos preparados conforme item 4.3 foram realizadas no equipamento DSC Q20 da TA Instruments da temperatura ambiente até 250 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de  $N_2$ , utilizando-se aproximadamente 10 mg de amostra.

A determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos nanocompósitos vulcanizados foi realizada no mesmo equipamento de DSC anterior sob as mesmas condições, porém utilizando-se uma varredura de -80 a 250 °C e uma quantidade

aproximada de amostra de 6 mg.

#### 4.7 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise de DMA, conforme método ASTM E1640 [51], foi realizada no equipamento 2980 DMA da TA Instrument numa faixa de temperatura de -80 a 35°C, sob taxa de aquecimento de 1°C/min e frequência de 1 Hz, em atmosfera de N<sub>2</sub>. O tipo de solicitação mecânica utilizada foi tração/compressão em corpos de prova dos nanocompósitos vulcanizados com dimensões aproximadas de 16 x 6 x 2 mm.

#### 4.8 Reometria

A influência da argila organicamente modificada (OMMT) nas características de vulcanização dos nanocompósitos de SBR, curados com enxofre e aceleradores foi avaliada pela análise das curvas reométricas, utilizando-se um reômetro RPA da Alpha Technology na temperatura de 160°C, tempo de 30 min, frequência de 100 cpm e arco de oscilação de  $\pm 0,5^\circ$ , conforme método ASTM D 5289 [42]. Os parâmetros medidos foram: torque máximo (MH), torque mínimo (ML), tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ) e tempo de *scorch* ou pré-vulcanização ( $t_{s1}$ ).

#### 4.9 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X em baixo ângulo permite determinar a distância interplanar entre as lamelas da argila, seja na própria argila ou nos nanocompósitos, sendo fundamental para a verificação da intercalação da nanoargila pelo polímero. Nesta análise, um feixe de raios-X, de comprimento de onda  $\lambda$  incide sobre a amostra, o qual é difratado pelos planos cristalográficos  $d_{hkl}$  da amostra em diversos ângulos  $2\theta$ , satisfazendo a lei de Bragg, representada pela equação:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \text{(Equação 4-1)}$$

Onde o  $n$  corresponde à ordem de difração,  $\lambda$  ao comprimento da onda incidente,  $d$  é a distância interplanar entre as lamelas da argila e  $\theta$  é o ângulo de difração.

O difratograma da argila organicamente modificada, OMMT, foi obtido após compactação do pó de argila no porta-amostra. As amostras de SBR puro e dos co-coagulados foram preparadas na forma de filmes planos sem bolhas de ar e espessura aproximada de 1 mm prensadas em uma prensa hidráulica sob pressão específica de moldagem de 7 MPa na temperatura de 160°C durante 5 min. Os nanocompósitos foram vulcanizadas sob forma de placas com 2 mm de espessura nos seus respectivos tempos ótimos de cura ( $t_{90}$ ) a 160°C, numa pressão específica de moldagem de 7 MPa. O equipamento utilizado foi um difratômetro X'Pert Philips, com radiação  $\text{CuK}\alpha = 1,54242 \text{ \AA}$ , 40 kV e 40 mA com passo de 0,4°/min.

#### **4.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A capacidade de ampliação e resolução (0,1 – 1 nm) do MET é suficiente para distinguir as lamelas de argila no polímero, complementando a análise de DRX. Medidas aproximadas das distâncias interplanares e comprimento das lamelas da OMMT obtidas das micrografias de MET foram determinadas manualmente utilizando-se um paquímetro digital.

As amostras dos nanocompósitos vulcanizados foram cortadas das mesmas placas utilizadas na análise de DRX no sentido perpendicular ao plano de laminação com uma espessura em torno de 70 nm numa temperatura de -120°C, utilizando-se o ultracriomicrotomo e faca de diamante. O equipamento utilizado nesta análise foi um microscópio Philips Modelo EM 208S em 40 kV a 100 kV, com emissor de elétrons tipo filamento de tungstênio.

#### **4.11 Ensaio de Tração**

A tensão na ruptura e as tensões nas deformações de 100% e 300%, também denominadas de módulo a 100% e 300%, respectivamente, são calculadas através da razão entre a força e a área transversal do corpo de prova. A área utilizada para o cálculo das tensões corresponde à área inicial do corpo de prova, portanto não é a área real no momento da ruptura ou tensionamento.

Os nanocompósitos foram vulcanizados na forma de placas com dimensões aproximadas de 150 x 150 x 2 mm. Os corpos de prova foram cortados destas placas observando-se o sentido paralelo de laminação do composto. O ensaio de

tração foi realizado utilizando-se o método ASTM D 412 [52], corpo de prova tipo C (gravata ou halteres), sendo deformado uniaxialmente a uma velocidade de 500 mm/min até sua ruptura. Foram utilizados cinco corpos de prova para cada amostra e os resultados apresentados correspondem ao valor médio das determinações. A máquina universal de ensaios utilizada foi uma EMIC DL 2000, com uma célula de carga de 1 kN, acoplada a um extensor mecânico modelo Trd 15 para a determinação do alongamento.

#### 4.12 Dureza

A medição da dureza foi realizada utilizando-se as mesmas placas vulcanizadas para o ensaio de tração, empilhando-se três camadas para a obtenção da espessura mínima de 6 mm. A dureza medida foi a Shore A conforme método ASTM D 2240 [53], utilizando-se um durômetro digital Bareiss adaptado a um suporte, conforme mostra a Figura 4-5.



Figura 4-5: Durômetro Shore A adaptado a um suporte.

#### 4.13 Permeabilidade ao Oxigênio

A permeabilidade ao oxigênio foi medida através da taxa de transmissão de oxigênio ( $O_2GTR$ ) como resultado da média de duas determinações e a unidade

medida utilizado foi  $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ . Através desta taxa e sabendo-se a pressão parcial de oxigênio e a espessura da amostra, determinou-se o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio ( $P''\text{O}_2$ ) pela equação:

$$P''\text{O}_2 = [\text{O}_2\text{GTR} \times E]/P \quad \text{Equação 4-2}$$

Onde:

$P''\text{O}_2$  é o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio, em  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ;

E é a espessura da amostra;

P é a pressão parcial de oxigênio que corresponde à fração molar de oxigênio multiplicada pela pressão total da célula de difusão de gás.

Os nanocompósitos foram vulcanizados na forma de mantas com dimensões aproximadas de 210 x 300 x 0,7 mm. Destas mantas foram cortados corpos de prova com dimensões aproximadas de 90 x 170 mm para serem utilizados na célula de teste do equipamento, deixando-se uma área útil para passagem do  $\text{O}_2$  equivalente a 0,317  $\text{cm}^2$ . O método utilizado para este ensaio foi o ASTM F 1924 [54] e os parâmetros utilizados foram: temperatura de 23°C; umidade relativa de 75%; concentração de  $\text{O}_2$  de 100%; pressão total da célula de 750 mm Hg. O equipamento utilizado para medir a taxa de transmissão de oxigênio foi o Macon Ox-Tran<sup>®</sup> 2/21 mostrado na Figura 4-6.



**Figura 4-6: Fotografia do Equipamento Ox -Tran<sup>®</sup> 2/21 para medida da taxa de transmissão de  $\text{O}_2$ .**

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados relativos ao processo de incorporação da nanocarga no elastômero através do processo de co-coagulação do látex de SBR com a OMMT e o efeito desta na vulcanização do SBR, a morfologia final da nanocarga na matriz elastomérica após vulcanização, e as propriedades dos nanocompósitos como estabilidade térmica, resistência mecânica e propriedade de barreira.

### 5.1 Processo de Co-coagulação Látex/OMMT

A argila Cloisite<sup>®</sup> 20 A utilizada na preparação dos nanocompósitos de SBR/OMMT tem somente substituintes ou radicais do tipo hidrocarboneto e, portanto, tem características hidrofóbicas e boa compatibilidade com o elastômero SBR. Considerando que os nanocompósitos SBR/OMMT foram preparados pelo processo de co-coagulação látex/argila, a emulsão do látex de SBR contém agentes emulsificantes como sabão aniônico do tipo oleato de potássio e outros sabões resinosos. Estes emulsificantes são igualmente importantes para a estabilidade coloidal da nanoargila no meio e pode-se atribuir aos mesmos a melhor molhabilidade e intumescimento da OMMT no meio aquoso. Tal fato leva a concluir que a organoargila hidrofóbica foi igualmente emulsionada. Durante a co-coagulação do látex SBR/OMMT não se observou separação ou precipitação da OMMT do látex, nem formação de resíduo.

A incorporação da OMMT no látex de SBR foi avaliada em duas etapas. Na primeira etapa (item 4.2.1) avaliou-se a eficiência do processo de co-coagulação látex/argila em função do tempo de intumescimento na nanocarga no meio e rapidez do processo de co-coagulação, se com velocidade rápida ou lenta. Na segunda etapa (item 4.2.2), o tempo de intumescimento da nanocarga foi estipulado em 168 h e o processo de co-coagulação foi rápido.

A Tabela 5-1 mostra o percentual de resíduo das amostras não homogeneizadas em misturador aberto, preparadas na primeira etapa, determinados por TGA. A amostra LB, ou seja, o látex de SBR coagulado sem OMMT apresentou resíduo desprezível (0,03%). As amostras LNC3-60R (1) e (2),

ambas com 3 phr de OMMT preparadas sob mesmas condições, porém em bateladas diferentes, apresentaram percentual de resíduo discrepante. Também o percentual de resíduo observado para duas amostras (1) e (2) do co-coagulado LNC9-60R contendo 9 phr de OMMT tomadas da mesma batelada em diferentes pontos ou amostragem, não foram coerentes e homogêneos. Logo, as amostras de co-coagulados não homogeneizadas em misturador aberto não apresentaram distribuição uniforme da OMMT no elastômero.

**Tabela 5-1: Resíduo dos co-coagulados de SBR/OMMT não homogeneizados**

	LB (branco)	LNC3-60R		LNC9-60R	
Resíduo*		Amostra 1**	Amostra 2**	Amostra1***	Amostra 2***
(%)	0,03	2,7	1,1	5,8	4,0

\* incerteza de medição:  $\pm 0,8\%$ ; \*\* amostras de bateladas diferentes; \*\*\* amostras de pontos distintos da mesma batelada de co-coagulado

As Figuras 5-1 e 5-2 apresentam as curvas de TGA de amostras de co-coagulados de SBR/OMMT com 3 e 9 phr de nanocarga, respectivamente, após homogeneização em misturador aberto. Verifica-se tanto nas curvas de perda de massa como na derivada que as amostras com 9 phr de OMMT apresentam um deslocamento mais acentuado para a esquerda em relação às amostras sem OMMT e com 3 phr de OMMT. Esta degradação em temperaturas menores pode ser consequência da degradação da parte orgânica da organoargila que inicia a 200 °C e atinge uma taxa de decomposição máxima em 331 °C, sendo esta faixa de temperatura inferior à de decomposição do SBR.

Observando-se as curvas da derivada (Figuras 5-1 e 5-2 b) verifica-se que a degradação das amostras ocorre através de dois eventos, típico do elastômero SBR. O primeiro evento de perda de massa pode ser associado à volatilização dos compostos de baixa massa molar utilizados no látex de SBR e ainda presentes no co-coagulado. O segundo evento envolve a degradação do polímero devido à cisão da cadeia molecular do SBR [55].

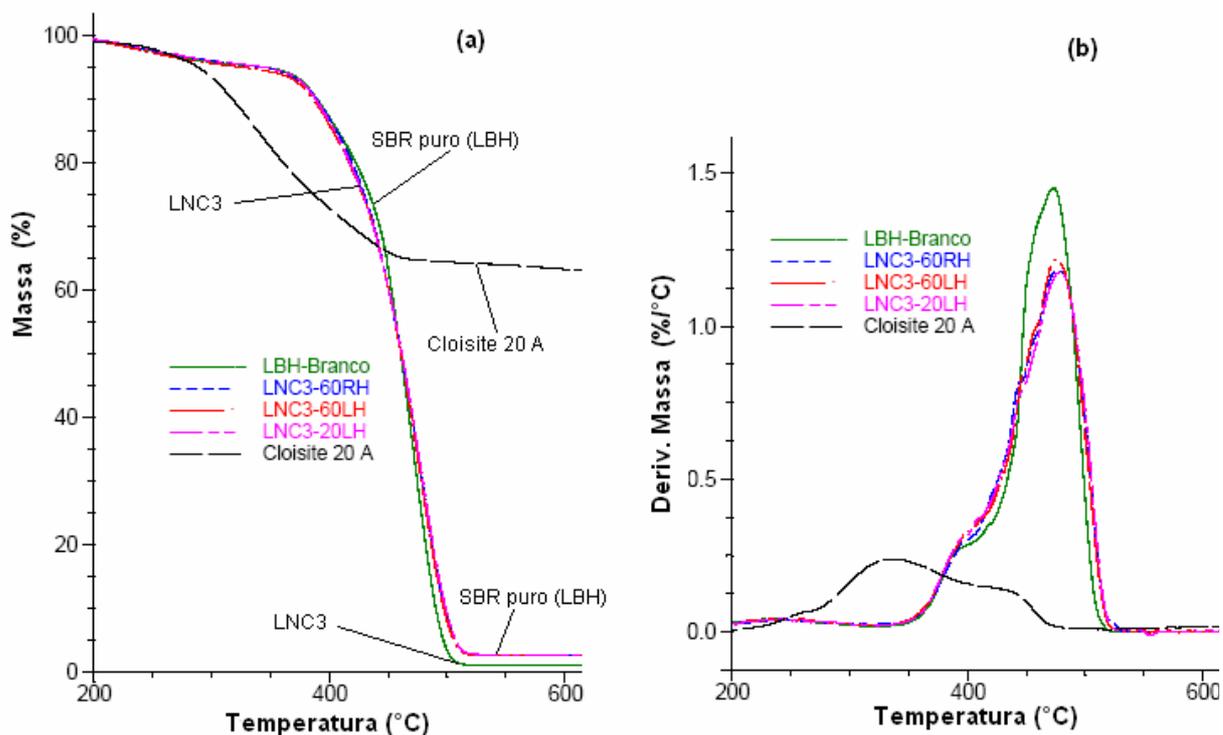


Figura 5-1: Curvas de TGA da perda de massa (a) e da derivada (b) do SBR sem nanocarga (LBH), dos co-coagulados com 3 phr de OMMT (LNC3) homogeneizados e da Cloisite 20 A.

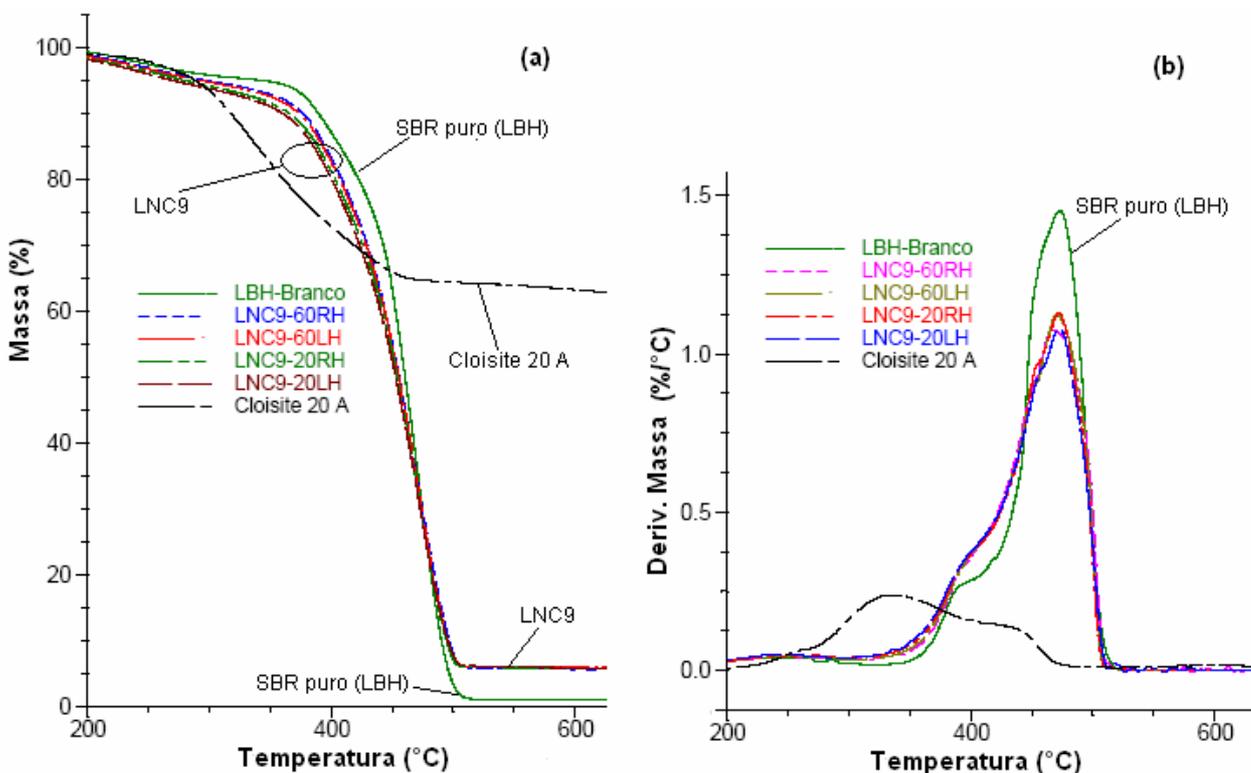


Figura 5-2: Curvas de TGA da perda de massa (a) e da derivada (b) do SBR sem nanocarga (LBH), dos co-coagulados com 9 phr de OMMT (LNC9) homogeneizados e da Cloisite 20 A.

Os valores teóricos calculados de 2,3 e 5,8% respectivamente, para as quantidades empregadas na preparação com 3 e 9 phr de OMMT foram bastante próximos dos teores de resíduo determinados por TGA (Tabela 5-2). Para o cálculo teórico do teor de resíduo dos co-coagulados foi considerado o valor obtido por TGA para o composto de SBR sem OMMT e homogeneizado (LBH) somado ao valor calculado de resíduo esperado em vista da quantidade adicionada de OMMT nos respectivos co-coagulados, considerando-se o percentual de radical orgânico presente na nanoargila.

**Tabela 5-2: Temperatura de degradação na taxa de perda máxima ( $T_{max}$ ) e resíduo dos co-coagulados SBR/OMMT homogeneizados por TGA**

Amostras		Com homogeneização	
		$T_{max}$ (°C)	Resíduo <sup>***</sup> (%)
LBH*		473	0,7
LNC3-60RH	Amostra 1**	476	2,5
	Amostra 2**	476	2,6
LNC3-60LH		475	2,5
LNC3-20LH		479	2,7
LNC9-60RH		467	5,8
LNC9-60LH	Amostra 1**	470	6,2
	Amostra 2**	471	6,0
LNC9-20RH		472	6,0
LNC9-20LH		473	6,0
Cloisite® 20 A		331	62,3

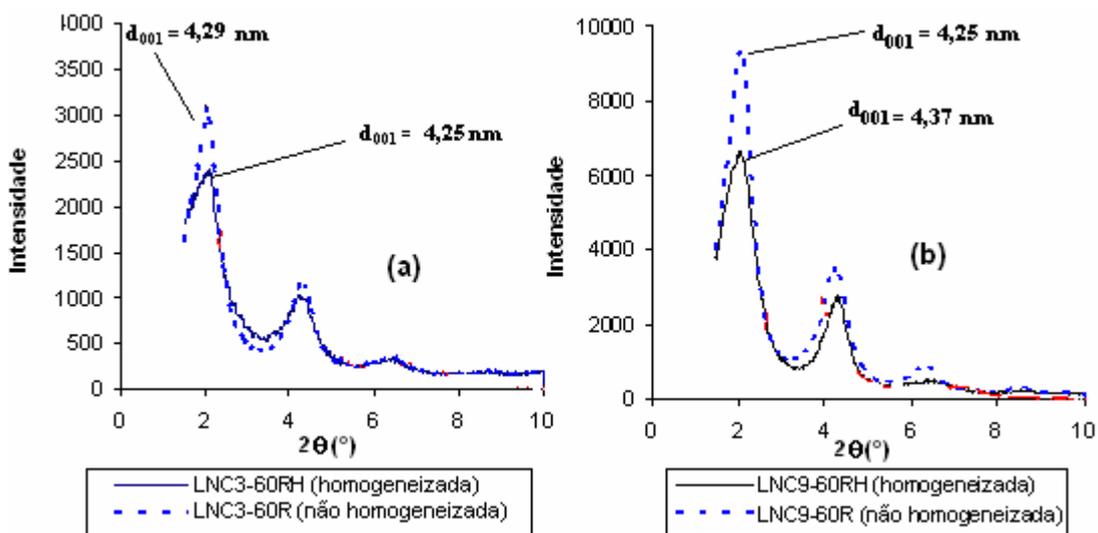
\* H: homogeneizado; \*\* amostras de pontos distintos da mesma batelada de co-coagulado; \*\*\*incerteza de medição :  $\pm 0,8$  %

Segundo Wu e colab. [22] pode-se esperar que partículas de látex de menor tamanho, um maior teor de látex e uma co-coagulação rápida, proporcionem nanocompósitos com poucos agregados não esfoliados ou até mesmo nanocompósitos completamente esfoliados. Isto permite supor que a concentração de nanoargila e o processo utilizado para obtenção da amostra LNC3-60RH é o mais adequado visando uma possível esfoliação, pois apresenta o maior teor de látex, uma velocidade de co-coagulação rápida e um cisalhamento adicional devido à homogeneização no misturador aberto.

Apesar de não prever a distribuição espacial das camadas do silicato a

análise de DRX tem sido muito conveniente para determinar o espaçamento interlamelar de argilas em nanocompósitos intercalados. No entanto, o alargamento do pico de difração e o decréscimo da sua intensidade são de difícil interpretação. Portanto, para uma avaliação do grau de dispersão e a existência de esfoliação parcial da OMMT no nanocompósito torna-se necessário sua avaliação por MET.

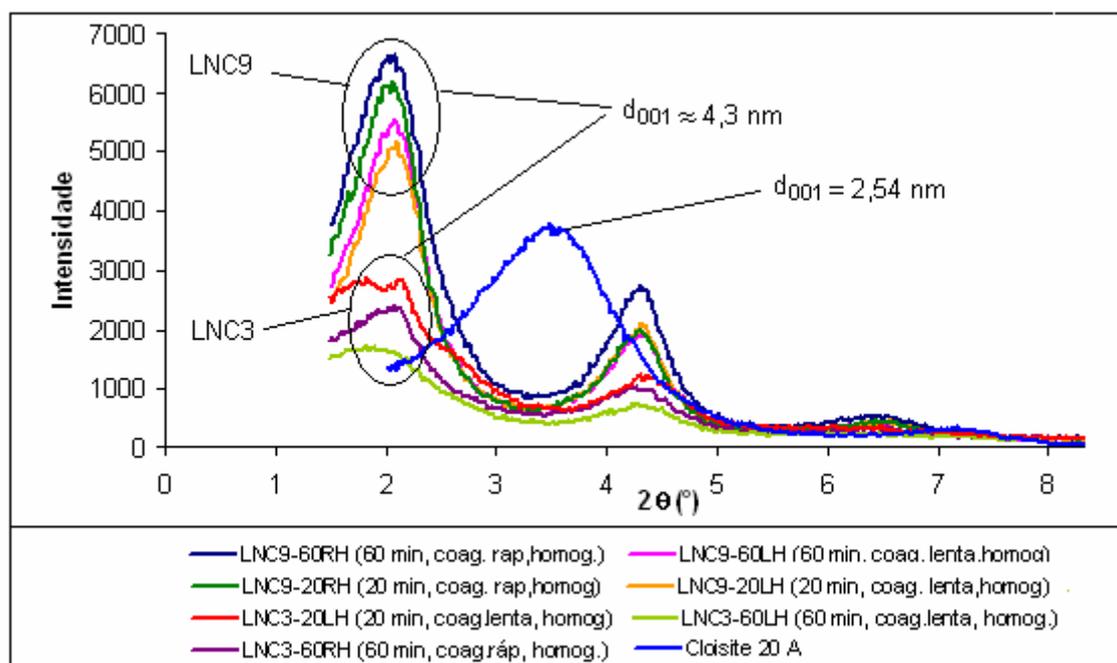
A Figura 5-3 mostra os difratogramas de raios-X das amostras de SBR/OMMT co-coaguladas com 3 e 9 phr de OMMT com ou sem homogeneização em misturador aberto. As amostras do co-coagulado quando homogeneizadas sofrem cisalhamento adicional que pode ser responsável pela modificação (alargamento e diminuição da intensidade dos picos) observada nos espectros. As amostras do co-coagulado LNC3 homogeneizadas ou não apresentaram distâncias interplanares ( $d_{001}$ ) correspondentes a 4,25 e 4,29 nm, respectivamente, bastante próximas. No entanto, para o co-coagulado LNC9 a amostra homogeneizada apresentou uma distância interplanar um pouco maior que a não homogeneizada, 4,37 e 4,25 nm, respectivamente. A modificação dos picos de DRX indica que há uma diminuição na regularidade da disposição das lamelas da argila, e que a homogeneização da amostra pode favorecer uma intercalação por fusão além daquela já obtida durante o processo de co-coagulação.



**Figura 5-3: Difratogramas de raios-X das amostras do co-coagulado com 3 (a) e 9 phr (b) de OMMT, homogeneizadas ou não.**

A Figura 5-4 mostra difratogramas de raios-X de amostras de co-coagulados

SBR/OMMT preparadas em diferentes condições de agitação e velocidade de coagulação, homogeneizadas em misturador aberto a 50°C. Pelas distâncias interplanares ( $d_{001}$ ) pode-se observar claramente que houve intercalação do polímero entre as camadas da nanoargila uma vez que estas distâncias para ambos os grupos de amostras LNC3 e LNC9, ficaram em torno de 4,3 nm valor este superior ao observado para Cloisite® 20 A igual a 2,54 nm.

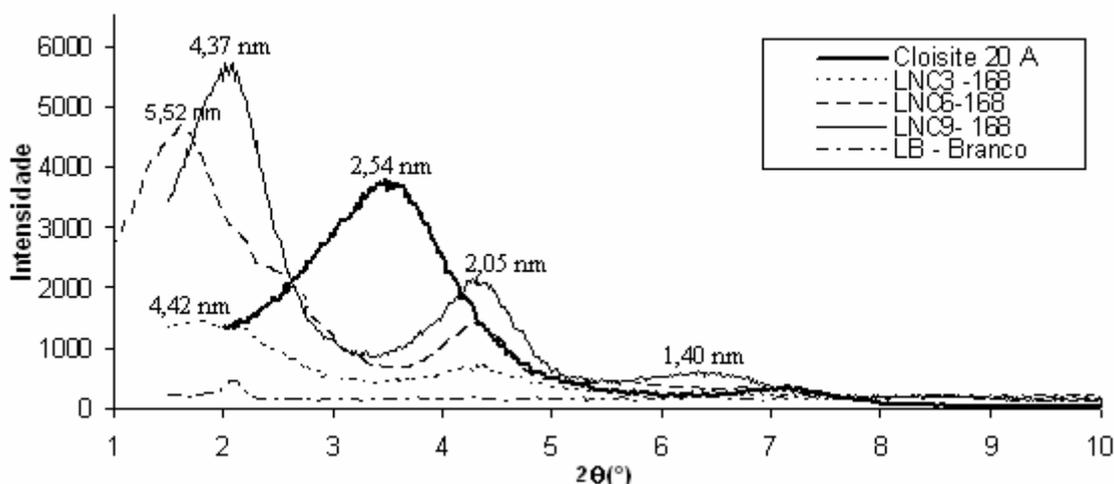


**Figura 5-4: Espectros de DRX das amostras de co-coagulados de SBR/OMMT preparadas sob diferentes condições e homogeneizadas a 50°C, e da Cloisite® 20 A.**

Portanto, o processo de co-coagulação de látex de SBR empregado neste trabalho com a OMMT permitiu a obtenção de nanocompósitos intercalados ou com morfologia intercalada. Não é possível constatar se a nanoargila está ou não parcialmente esfoliada devido à limitação da técnica DRX. Pode-se esperar que com maior tempo de agitação e, portanto, maior tempo de contato da OMMT com o látex de SBR na emulsão ocorra uma maior molhabilidade da OMMT, devido principalmente à ação dos agentes emulsificantes do látex com conseqüente intumescimento das camadas da nanoargila lamelar. Aliado a isso, uma co-coagulação rápida pode inibir ou diminuir a re-agregação das camadas da argila possibilitando uma maior intercalação do SBR entre as galerias da nanocarga e, assim, favorecendo um maior grau de esfoliação da OMMT no nanocompósito de SBR.

O processo de co-coagulação do látex SBR/OMMT nas condições utilizadas na primeira etapa (item 3.2.1) não resultou em nanocompósitos totalmente esfoliados, conforme observado pela análise de DRX (Figura 5-4). Com o objetivo de se obter um nanocompósito com nanoargila esfoliada, numa segunda etapa aumentou-se principalmente o tempo de interação da OMMT com o látex de SBR para até 168 h.

A Figura 5-5 mostra os difratogramas de raios-X das amostras intumescidas durante 168 h e co-coaguladas com 3, 6 e 9 phr de OMMT (LNC3-168, LNC6-168 e LNC9-168, respectivamente), além da Cloisite<sup>®</sup>20 A e do SBR sem nanoargila, utilizado como branco (LB). Os valores em realce no gráfico correspondem às distâncias interplanares “d” calculadas a partir do valor do ângulo  $\theta$  no máximo do pico de difração. Pode-se observar que houve desaparecimento do pico relativo à nanoargila com máximo em torno de  $3,5^\circ$  ( $d = 2,54$  nm), e o aparecimento de picos em ângulos  $\theta$  inferiores conforme a quantidade da nanocarga no composto.



**Figura 5-5: Difratogramas de raios-X dos co-coagulados SBR/OMMT homogeneizados com 3, 6, e 9 phr de nanocarga (LNC3-168, LNC6-168 e LNC9-168, respectivamente), do SBR puro (LB-Branco) e da Cloisite<sup>®</sup>20 A.**

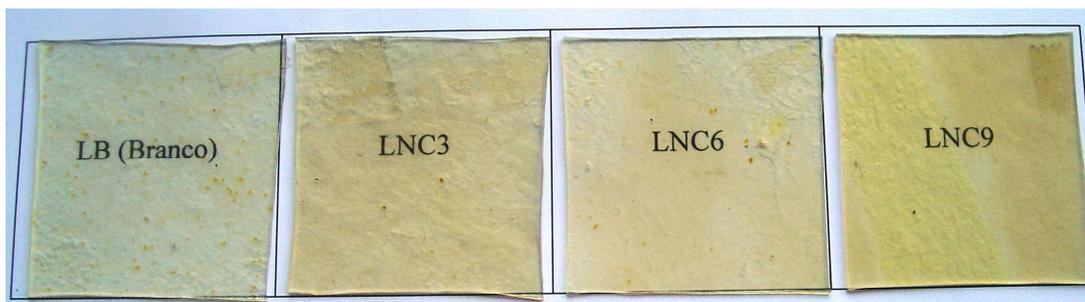
Pelas distâncias interplanares  $d_{001}$  dos co-coagulados SBR/OMMT homogeneizados com 3, 6, e 9 phr de nanocarga, correspondentes a 4,42, 5,52 e 4,37 nm, respectivamente, se observa claramente que houve intercalação do SBR entre as lamelas da nanoargila, pois houve um aumento da distância interplanar em relação à observada para a Cloisite<sup>®</sup>20A (2,54 nm). Verifica-se que não houve uma esfoliação total da nanorgila, no entanto, não é possível afirmar se houve uma

esfoliação parcial. O co-coagulado com 3 phr de OMMT apresentou pico de difração  $d_{001}$  com baixa intensidade e grande alargamento, que pode ser devido à baixa concentração da OMMT, o que também facilita uma maior dispersão e esfoliação da nanocarga. O co-coagulado com 9 phr de OMMT apresentou distância interplanar menor que o com 6 phr, o que pode ser atribuído a maior concentração de OMMT fazendo com que as lâminas da nanoargila fiquem mais próximas umas das outras.

Os picos menos pronunciados em ângulos superiores (entre  $3,5^\circ$  e  $7^\circ$ ) podem ser consequência do colapso de algumas lamelas da nanoargila. Isto pode ser devido à extração do sal de amônia quaternário  $[(CH_3)_2(HT)_2N^+]$  entre as lamelas da OMMT durante o processo de co-coagulação, o que levaria a uma redução desta distância interplanar. De fato, reações de troca iônica podem ocorrer em certa extensão, entre os cátions do sal de amônia quaternário e os cátions em excesso dos flocculantes ( $Na^+$  e  $H^+$ ).

Comparando-se os difratogramas das amostras LNC3-60RH, LNC9-60RH, LNC3-168 e LNC9-168, nas Figuras 5-3 e 5-5, observa-se que não houve diferenças significativas nas distâncias  $d_{001}$  entre as amostras com 3 e 9 phr de nanoargila obtidas com diferentes tempos de intumescimento (1 h ou 168 h). Ou seja, por esta análise não é possível verificar se o maior tempo de intumescimento da OMMT pela emulsão de látex de SBR melhora a eficiência da intercalação ou esfoliação da nanoargila pelo SBR.

Os aspectos das amostras LB-Branco, LNC3-168, LNC6-168, LNC9-168 após homogeneização em cilindro e prensagem na forma de lâminas de aproximadamente 1 mm podem ser visualizadas nas fotografias apresentadas na Figura 5-6. As amostras apresentaram translucidez, semelhante ao que foi observado por Valadares [15] em nanocompósitos preparados a partir de látex de borracha natural com nanoargila sódica pelo processo de secagem em estufa. A translucidez do co-coagulado é um indicativo de que a OMMT está dispersa nanometricamente, pois a presença de aglomerados micrométricos causaria o espalhamento da luz, resultando em opacidade do material.



**Figura 5-6: Fotografia de lâminas dos co-coagulados homogeneizados LNC3-168, LNC6-168 e LNC9-168 e do SBR puro (LB-Branco).**

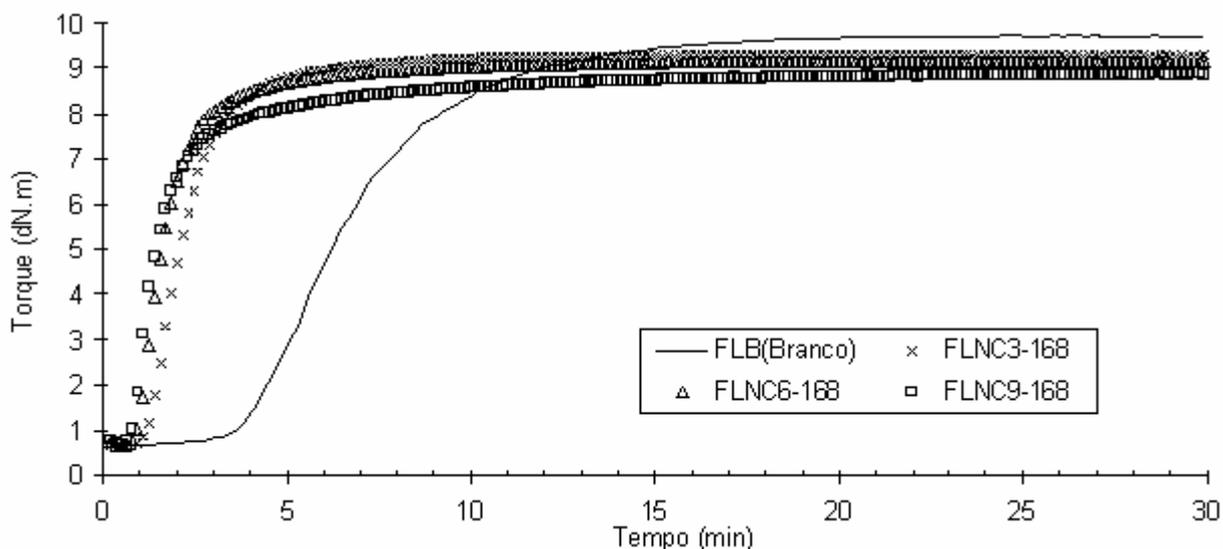
## **5.2 Efeito da OMMT na Vulcanização do SBR**

O sistema de cura à base de enxofre e MBTS é o mais amplamente utilizado na vulcanização do SBR [3] e o TMTD é um ultra-acelerador utilizado em pequena concentração com o MBTS. A influência da Cloisite<sup>®</sup>20A na reação de vulcanização do SBR com enxofre e MBTS nos nanocompósitos elaborados, em relação ao SBR puro, pode ser observada através da variação do perfil da curva reométrica e do calor de vulcanização.

A Figura 5-7 apresenta as curvas reométricas do composto de SBR sem OMMT e dos nanocompósitos de SBR com 3, 6, e 9 phr de OMMT. Pelas curvas reométricas verifica-se que há uma diminuição do tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ) e tempo de “scorch” ou tempo de pré-vulcanização ( $t_{s1}$ ), para todos os nanocompósitos SBR/OMMT em relação ao SBR puro (FLB-Branco). O tempo ótimo de cura dos nanocompósitos SBR/OMMT mostrou uma redução significativa, em torno de aproximadamente 60%, com a adição da OMMT no SBR. O perfil da curva reométrica dos nanocompósitos de SBR/OMMT teve uma mudança significativa em relação ao composto puro, no entanto, este foi similar independente do teor de OMMT de 3 a 9 phr.

Resultados semelhantes também foram observados para outros nanocompósitos elastômero/organoargila que corrobora o efeito de ativação da OMMT na reação de vulcanização do elastômero. Varghese e Karger-Kocsis [56] observaram que nanocompósitos de borracha natural (NR) com OMMT contendo grupos amínicos preparados pelo processo de intercalação por fusão e curados com enxofre apresentaram reação acelerada em relação ao elastômero sem a presença da organoargila. Meneghetti e colab. [3], bem como Ganter e colab. [57],

observaram também a aceleração da reação de cura ou vulcanização por enxofre em nanocompósitos de SBR com nanoargilas modificadas organicamente por sais de amônia preparados pelo processo de intercalação por fusão.

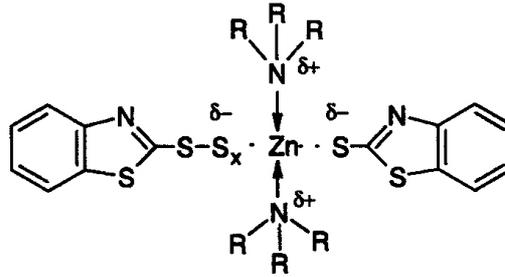


**Figura 5-7: Curvas reométricas a 160°C dos nanocompósitos de SBR com 3 (FLNC3-168), 6 (FLNC6-168) e 9 phr (FLNC9-168) de OMMT e do composto sem OMMT (FLB).**

A Tabela 5-3 apresenta os valores dos parâmetros reométricos obtidos a partir das curvas reométricas. A diferença na velocidade de cura dos compostos SBR/OMMT pode ser atribuída à interação diferenciada do sal quaternário de amônia da OMMT com o zinco do complexo formado entre o ativador e o acelerador do sistema de vulcanização. Segundo Heideman e colab. [38], aminas terciárias coordenam com o zinco presente no sistema contendo ácido esteárico formando o complexo conforme mostrado na Figura 5-8. A formação do complexo  $Zn-(NR_3)_2$  favorece fortemente a solubilidade e a reatividade do complexo Zn-acelerador o que, conseqüentemente, aumenta a velocidade de vulcanização.

**Tabela 5-3: Parâmetros reométricos da vulcanização dos nanocompósitos de SBR/OMMT e do composto de SBR sem OMMT**

Parâmetros	FLB (branco)	FLNC3-168	FLNC6-168	FLNC9-168
$t_{s1} \pm 0,17$ (min)	4,20	1,35	1,07	0,94
$t_{90} \pm 0,70$ (min)	11,16	4,00	3,56	4,63
$M_H \pm 0,80$ (d-Nm)	9,73	9,30	9,17	8,87
$M_L \pm 0,27$ (d-Nm)	0,61	0,58	0,63	0,69

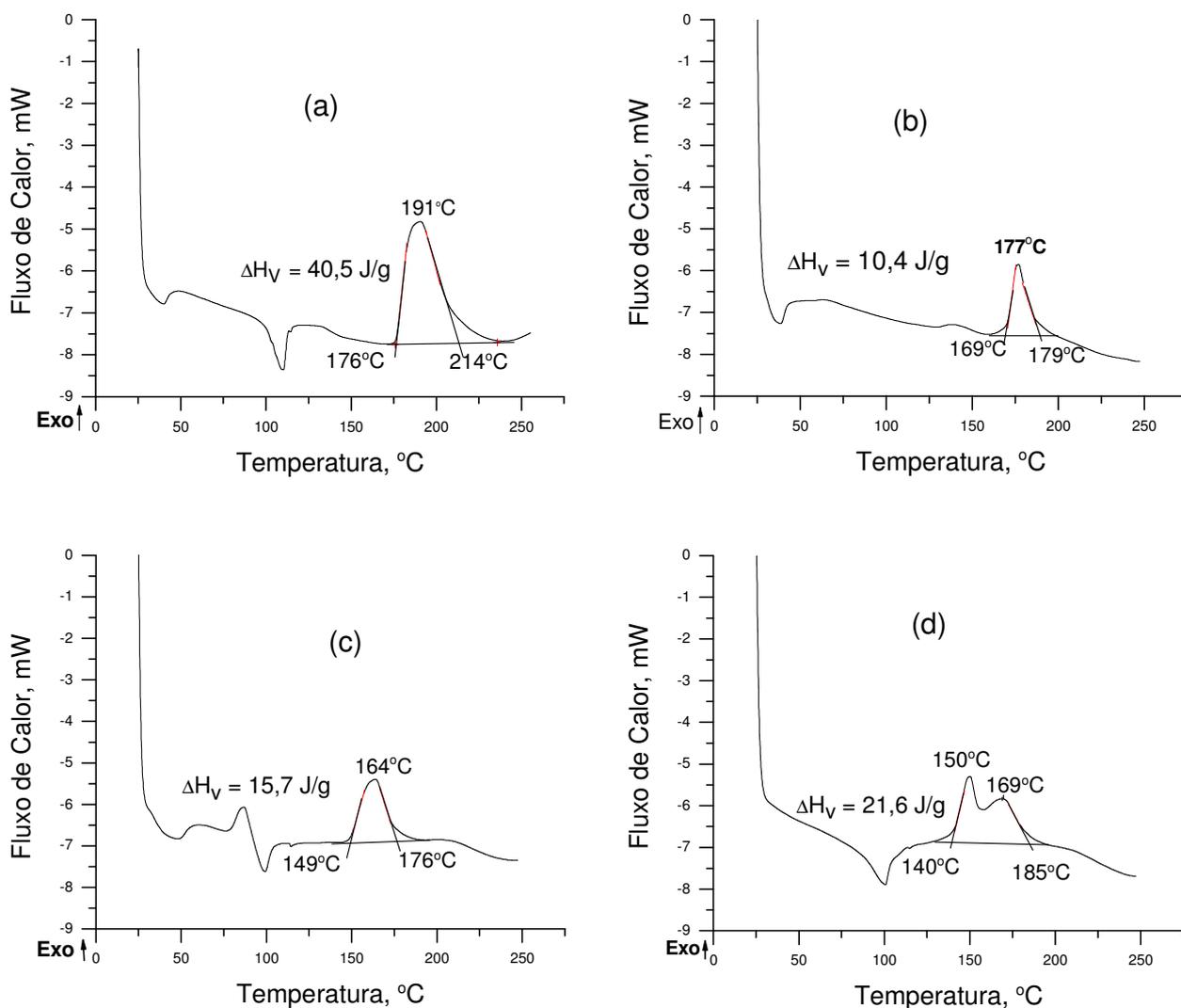


**Figura 5-8: Complexo MBTS com íon zinco estabilizado por amina [38].**

A diminuição do  $t_{90}$  e do  $t_{s1}$  para o nanocompósito FLNC6-168 em relação ao FLNC3-168, pode ser atribuída unicamente ao aumento da concentração da nanoargila de 3 para 6 phr, devido a maior quantidade do sal de amônia disponível para formação do complexo. No entanto, o maior valor de  $t_{90}$  para o nanocompósito FLNC9-168 pode ser atribuído ao aumento da concentração da OMMT para 9 phr que deve favorecer uma competição entre o efeito da aceleração da vulcanização pelo sal de amônia, e do impedimento estérico aos aceleradores e agente de vulcanização nos sites de cura do elastômero pelas lamelas da nanoargila. Esta competição entre os efeitos de aceleração e impedimento estérico pela maior concentração da OMMT também pode resultar em menor densidade de reticulação, o que justificaria a leve diminuição no valor do torque máximo ( $M_H$ ) observado para o nanocompósito FLNC9-168 em relação ao composto de SBR sem OMMT. A densidade de reticulação dos compostos de SBR não foi avaliada neste trabalho podendo ser um fator que poderá ou não corroborar tal efeito. Os valores de  $M_H$  para os demais nanocompósitos, bem como os de torque mínimo ( $M_L$ ) de todos os nanocompósitos não apresentaram variações significativas em relação ao composto de SBR sem OMMT, se considerada a incerteza de medição do método de ensaio.

As curvas endotérmicas de DSC do composto de SBR puro e dos nanocompósitos de SBR com 3, 6 e 9 phr de OMMT não curados ou vulcanizados, relativas ao primeiro aquecimento, são mostradas na Figura 5-9. Pode-se observar que o pico exotérmico relativo à reação de cura do elastômero com enxofre ocorre no intervalo de 150° a 250 °C. O evento endotérmico observado nos termogramas (a), (c) e (d) pode ser atribuído à fusão do enxofre a qual ocorre a 115,21 °C [58]. Neste caso, o enxofre estaria presente como aglomerados não dispersos de forma suficiente a se obter partículas finamente divididas e distribuídas equitativamente. Por outro lado, o pico exotérmico anterior aquele da fusão do enxofre no

termograma (c) pode ser devido a um rearranjo cristalino do enxofre, que na temperatura de 94,5°C passa de ortorrômbico para monoclinico [58].



**Figura 5-9: Curvas de DSC do composto de SBR sem OMMT (a) e dos nanocompósitos de SBR com 3 (b), 6 (c) e 9 phr (d) de OMMT.**

Verifica-se pelos termogramas de DSC que há nitidamente um deslocamento da temperatura máxima do pico de cura do SBR de 190°C (composto sem nanocarga) (Figura 5-9a) para valores inferiores em função do aumento da concentração de OMMT no composto. O perfil do pico de vulcanização do nanocompósito de SBR com 9 phr de OMMT (Figura 5-9d) foi bimodal, o que demonstra dois tipos de reação de cura por efeito diferenciado da nanoargila quando em alta concentração no elastômero. Tal efeito que pode estar relacionado

ao tipo de morfologia da nanocarga no composto com relação à dispersão desta, o que demanda uma investigação mais detalhada. A adição de OMMT no SBR resultou inicialmente numa redução significativa do calor de reação ( $\Delta H_v$ ) (Figura 5-9b), mostrando que a nanocarga tem efeito significativo no comportamento da vulcanização do elastômero. Por outro lado, uma maior concentração de OMMT levou a um aumento progressivo de  $\Delta H_v$ , apesar dos valores serem ainda significativamente inferiores ao do composto de SBR sem nanoargila.

Tem sido observado na literatura que o efeito das cargas inorgânicas na reação de vulcanização é complexo e depende do tipo da carga. Bhaumick e colab. [59] verificaram que a adição de até 20 phr de carga inorgânica em formulação de borracha natural contendo enxofre causou um aumento na entalpia de reação, a qual teve um decréscimo para concentrações superiores de carga inorgânica.

A Tabela 5-4 mostra comparativamente os valores das temperaturas inicial ( $T_o$ ), final ( $T_f$ ) e máxima ( $T_p$ ) do pico relativo ao calor liberado ( $\Delta H_v$ ) na reação de cura do SBR sem e com OMMT, obtidos a partir das curvas de DSC. O aumento da concentração de OMMT no composto reduziu significativamente os valores das temperaturas inicial e máxima do pico relativo à vulcanização do SBR. Por outro lado, segundo Brazier e colab. [43] o aumento da concentração de aceleradores diminui as temperaturas  $T_o$  e  $T_p$ , mas não interfere no valor de  $\Delta H_v$  da reação de vulcanização se a concentração do enxofre for mantida constante. No entanto, nos nanocompósitos de SBR/OMMT, cuja concentração de enxofre foi mantida constante, observou-se redução dos valores das temperaturas  $T_o$  e  $T_p$  e do calor de reação em relação ao composto sem OMMT.

Conforme observado nas curvas reométricas (Figura 5-7) e no DSC (Figura 5-9), a OMMT provocou uma aceleração do sistema de vulcanização nas formulações analisadas, resultando em um efeito similar ao aumento da concentração de aceleradores. Assim, o efeito da nanoargila organicamente modificada por sal de amônia quaternário na vulcanização do elastômero SBR com enxofre e MBTS, comparativamente ao efeito já conhecido de cargas convencionais, requer ainda uma maior investigação.

**Tabela 5-4: Temperatura e calor de reação da vulcanização dos nanocompósitos de SBR/OMMT**

Amostras	$\Delta H_v$ (J/g)	Temperaturas (°C)			
		$T_o$	$T_f$	$T_p$	
				Evento 1	Evento 2
FLB	40,5	176	214	191	...
FLNC3-168	10,4	170	179	177	...
FLNC6-168	15,7	149	176	164	...
FLNC9-168	21,6	140	185	150	169

$T_o$  : Temp. inicial;  $T_f$ : Temp. final e  $T_p$ : Temp. máxima do pico da vulcanização

### 5.3 Morfologia dos Nanocompósitos SBR/OMMT

A análise comparativa dos espectros de difratometria de raios-X dos nanocompósitos vulcanizados e não vulcanizados, mas homogeneizados, permite verificar que há uma mudança na extensão da intercalação da nanocarga. A Figura 5-10 mostra os difratogramas de raios-X dos três nanocompósitos de SBR/OMMT com 3, 6 e 9 phr de carga antes (co-coagulado homogeneizado) e após a vulcanização destes. A vulcanização modifica o grau de intercalação alcançado para a nanoargila no SBR co-coagulado e homogeneizado, já que se observa redução dos valores da distância interplanar “d”, sendo esta mais significativa para o nanocompósito com 6 phr da nanocarga (Figura 5-10b). Tal diferença foi pouco significativa para a amostra com 3 phr de nanocarga (Figura 5-10a) devido, provavelmente, ao fato desta estar mais diluída, e não haver modificação da distribuição espacial das camadas laminares durante a formação da rede polimérica em consequência das mesmas sofrerem um menor cisalhamento. Por outro lado, no nanocompósito com 9 phr de OMMT (Figura 5-10c), como já observado, a maior concentração da nanocarga afeta a dispersão das lâminas da nanoargila não ocorrendo uma boa intercalação como a observada no nanocompósito com 6 phr.

A reação de vulcanização tende a aumentar o grau de ordenação no sistema, o que pode ser observado nitidamente pela modificação do pico em menor  $\theta$  da amostra vulcanizada, que além de mais intenso se torna mais agudo em relação àquele da amostra não vulcanizada, deslocando-se para ângulos maiores, o que indica uma diminuição no espaçamento interlamelar. Segundo Liang e colab. [20] a pressão exercida sobre as camadas laminares na nanoargila, durante a

vulcanização do elastômero, tende a reaproximar as lamelas entre si contribuindo para que ocorram mudanças nas estruturas intercaladas.

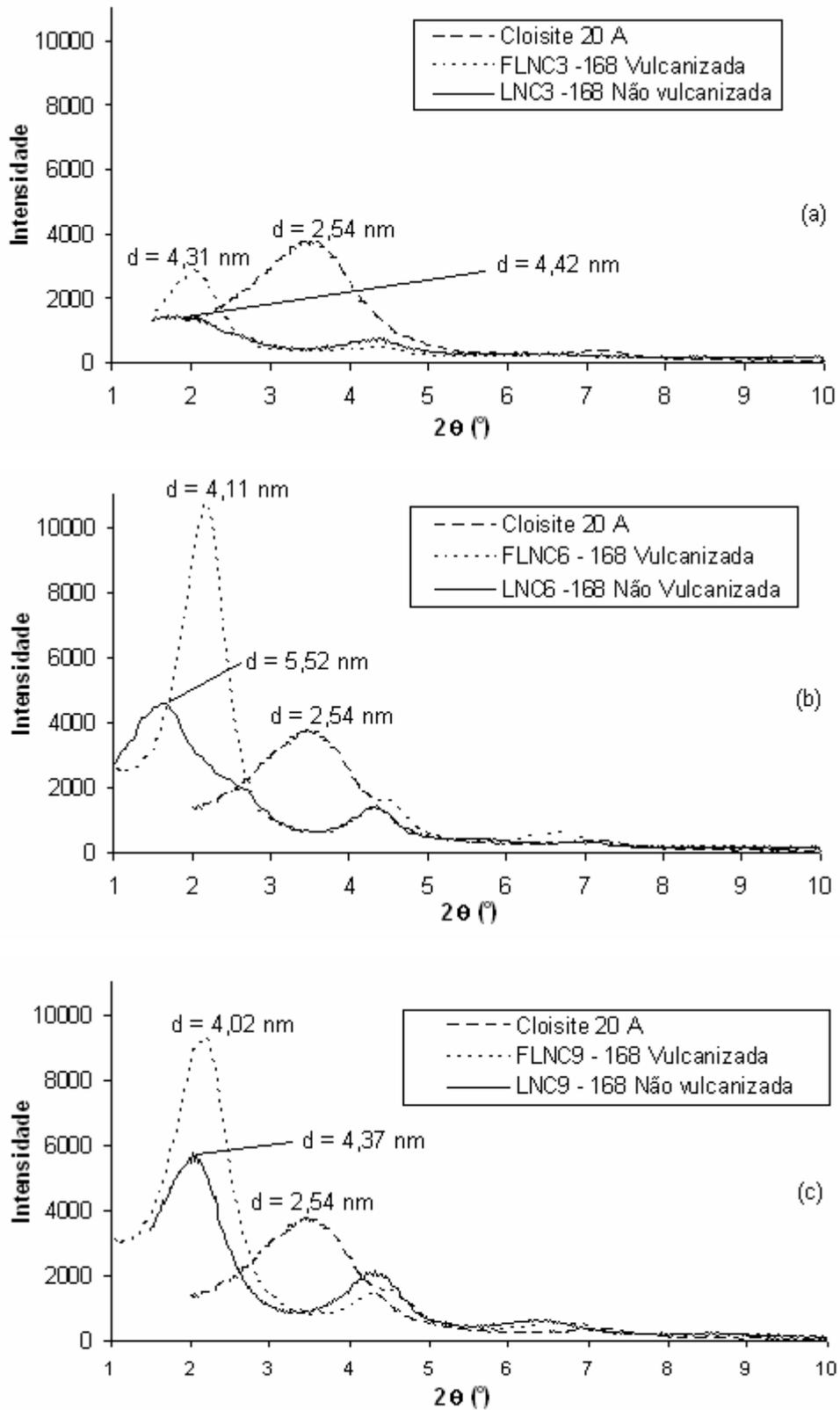


Figura 5-10: Difratoformas de raios-X dos nanocompósitos SBR/OMMT com 3 (a), 6 (b) e 9 phr (c) de nanocarga antes e após vulcanização e da Cloisite<sup>®</sup> 20 A.

Pode-se observar que todos os nanocompósitos vulcanizados apresentaram picos de difração em ângulos menores que a nanoargila pura, correspondendo a um maior espaçamento interlamelar, indicando a presença de estruturas intercaladas. Por esta análise não é possível verificar se a OMMT está ou não parcialmente esfoliada. Na faixa de ângulo  $2\theta$  entre  $1,5^\circ$  e  $2,5^\circ$ , se observa picos de difração da nanoargila intercalada pelo polímero e a intensidade destes depende tanto da concentração da nanoargila, pois normalmente quanto maior a concentração de OMMT maior a intensidade do pico, como do arranjo espacial e da distribuição da nanoargila intercalada na área de varredura do RX.

Os picos menos pronunciados em ângulo  $2\theta$  superior (entre  $3,5^\circ$  e  $7^\circ$ ) observados para todos os nanocompósitos vulcanizados, podem ser consequência do colapso de algumas lamelas da nanoargila durante o processo de co-coagulação. Como mencionado anteriormente, este colapso pode ser favorecido pela extração do sal de amônia quaternário devido a coordenação deste com o zinco do ativador (ZnO) na formação do complexo Zn-acelerador [38]. Tal fato também foi observado por Varghese e Karger-Kocsis [56] na vulcanização dos nanocompósitos de SBR/OMMT.

A Figura 5-11 mostra micrografias de MET dos nanocompósitos de SBR vulcanizados com 3, 6 e 9 phr de OMMT e imagens ampliadas de regiões contendo lamelas da nanoargila intercalada. Podem-se distinguir domínios das camadas lamelares da OMMT na matriz elastomérica do SBR, pois estas aparecem em tonalidades mais escuras. Os resultados de DRX revelam a existência de estruturas intercaladas e colapsadas, enquanto nas imagens por MET pode-se observar que há também uma esfoliação parcial destas principalmente para o nanocompósito com 3 phr de OMMT, no qual aparecem algumas vezes lamelas individuais e domínios com duas ou mais linhas relativas às lamelas (Figura 5-11a). O grau de esfoliação observado nas imagens de MET é dependente fortemente da concentração da nanoargila e, quanto maior a concentração, maior a dificuldade de esfoliação e menor será o grau de esfoliação observado. Assim para a amostra com 9 phr de OMMT (Figura 5-11c), praticamente não se observa esfoliação, mostrando-se evidências da ocorrência de estruturas intercaladas ou colapsadas. A morfologia lamelar da OMMT foi avaliada a partir de um corte perpendicular ao plano de laminação e vulcanização das amostras.

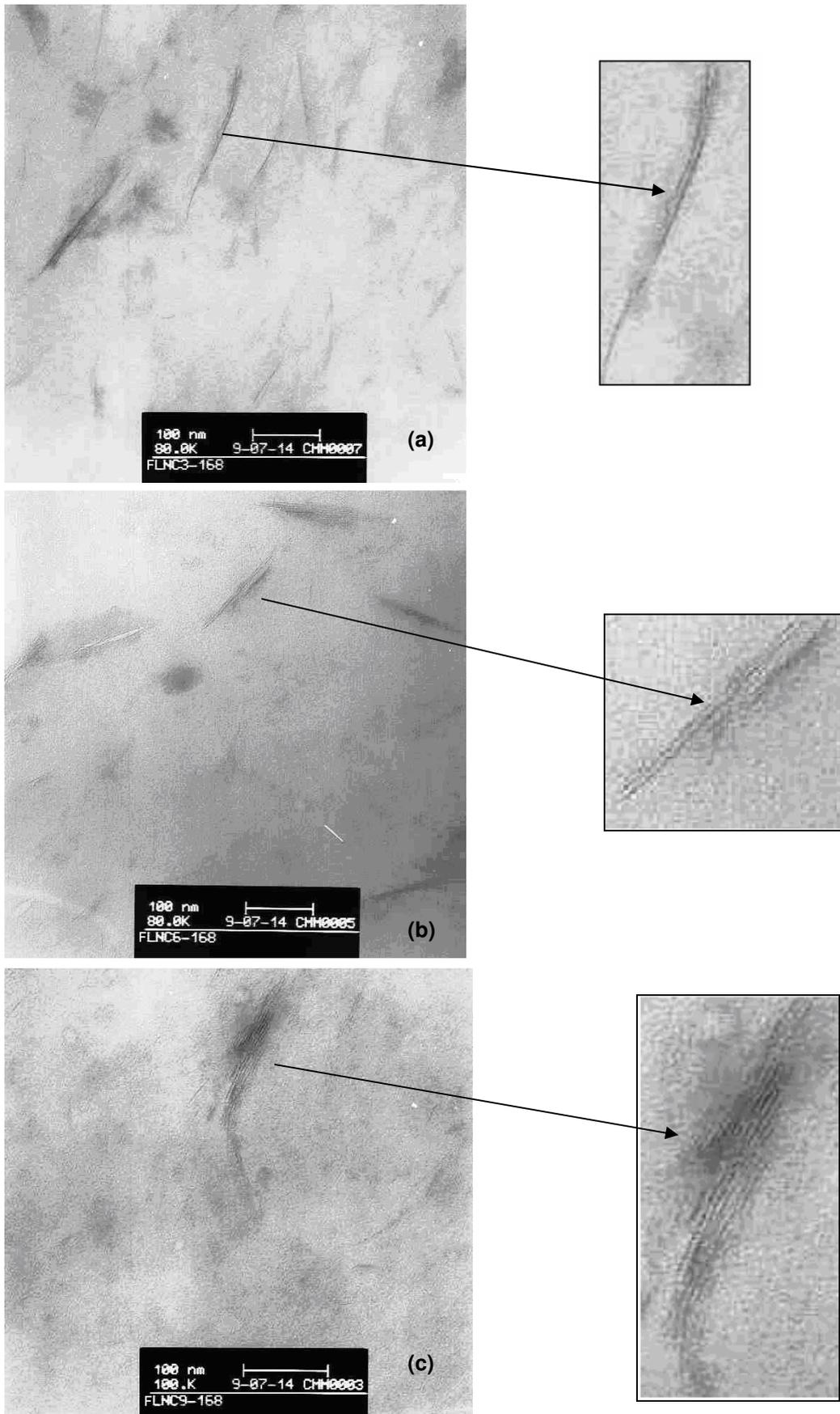


Figura 5-11: Micrografias de MET dos nanocompósitos SBR/OMMT vulcanizados FLNC3-168 (a), FLNC6-168 (b) e FLNC9-168 (c).

As lamelas de argila estão separadas por distâncias irregulares, como pode ser observado principalmente para a amostra com 3 phr de OMMT (Figura 5-11a), caracterizando um maior grau de esfoliação. No entanto, ainda é possível observar um grau de ordenamento entre as lamelas sendo que várias delas estão dispostas no mesmo sentido e este ordenamento aumenta com a concentração da OMMT, principalmente a espessura dos blocos de lamelas emparelhadas. Nesta amostra, as lamelas da argila se encontram aproximadamente alinhadas. Algumas lamelas aparecem dispostas individualmente e outras sobrepostas em camadas (empilhadas), muitas delas em duas camadas. A distância entre estas duas camadas fica aproximadamente entre 4,3 e 3,5 nm, podendo corresponder à distância interplanar  $d_{001} = 4,31$  nm determinada por DRX indicando intercalação uma vez que esta distância é maior que da Cloisite<sup>®</sup> 20A ( $d = 2,54$  nm). Outras distâncias de lamelas também foram observadas, as quais podem ser de lamelas colapsadas, que correspondem aproximadamente a distâncias interplanares de 2,0 e 1,4 nm, sendo que o comprimento das lamelas é muito variável (de aproximadamente 40 a 270 nm). Outros aglomerados foram também observados, no entanto estes podem ser atribuídos a lamelas colapsadas ou intercaladas, uma vez que no DRX não se detectou o pico original da OMMT nos nanocompósitos vulcanizados.

Nas imagens de MET das amostras FLNC6-168 e FLNC9-168 também se observam algumas lamelas dispostas individualmente, no entanto, há uma preponderância de lamelas sobrepostas em camadas, sendo possível visualizar duas camadas ou na maioria várias camadas sobrepostas. As distâncias entre as camadas são variáveis e de aproximadamente 3,1 a 4,0 nm, e em torno de 2 nm, principalmente no caso de diversas camadas sobrepostas. O comprimento das lamelas também foi variável, sendo inferior a 100 nm e superior a 170 nm. A quantidade de aglomerados nas imagens de MET aumenta com o aumento da concentração de OMMT no nanocompósito.

A distância interplanar entre as lamelas da OMMT medida através da análise de MET é apenas aproximada, pois certos fatores podem levar a imprecisões nas medições destas distâncias. Um destes fatores diz respeito ao tipo de corte no ultracriomicrotomo que, não sendo perfeitamente perpendicular às lamelas da argila individuais ou empilhadas (intercaladas ou colapsadas), acarretaria um desvio

angular pequeno provocando distorções na espessura e na distância interplanar. Além disso, a focalização da amostra pode não ser perfeita, podendo ocorrer pequenas distorções nas imagens.

#### 5.4 Estabilidade Térmica e Composição dos Nanocompósitos SBR/OMMT

A Figura 5-12 apresenta as curvas de perda de massa e derivada de TGA da nanocarga Cloisite<sup>®</sup> 20A, do elastômero SBR (FLB) e dos nanocompósitos SBR/OMMT vulcanizados (FLNC3-168, FLNC6-168 e FLNC9-168), e a Tabela 5-5 contém os valores da temperatura máxima e faixa de decomposição, bem como o percentual de perda de massa e resíduo dos mesmos.

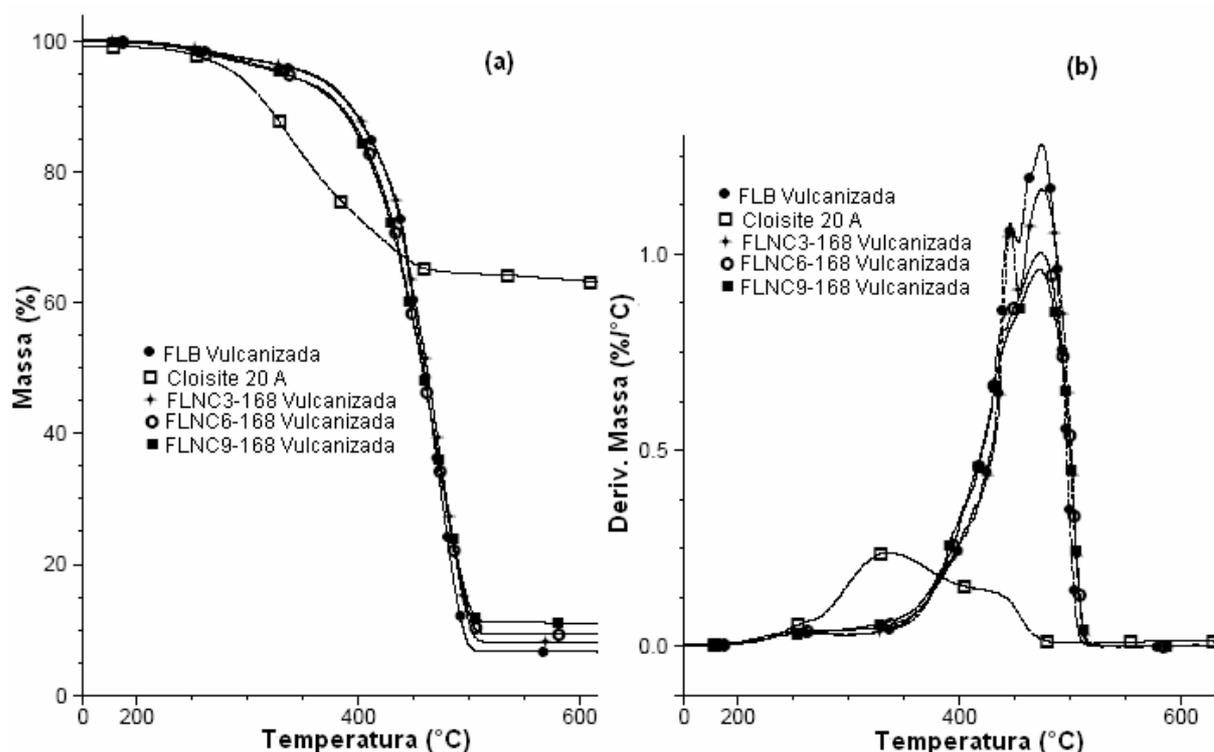


Figura 5-12: Curvas de TGA de perda de massa (a) e derivada (b) do SBR sem nanocarga (FLB), da Cloisite<sup>®</sup> 20A e dos nanocompósitos de SBR/OMMT vulcanizados com 3 (FLNC3-168), 6 (FLNC6-168) e 9 phr (FLNC9-168) de nanoargila.

Observa-se que em temperaturas inferiores a de degradação máxima há um deslocamento muito leve da curva de perda de massa para temperaturas menores com o aumento da concentração de OMMT no nanocompósito. Tal variação pode ser devido a maior concentração de sal de amônio quaternário da nanoargila presente no nanocompósito, o qual degrada em temperaturas inferiores à do

polímero, e na faixa de 180 a 330°C, juntamente com os demais materiais orgânicos voláteis presentes no SBR, como sabões graxos, ácido esteárico, agente de proteção (6PPD) e aceleradores. A OMMT apresentou dois estágios de degradação de materiais orgânicos no intervalo de 190 a 472°C, com picos de degradação máxima em 331 e 425°C. O teor de resíduo dos nanocompósitos FLNC3-168, FLNC6-168 e FLNC9-168 determinados por TGA estão coerentes com os valores teóricos, calculados considerando-se a quantidade total de material inorgânico presente na formulação informado na Tabela 5-5. O cálculo teórico do teor de resíduo do nanocompósito foi determinado a partir do valor obtido por TGA para o composto de SBR sem OMMT (FLB), acrescido do valor de resíduo calculado em função da quantidade de OMMT adicionada no respectivo nanocompósito.

**Tabela 5-5: Temperatura de decomposição, percentual de perda de massa e resíduo da Cloisite 20A, do composto de SBR e dos nanocompósitos SBR/OMMT vulcanizados**

Amostras Vulcanizadas	Voláteis		Polímero			Teor de resíduo TGA (%) <sup>b</sup>	Teor de resíduo teórico (%)
	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%) <sup>a</sup>	Faixa de temperatura (°C)	Temperatura na máxima taxa de perda (°C)	Perda de massa (%) <sup>a</sup>		
FLB	182 - 328	3,7	328 - 508	474	90,2	5,9	
FLNC3 - 168	200 - 327	3,6	327 - 516	474	88,8	7,7	7,5
FLNC6 - 168	182 - 333	5,1	333 - 512	473	85,8	9,1	9,1
FLNC9 - 168	192 - 334	5,0	334 - 515	472	84,2	10,8	10,6
Cloisite 20 A	192 - 472 <sup>c</sup> T <sub>máx</sub> a 331 e 425	37,7 <sup>c</sup>				62,3	

a: incerteza de medição = ± 1,4 %; b: incerteza de medição = ± 0,8 %; c: referente ao radical orgânico da OMMT

## 5.5 Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos SBR/OMMT

A Figura 5-13 mostra as curvas de tensão-deformação dos nanocompósitos SBR/OMMT (FLNC3-168, FLNC6-168 e FLNC9-168) e do composto de SBR (FLB) vulcanizados a 160°C em tempo igual ao respectivo  $t_{90}$  da curva reométrica. Pelas curvas de tensão-deformação verifica-se que há um aumento da resistência a tensão e maior alongamento na ruptura dos nanocompósitos se comparados ao composto sem nanoargila (FLB), o que indica que a nanoargila atua como agente ou carga de reforço nos nanocompósitos de SBR.

A Tabela 5-6 mostra os valores médios do módulo a 100 e 300%, e da tensão e alongamento na ruptura, bem como os valores de dureza dos nanocompósitos de

SBR com 3, 6 e 9 phr de OMMT (FLNC3-168, FLNC6-168 e FLNC9-168, respectivamente) e do composto de SBR sem nanocarga (FLB). Observa-se que o composto sem nanoargila apresenta valores típicos de tensão e alongamento na ruptura de composto de SBR não carregado ou da goma pura. Estes valores estão de acordo com os reportados por Annicelli [60] para compostos de SBR, cujas propriedades mecânicas são muito pobres, apresentando valores de tensão na ruptura entre 1,7 – 2,1 MPa.

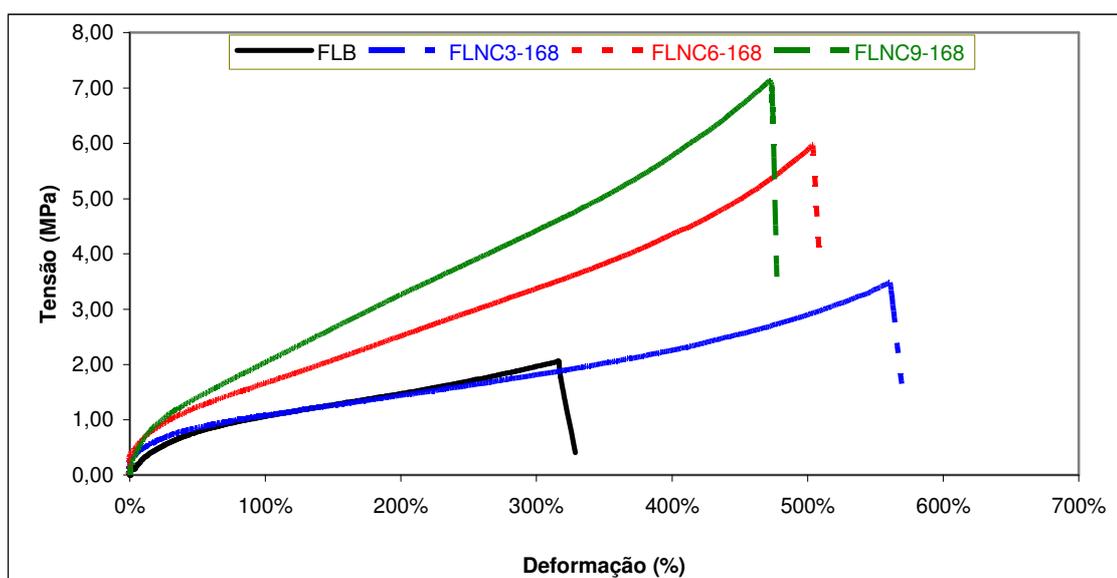


Figura 5-13: Curvas tensão-deformação dos nanocompósitos vulcanizados nos  $t_{90}$  a 160 °C.

Tabela 5-6: Módulo a 100 e 300%, tensão e alongamento na ruptura e dureza dos nanocompósitos de SBR/OMMT e do composto sem nanoargila

Amostra	Módulo a 100% (MPa)	Módulo a 300% (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Dureza (Shore A)
FLB	1,01 ± 0,07	(1)	2,00 ± 0,17	283 ± 38	46,4 ± 0,5
FLNC3 -168	1,08 ± 0,07	1,84 ± 0,07	3,37 ± 1,16	525 ± 115	46,3 ± 0,7
FLNC6 -168	1,61 ± 0,08	3,34 ± 0,08	5,66 ± 0,88	488 ± 47	53,5 ± 0,6
FLNC9 -168	2,08 ± 0,08	4,46 ± 0,07	7,02 ± 1,22	458 ± 58	57,6 ± 0,5

(1) Não foi possível determinar, pois os corpos de prova romperam-se antes de atingir a deformação de 300%.

A adição de 3 phr de OMMT no SBR causou um incremento na tensão e alongamento na ruptura, no entanto, para esta amostra se observou uma grande variação dos resultados entre os corpos de prova, que pode ser consequência de

uma dispersão não uniforme da nanocarga ou ingredientes da formulação. Quando se utilizou 6 phr da OMMT houve um incremento significativo na tensão (aproximadamente 180%) e alongamento (aproximadamente 70%) na ruptura em relação ao composto sem nanoargila (FLB). Conforme o teor de OMMT aumentou de 3 para 9 phr, os módulos a 100 e 300% aumentaram significativamente, assim como a tensão na ruptura. Por outro lado, o alongamento na ruptura do nanocompósito diminuiu cerca de 7% devido à redução da elasticidade destes, que se tornaram mais rígidos e tenazes.

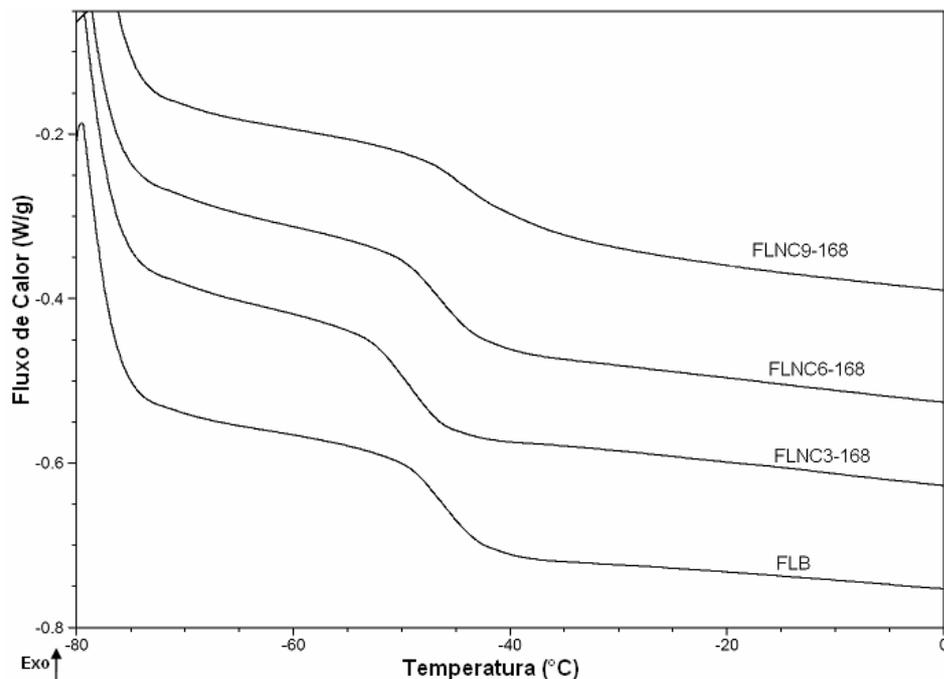
Segundo Annicelli [60], os compostos de borracha SBR só adquirem propriedades úteis após a adição nestes de negro de fumo, cargas minerais ou cargas hidrocarbônicas modificadas, as quais “reforçam” estes compostos vulcanizados melhorando suas propriedades mecânicas, principalmente aumentando a tensão de ruptura e os módulos. Em composto de SBR com 50 phr de argila convencional ou caulim, com dimensões micrométricas, foi observado valores de módulo a 300% igual a 2,0 MPa, e tensão e alongamento na ruptura da ordem de 5,4 MPa e 740%, respectivamente, e valores de dureza equivalente a 50 Shore A. Em comparação aos valores observados para os nanocompósitos SBR/OMMT, preparados neste trabalho, verifica-se que a Cloisite<sup>®</sup> 20A em quantidades consideravelmente inferiores apresenta poder reforçante significativamente superior ao da argila convencional.

## **5.6 Influência da OMMT no Comportamento Térmico dos Nanocompósitos SBR/OMMT**

Os termogramas de DSC dos nanocompósitos (FLNC3-168, FLNC6-168 e FLNC9-168) e do composto de SBR sem nanoargila (FLB) vulcanizados são mostrados na Figura 5-14. Pelas curvas endotérmicas verifica-se que o intervalo de temperatura relativo à transição vítrea do SBR sem e com a nanoargila aumentam com o aumento do teor de nanocarga no composto com leve deslocamento para temperaturas superiores.

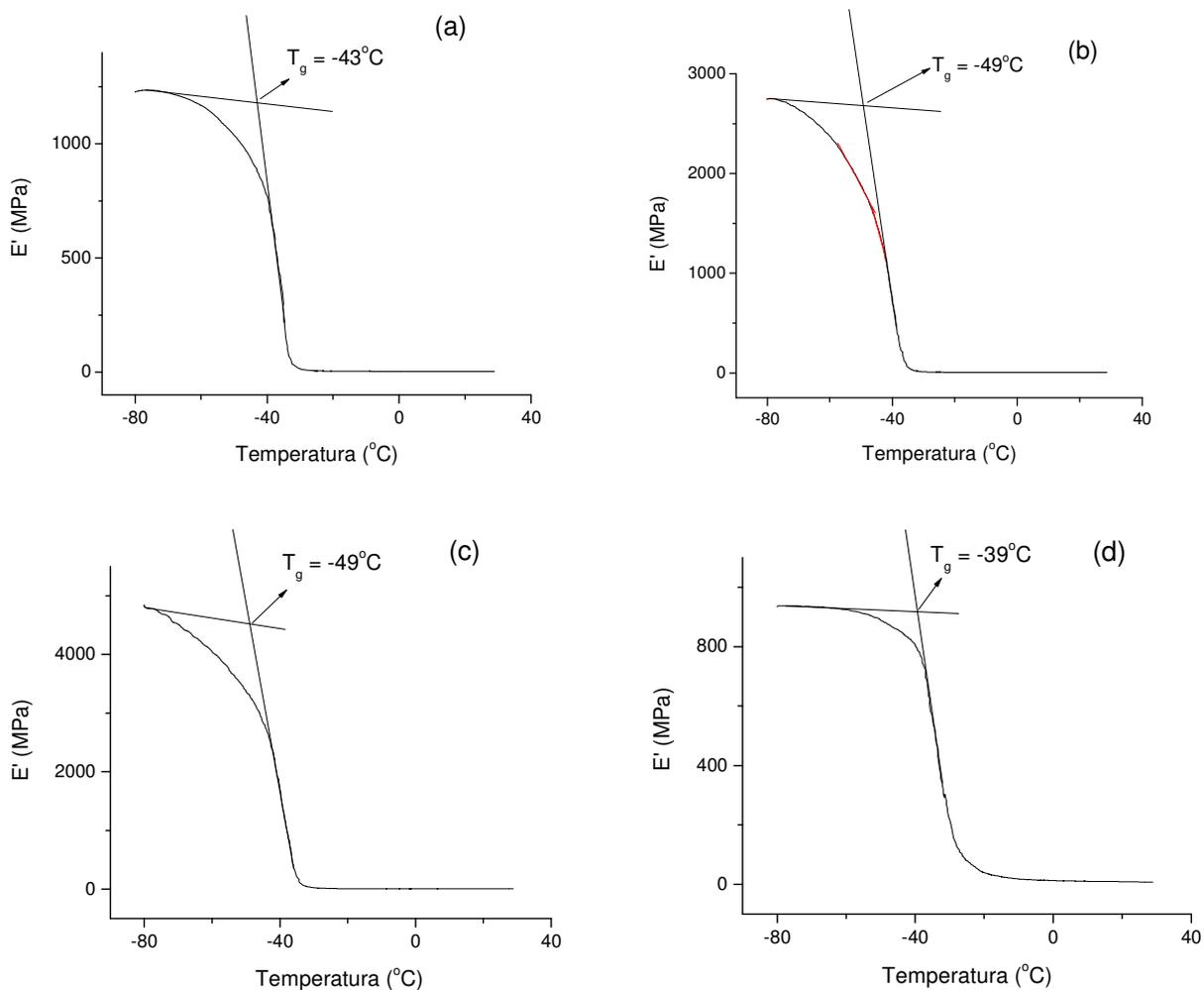
A Figura 5-15 mostra as curvas de módulo de armazenamento versus temperatura determinadas por DMA das amostras FLB, FLNC3-168, FLNC6-168 e FLNC9-168 vulcanizadas, indicando a forma de determinação dos valores de  $T_g$ .

Verifica-se claramente que há um aumento da rigidez do SBR em função do aumento do teor de nanoargila até 6 phr. Para a amostra FLNC9-168, em temperaturas abaixo da transição vítrea, verifica-se uma diminuição do valor do módulo de armazenamento de em torno de 1500 MPa do SBR puro (FLB) para 800 MPa. Esta diminuição no valor de  $E'$  pode ser atribuído ao fato de que 9 phr da nanocarga elimina o seu efeito como tal, passando-se a ter um microcompósito. Por outro lado, em função da maior quantidade de nanoargila esta pode ter influenciado na reação de cura do elastômero reduzindo a densidade de reticulação devido a impedimento estérico. No entanto, acima do intervalo da transição vítrea não se observou nenhum efeito da nanoargila no  $E'$ , com exceção para o nanocompósito FLNC9-168, para o qual se observa um leve deslocamento da curva para temperaturas superiores, visto igualmente pelo maior valor da  $T_g$  ( $-39^\circ\text{C}$ ).



**Figura 5-14: Curvas de DSC dos nanocompósitos FLNC3-168, FLNC6-168 e FLNC9-168 e do composto de SBR sem OMMT (FLB) vulcanizados nos respectivos  $t_{90}$ .**

A Tabela 5-7 apresenta o intervalo de temperatura da transição vítrea e o valor da  $T_g$  determinados por DSC e DMA para o composto de SBR (FLB) e os nanocompósitos FLNC3-168, FLNC6-168 e FLNC9-168. Todas as amostras, inclusive o composto de SBR sem nanoargila, apresentaram temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) entre  $-45$  e  $-49^\circ\text{C}$ , quando determinada por DSC e entre  $-39$  e  $-49^\circ\text{C}$  quando determinada por DMA.



**Figura 5-15: Curva de DMA dos nanocompósitos FLB (a), FLNC3-168 (b), FLNC6-168(c) e FLNC9-168 (d) vulcanizados.**

**Tabela 5-7: Valores da  $T_g$  dos nanocompósitos e composto de SBR sem OMMT determinados por DSC e DMA**

Amostra	Teor de Nanoargila (phr)	DSC (°C)		DMA
		$T_{gi} - T_{gf}^*$	$T_g$	$T_g$ (°C)
FLB (Branco)	---	-50 a -43	-46	-43
FLNC3-168	3	-53 a -46	-49	-49
FLNC6-168	6	-50 a -42	-46	-49
FLNC9-168	9	-48 a -39	-45	-39

\*  $T_{gi}$  = temperatura no início do intervalo da  $T_g$ ;  $T_{gf}$  = temperatura no final do intervalo da  $T_g$

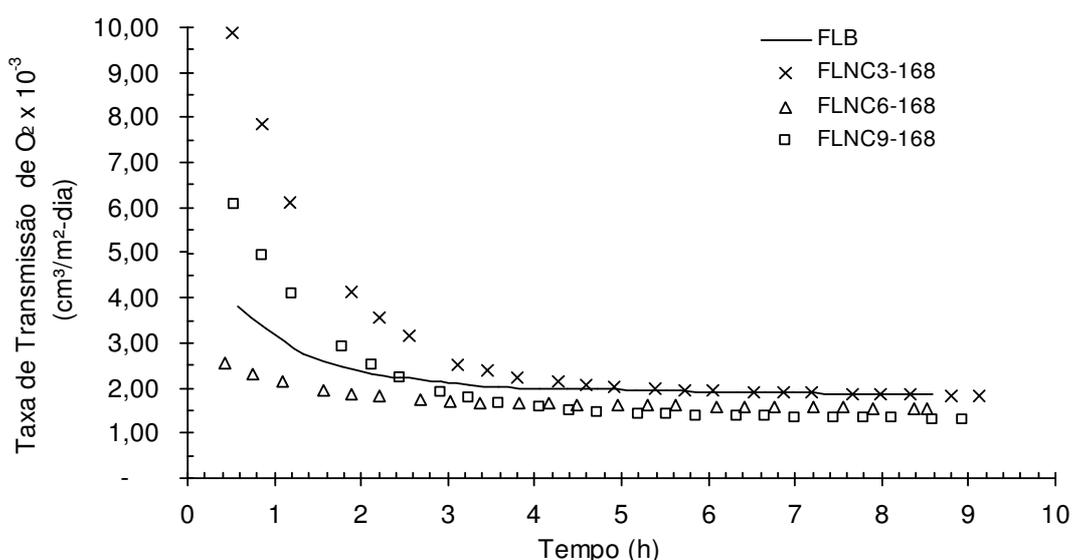
A leve diminuição do valor da  $T_g$  para os nanocompósitos com 3 e 6 phr de OMMT (FLNC3-168 e FLNC6-168, respectivamente) em relação ao composto de

SBR puro (FLB) pode ser devido a uma menor densidade de reticulação do elastômero influenciada pela presença da nanocarga, o que não foi avaliado neste trabalho. No entanto, para o nanocompósito FLNC9-168 observa-se um leve aumento no valor da  $T_g$ , determinado tanto por DSC como por DMA, o que mostra haver, para esta concentração, efeito da nanoargila ou no grau de reticulação no SBR ou por restrição a mobilidade das cadeias poliméricas devido a um impedimento espacial ou redução do volume livre.

### **5.7 Propriedade de Barreira dos Nanocompósitos SBR/OMMT**

Com relação à permeabilidade a gás dos nanocompósitos em função da concentração de nanocarga utilizada na formulação a Figura 5-16 mostra a variação da taxa de transmissão de oxigênio ( $O_2GTR$ ) em função do tempo nos nanocompósitos FLNC3-168, FLNC6-168 e FLNC9-168 comparativamente ao composto de SBR puro (FLB). Verifica-se que até três horas após o início do teste nenhuma amostra atingiu o valor de equilíbrio e que após este tempo há uma convergência para valores constantes, os quais são atingidos em aproximadamente 9 horas do início do teste. A taxa de transmissão de oxigênio deve ser determinada quando o valor de equilíbrio é atingido estabilizado a um valor constante [54]. Enquanto alguns filmes finos com alto coeficiente de difusão podem atingir o equilíbrio em 30 a 60 min, estruturas mais espessas ou complexas podem requerer muitas horas ou dias para atingir um estado de equilíbrio de transmissão de gás.

A Tabela 5-8 mostra os valores da taxa de transmissão ( $O_2GTR$ ) e do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio ( $P^{O_2}$ ) para os nanocompósitos FLNC3-168, FLNC6-168 e FLNC9-168 e para o composto de SBR puro (FLB). Verificou-se que somente os nanocompósitos SBR/OMMT com teor de nanoargila igual ou maior que 6 phr apresentaram taxa de transmissão e permeabilidade ao oxigênio inferiores ao do composto de SBR. A redução da permeabilidade com a adição de certa quantidade de carga, principalmente inorgânica, já é esperada uma vez que estas reduzem a fração de volume livre, no entanto, a influência destas nesta propriedade depende do tipo, da forma e do teor de carga, assim como sua interação com o polímero [47]. A taxa de transmissão de oxigênio nos nanocompósitos com 6 e 9 phr de OMMT (FLNC6-168 e FLNC9-168) sofreu uma redução de 18 e 32%, enquanto o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio diminuiu 19 e 44%, respectivamente.



**Figura 5-16: Variação da taxa de transmissão de O<sub>2</sub> com o tempo para os nanocompósitos FLNC3-168, FLNC6-168 e FLNC9-168 e para o composto de SBR sem OMMT (FLB).**

**Tabela 5-8: Taxa de transmissão e coeficiente de permeabilidade do oxigênio nos nanocompósitos de SBR/OMMT e no composto de SBR**

Amostra	Espeçura da amostra (mm)	O <sub>2</sub> GTR (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia)	O <sub>2</sub> GTR médio (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .dia)	P <sup>o</sup> O <sub>2</sub> (10 <sup>-13</sup> cm <sup>2</sup> /s.Pa)	P <sup>o</sup> O <sub>2</sub> médio (10 <sup>-13</sup> cm <sup>2</sup> /s.Pa)
FLB <sup>(*)</sup>	0,761	1857	1857	16	16
FLNC3-168	(1) 0,821	1820		17	
	(2) 0,773	1824	1822	16	17
FLNC6-168	(1) 0,715	1540		13	
	(2) 0,702	1522	1531	12	13
FLNC9-168	(1) 0,643	1272		9	
	(2) 0,656	1234	1253	9	9

(\*) Para esta amostra foi considerado o resultado de apenas um corpo de prova.

Wu e colab. [22] para nanocompósitos de SBR com 20 phr de MMT sódica (MMT-Na<sup>+</sup>) vulcanizados, obtidos por processo de co-coagulação reportaram valores de coeficiente de permeabilidade ao nitrogênio de  $3,4 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s.Pa e para o composto de SBR  $7,4 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s.Pa. A redução de 54,1% no coeficiente de permeabilidade foi devido à presença da nanoargila utilizada, e nos nanocompósitos com 1,96, 7,4 e 13,8 % em volume de MMT-Na<sup>+</sup> (aproximadamente 5, 20 e 40 phr, respectivamente) foi observado redução de 27,3, 54,1 e 61%, respectivamente, que

é da mesma ordem de grandeza dos valores dos coeficientes de permeabilidade ao  $O_2$  observados para os nanocompósitos SBR/OMMT com 6 e 9 phr de nanocarga preparados neste trabalho.

## 6 CONCLUSÕES

O processo de co-coagulação de látex de SBR com a Cloisite<sup>®</sup>20A segundo o procedimento e as condições adotadas neste trabalho permitiu a obtenção de nanocompósitos SBR/OMMT com a nanocarga somente com esfoliação e intercalação parcial da nanocarga, principalmente naquele com 3 phr de OMMT.

O intumescimento da OMMT no meio aquoso, observado durante o processo de co-coagulação, bem como a boa incorporação e interação da nanoargila com o SBR, pode ser atribuído ao efeito emulsificante dos aditivos presentes na emulsão do látex, os quais favoreceram o grau de esfoliação e intercalação da nanoargila nos nanocompósitos SBR/OMMT.

A homogeneização do co-coagulado SBR/OMMT em misturador aberto levou a uma distribuição mais homogênea da nanocarga na matriz elastomérica devido ao maior cisalhamento deste processo de mistura.

Os nanocompósitos SBR/OMMT com 6 e 9 phr da nanocarga apresentaram menor taxa de transmissão e coeficiente de permeabilidade ao oxigênio em relação ao composto de SBR puro, no entanto esta permeabilidade ao O<sub>2</sub> poderá ser reduzida se um maior grau de esfoliação da OMMT for alcançado ou obtido.

A Cloisite<sup>®</sup>20A acelerou a reação de cura do elastômero com enxofre e MBTS durante a vulcanização dos nanocompósitos SBR/OMMT avaliados, o que sugere ser necessário uma reavaliação da quantidade ou tipo de aditivos do sistema de cura quando este tipo de argila organicamente modificada com sais de amônio quaternário for utilizado.

Os teores da Cloisite<sup>®</sup> 20A no látex de SBR utilizados neste trabalho não teve efeito na estabilidade térmica das amostras vulcanizadas observando-se um leve deslocamento da curva de perda de massa para temperaturas inferiores a do elastômero puro devido a decomposição da fração orgânica da OMMT.

A Cloisite<sup>®</sup>20A atuou como carga reforçante nos nanocompósitos SBR/OMMT considerando-se que esta causou um aumento significativo das propriedades de dureza, módulo, tensão e alongamento na ruptura.

O nanocompósito com 9 phr de OMMT apresentou um leve aumento na temperatura de transição vítrea, determinada por DMA, em relação ao composto de SBR (sem nanoargila), provavelmente devido à uma redução mais significativa da fração de volume livre e conseqüentemente impedimento estérico a mobilidade dos segmentos de cadeia neste nanocompósito com maior concentração de OMMT. Por outro lado, a diminuição da  $T_g$ , em torno de  $6^\circ$ , nos nanocompósitos com 3 e 6 phr pode se atribuir a uma menor densidade de reticulação nestes devido ao efeito da nanocarga no sistema de cura, apesar de não ter-se observado variações nos valores da  $T_g$  quando avaliada por DSC.

Pode-se concluir que de uma maneira geral as nanoargilas organicamente modificadas poderão ter efeito reforçante em compostos elastoméricos, com base nas modificações observadas para as propriedades de dureza, módulo, tensão e alongamento na ruptura, bem como na permeabilidade a gases. O uso efetivo desta nanoargila em composições elastoméricas, no entanto, requer ainda estudos quanto ao tipo de nanocarga e processo efetivo de esfoliação, bem como o efeito destas em composições contendo cargas convencionais, tais como, negro de fumo, sílica precipitada, caulim e carbonato de cálcio.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito de nanoargilas tipo OMMT na permeabilidade a gases dos nanocompósitos SBR/OMMT contendo também cargas convencionais como caulim, sílica e negro de fumo.
- Avaliar o processo de intercalação e esfoliação de nanocompósitos vulcanizados através da correlação da morfologia avaliada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e propriedades dinâmicas utilizando-se RPA (*Rubber Process Analyzer*).
- Avaliar outras condições e métodos de preparação de nanocompósitos de borracha/OMMT visando completa esfoliação da nanoargila lamelar, por exemplo, o de intercalação por fusão com um inchamento prévio da nanoargila organicamente modificada em plastificante compatível (óleo mineral parafínico ou óleo vegetal) e usualmente utilizado em composições elastoméricas.
- Avaliar o efeito de nanoargilas modificadas por sal de amônia quaternário como um possível acelerador de vulcanização de elastômeros diênicos com enxofre, com e sem outros ativadores de vulcanização.
- Avaliar a influência da OMMT na vulcanização de nanocompósitos elastoméricos com outros sistemas de cura com enxofre (eficiente, semi-eficiente ou convencional), bem como com peróxido.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. SADHU, S.; BHOWMIK, A.K. Effect of chain length of amine and nature and loading of clay on styrene-butadiene rubber-clay nanocomposites. **Rubber Chemistry and Technology**, V. 76, p. 860-875, 2003.
2. 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 .
3. MENEGHETTI, P.; SHAIKH, S.; QUTUBUDDIN, S. Synthesis and characterization of styrene-butadiene rubber-clay nanocomposites with enhanced mechanical and gas barrier properties. **Rubber Chemistry and Technology**, V. 81, 821, 2009.
4. TJONG, S.C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, V. 53, 73-197, 2006.
5. RAY, S.S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, V.28, 1539-1641, 2003.
6. ZHANG, L.; WANG, Y.; WANG, Y.; SUI, Y.; YU, D. Morphology and mechanical properties of clay/styrene-butadiene rubber nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, V. 78, 1873-1878, 2000.
7. MOHAMMAD, A.; SIMON, G. P. Rubber-clay nanocomposites. IN: MAI, Y-W; YU, Z-Z. **Polymer Nanocomposites**. Cambridge (England), Woodhead Publ., p. 297-324, 2006.
8. KIM, J.; OH, T.; LEE, D.. Curing and barrier properties of NBR/organo-clay nanocomposite. **Polymer International**, V. 53, 406-411, 2004.
9. WANG, Y.; ZHANG, H.; WU, Y.; YANG, J.; ZHANG, L. Preparation, structure and properties of a novel rectorite/styrene-butadiene copolymer nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, V. 96, 324-328, 2005.
10. ZHANG, Z.; ZHANG, L.; LI, Y.; XU, H. New Fabricate of styrene-butadiene rubber/montmorillonite nanocomposites by anionic polymerization. **Polymer**, V.46, 129-136, 2005.
11. MA, J.; XIANG, P.; MAI, Y-W.; ZHANG, L-Q. A novel approach to high performance elastomer by using clay. **Macromolecular Rapid Communications**, V. 25, 1692-1696, 2004.
12. VARGHESE, S.; KARGER-KOCSIS, J. Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. **Polymer**, V.44, 4921-4927, 2003.
13. BYERS, J.T. Fillers – Part I: Carbon Black. IN: MORTON, M. **Rubber Technology**, New York (USA), Van Nostrand Reinhold Publ. p. 59-85, 1987.

- 
14. WAGNER, M.P. Fillers – Part II: Nonblack Fillers. IN: MORTON, M. **Rubber Technology**, New York (USA), Van Nostrand Reinhold Publ., p. 86-104, 1987 .
15. VALADARES, L.F. **Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Físico-Química-UNICAMP, Campinas (SP), 2005. 65 p.
16. KARGER-KOCSIS, J.; Wu,C-M. Thermoset Rubber/Layered Silicate Nanocomposites. Status and Future Trends. **Polymer Engineering and Science**, V. 44, p. 1083-1093, 2004.
17. SADHU, S.; BHOWMICK, A.K. Morphology study of rubber based nanocomposites by transmission electron microscopy and atomic force microscopy. **Journal of Materials Science**, V. 40, p. 1633-1642, 2005.
18. SADHU, S.; BHOWMICK, A.K. Unique rheological behavior of rubber based nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B:Polymer Physics**, V. 43, p. 1854-1864, 2005.
19. SONG, M.; WONG, CW.; JIN,J.; ANSARIFAR, A.; ZHANG, ZY.; RICHARDSON, M. Preparation and characterization of (poly(styrene-co-butadiene) and polybutadiene rubber/clay nanocomposites. **Polymer International**, V. 54, p. 560-568, 2005.
20. LIANG, Y-R.; LU, Y-L.; WU, Y-P.; MA, Y.; ZHANG, L-Q. Pressure, the critical factor governing final microstructures of cured rubber/clay nanocomposites. **Macromolecular Rapid Communications**, V.26, p. 926-931, 2005.
21. LU,Y-L.; LI,Z.; YU, Z-Z.; TIAN, M.; ZHANG, L-Q.; MAI, Y-W. Microstructure and properties of highly filled rubber/clay nanocomposites prepared by melt blending. **Composites Science and Technology**, V. 67, p. 2903-2913, 2007.
22. WU, Y.P; WANG, Y.Q.; ZHANG, H.F.; WANG, Y.Z.; YU, D.S.; ZHANG, L.Q.; JUN, Y. Rubber-pristine clay nanocomposites prepared by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension. **Composites Science and Technology**, V. 65, p. 1195-1202, 2005.
23. ZHANG, H.; WANG,Y.; WU, Y.; ZHANG,L.; YANG,J. Study on flammability of montmorillonite/styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, V. 97, p. 844-849, 2005.
24. ABDOLLAHI, M.; RAHMATPOUR, A.; AALAIE, J.; KHANLI, H. H. Structure and properties of styrene-butadiene rubber/pristine clay nanocomposites prepared by latex compounding method. **e-Polymers** , V.74, p. 1-11, 2007.
25. MORGAN, A.B.; GILMAN, J.W. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. **Journal of Applied Polymer Science**, V. 87, p. 1329-1338, 2003.

- 
26. ECKEL, D.F.; BALOGH, M.P.; FASULO, P.D.; RODGERS, W.R. Assessing organo-clay dispersion in polymer nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, V. 93, p. 1110, 2004.
27. BLACKLEY, D.C. **High Polymer Latices**. Maclaren & Sons Ltd. London. V1, p.261-351, 1966.
28. SANTOS, R.G. Especial: Látex. **Borracha Atual**. V. 25, p. 27-37, 1995.
29. SANTOS, R.G. Látex Sintético de SBR. **Borracha Atual**. V. 26, p. 16-25, 1995.
30. HENDERSON, J.N. Styrene-Butadiene Rubbers. IN: MORTON, M. **Rubber Technology**, New York (USA), Van Nostrand Reinhold Publ. p. 209-234, 1987.
31. SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. 1ª edição. Editora da Universidade de São Paulo. Cap. 6, p. 90-101, 1987.
32. HIBBS, J. Styrene-Butadiene Rubbers . IN: OHM, R.F. **The Vanderbilt Rubber Handbook**, USA, R.T. Vanderbilt Company, Inc. Publ. p. 63, 1990.
33. HOFMANN, W. Synthetic Rubbers. **Rubber Technology Handbook**, USA, Hanser Publ. p. 59, 1989.
34. HOFMANN, W. Processing of Elastomers. **Rubber Technology Handbook**, USA, Hanser Publ. p. 355-366, 1989.
35. ROCHA, E.C.; LOVISON, V.M.H.; PIEROZAN, N.J. **Tecnologia de Transformação dos Elastômeros**. 2ª edição. São Leopoldo, Centro Tecnológico de Polímeros SENAI-RS, 2003, 348p.
36. CORAN, A.Y. Vulcanization. IN: Mark, J.E.; Erman, B.; Eirich, F. R. **Science and Technology of Rubber**, p. 321-365, 2005.
37. FLORY, P.J. **Principles of Polymer Chemistry**. Cornell University Press, Ithaca, NY. 1953.
38. HEIDEMAN, G.; DATTA, R.N.; NOORDERMEER, J.W.M. Activators in accelerated sulfur vulcanization. **Rubber Chemistry and Technology**, V. 77, p. 512 – 541, 2004.
39. BATEMAN, L. **The Chemistry and Physics of rubber-like Substances**. Maclaren, London. 1963.
40. CORAN, A.Y. Vulcanization. Part VII. Kinetics of sulfur vulcanization of natural rubber in presence of delayed-action accelerators. **Rubber Chemistry and Technology**, V.38, p. 1-14, 1965.
41. ROCHA, T.L.A.C. **Influência da Modificação Química de Polidienos sobre**

---

**suas propriedades Finais.** Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2003, 117 p.

42. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5289 - Test Method for Rubber Property: Vulcanization Using Rotorless Cure Meters**, West Conshohocken: ASTM, 2007.

43. BRAZIER, D.W.; NICKEL G.H. Thermoanalytical Methods in vulcanizate analysis I. Differential scanning calorimetry and the heat of vulcanization. **Rubber Chemistry and Technology**, V. 48, p. 26, 1975.

44. MACHADO, L.D.; MATOS, J.R. Análise térmica diferencial e colorimetria exploratória diferencial. IN: CANEVAROLO Jr., S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1ª edição. São Paulo, Brasil, Artliber Editora, p. 229-261, 2004.

45. FRÖLICH, J.; NIEDERMEIER, W.; LUGINSLAND, H.-D. The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement. **Composites Part A**. V. 36, p. 449-460, 2005.

46. LIU, L.; LUO, Y.; JIA, D.; FU, W.; GUO, B. Structure and properties of natural rubber-organoclay nanocomposites prepared by grafting and intercalating method in latex. **Journal of Elastomers and Plastics**, V.38, p.147-161, 2006.

47. PAULY, S. Permeability and Diffusion Data. IN: BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H.; GRULKE, E.A. **Polymer Handbook**. New York (USA), Wiley-Interscience Publ., p. VI/543 – VI/569, 1999.

48. SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; TORTORA, M.; VITTORIA, V. Barrier properties of polymer/clay nanocomposites. IN: MAI, Y-W; YU, Z-Z. **Polymer Nanocomposites**. Cambridge, Woodhead Publ., p. 273-295, 2006.

49. OSMAN, M.A.; ATALLAH, A. High-density polyethylene micro-and nanocomposites: effect of particle shape, size and surface treatment on polymer crystallinity and gas permeability. **Macromolecular Rapid Communications**, V.25, p.1540-4, 2004.

50. GATOS, K.G.; SZÁZDI, L.; PUKÁNSZKY, B.; KAGER-KOCSIS, J.. Controlling the deintercalation in hydrogenated nitrile rubber (HNBR)/organo-montmorillonite nanocomposites by curing with peroxide. **Macromolecular rapid communications**, V.26, p. 915-919, 2005.

51. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1640 - Standard Test Methods for Assignment of Glass Transition Temperature by Dynamic Mechanical Analysis**, West Conshohocken: ASTM, 2004.

52. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D412 - Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastics Elastomers: Tension**, West Conshohocken: ASTM, 2006.

- 
53. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 2240 - Test Method for Rubber Property. Durometer Hardness.** West Conshohocken: ASTM, 2005.
54. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F1927 - Standard Test Method for Determination of Oxygen Gas Transmission rate, Permeability and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier Materials Using a Coulometric Detector,** West Conshohocken: ASTM, 1998.
55. SARKAR, M.D.; MUKUNDA, P.G.; DE, P.P.; BHOWMICK, A.K. Degradation of hydrogenated styrene-butadiene rubber at high temperature. **Rubber Chemistry and Technology**, V.70, p. 855-870, 1997.
56. VARGHESE. S.; KARGER-KOCSIS. J. Melt-compounded natural rubber nanocomposites with pristine and organophilic layered silicates of natural and synthetic origin. **Journal Applied Polymer Science.** V. 91, p. 813, 2004.
57. GANTER, M.; GRONSKI, W.; REICHERT, P.; MÜLHAUPT, R. Rubber nanocomposites: morphology and mechanical properties of BR and SBR vulcanizates reinforced by organophilic layered silicates. **Rubber Chemistry and Technology**, V.74, p. 221-235, 2001.
58. WINDHOLZ, M. **The Merck Index**, New Jersey (USA), Merck & Co., INC Publ. , 9<sup>th</sup> Edition, 1976.
59. BHAUMICK, M.L.; BANERJEE, D.; SIRCAR, A.K. Studies in hard rubber reaction. Part II. Effect of organic accelerators. **Journal Applied Polymer Science.** V. 9, p. 1367, 1965.
60. ANNICELLI, R. Compound Design. IN: OHM, R.F. **The Vanderbilt Rubber Handbook**, Norwalk, CT, R.T. Vanderbilt Company, Inc. Publ., p. 427- 494. 1990.