

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



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

Luciane Klafke de Azeredo

Tese de Doutorado

Porto Alegre, novembro de 2009

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

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

Luciane Klafke de Azeredo

Tese realizada sob a orientação da Profa. Dra. Marly Maldaner Jacobi, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre
2009

AGRADECIMENTOS

A professora Marly Jacobi por ter aceito ser orientadora deste trabalho e pela dedicação e esforço pessoal proporcionado na realização do mesmo. Agradeço por minimizar a distância através de nossas conversas por skype e pelas valiosas vindas até Hannover.

Ao professor Robert Schuster por ter permitido a realização de parte deste trabalho no Instituto Alemão de Tecnologia da Borracha (DIK – Hannover) e principalmente pelo grande apoio dado através de horas de discussão e esclarecimento de dúvidas, pois mesmo estando muito ocupado com a direção do instituto sempre encontrava um espaço em sua agenda para conversarmos.

Ao Dr. Ulrich Giese pelas discussões e esclarecimentos não só a respeito do tema envolvido neste trabalho, mas também por vários outros ligados a polímeros e especialmente tecnologia da borracha; além da especial amizade, apoio e sugestões nas questões envolvendo meu futuro profissional.

Ao Víctor Manuel, que muito mais que um amigo tornou-se uma pessoa muito especial em minha vida, por seu carinho, dedicação, apoio e colaboração. Estando sempre disponível para auxiliar-me e aconselhar-me, não só nas questões diretamente envolvidas a realização do trabalho, mas também aquelas relacionadas a sobrevivência na Alemanha e convivência com colegas de trabalho.

A Danieli Robinson, Izabel Alencar e Adriana Nicolini, que muito mais que colegas de laboratório, tornaram-se verdadeiras amigas, pela disponibilidade de me escutarem sobre situações ocorridas tanto no trabalho como em assuntos particulares e pelo grande apoio e colaboração na preparação de amostras e realização de alguns experimentos.

A todos colegas e técnicos, tanto da UFRGS como do DIK, por estarem sempre dispostos a me ajudar. Um agradecimento especial a Ulrike Assmann por me esclarecer questões referentes ao funcionamento do laboratório, principalmente quando iniciei meu trabalho no DIK, pelas análises de MEV e principalmente, por

sempre ceder alguns minutos de seu tempo, mesmo estando super ocupada; Markus Möwes e Torsten Thust por sua paciência e auxílio sempre que me faltava vocabulário alemão; Frank Boller por toda ajuda relacionada a computadores e Peter Erren pelo empréstimo da bicicleta e tudo que estava relacionado ao bom funcionamento da mesma.

Aos meus pais, irmãos, demais familiares e amigos que souberam compreender a importância de realizar parte do doutorado na Alemanha e sempre me apoiaram e incentivaram, mesmo apesar da distância e da incerteza de quando seria o retorno para o Brasil.

Ao CNPq, DAAD e DKG por tornarem possível financeiramente a realização de parte deste trabalho no Instituto Alemão de Tecnologia da Borracha (DIK).

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

Partes desta tese que foram apresentadas em Eventos Científicos e Tecnológicos:

Apresentações orais:

Brandt, K.; Yang, X.; Schneider, L. K. A.; **“Elastomere Nanocomposite - Herstellung und Eigenschaften”**. DIK Kolloquium. Novembro de 2007, Hannover, Alemanha.

Schneider, L. K. A.; **“Neue Schichtsilikat-Elastomer-Nanocomposite:Herstellung und Eigenschaften”**. DIK Kolloquium. Julho de 2008, Hannover, Alemanha.

Azeredo, L. K.; **“Entwicklung von Schichtsilikat-Elastomer-Nanocompositen mit verbesserten physikalischen Eigenschaften”**. DIK Kolloquium. Junho de 2009, Hannover, Alemanha.

Apresentações orais e resumo estendido em anais:

Azeredo, L. K.; Jacobi, M. M.; Yang, X.; Schuster, R. H.; **“New approach to montmorillonite-rubber nanocomposites with enhanced physical properties”**. PPS - Americas Meeting Regional. Outubro de 2008, Charleston, USA.

Azeredo, L. K.; Jacobi, M. M.; Schuster, R. H.; **“Nova metodologia para obtenção de nanocompósitos elastoméricos com argila a partir de látices”**. 10° CBPol. Outubro de 2009, Foz do Iguaçu, PR.

Apresentações em poster:

Schneider, L. K. A. ; Jacobi, M. M.; **“Epoxidação de borracha de polibutadieno em solvente apolar”**. 8° CBPol. Novembro de 2005, Águas de Lindóia, SP.

Schneider, L. K. A.; Jacobi, M. M.; Coutinho, P. L. A.; **“ Epoxidation of commercial polybutadiene rubbers - effects of solution concentration and temperature”**. Macro 2006. Julho de 2006, Rio de Janeiro, RJ.

Schneider, L. K. A.; Brandt, K.; Yang, X.; Jacobi, M. M.; Schuster, R. H.; **" Influence of epoxidation and filler type on polymer dynamics measured by transversal NMR relaxation"**. International Seminar of Elastomers. Setembro de 2007, Freiburg, Alemanha.

Azeredo, L. K.; Jacobi, M. M.; Schuster, R. H.; **"Continuous dynamic latex compounding of rubber-clay nanocomposites"**. Rubber Fall Colloquium (KHK). Novembro de 2008, Hannover, Alemanha.

Artigos completos:

Yang, X.; Schneider, L. K. A.; Giese, U.; Schuster, R. H.; **" Charakterisierung der Permeationsdichtigkeit von Elastomeren. II NBR/Mikro- und Nano-Verbundwerkstoffe"**. Kautschuk Gummi Kunststoffe, " no prelo".

Azeredo, L. K.; Jacobi, M. M.; Schuster, R. H.; **"NBR/layered silicate-nanocomposites prepared by Continuous Dynamic Latex Compounding"**. Kautschuk Gummi Kunststoffe, " no prelo".

Patentes:

Schuster, R. H.; Brandt, K.; Schneider, L. K. A.; **" Verfahren zur Vereinzelung von Silikat-Plättchen aus Schichtsilikaten"**. DE 10 2007 048 995 A1, 2009.

Publicações afins:

Silva, P. A.; Jacobi, M. M.; Schneider, L. K. A.; Barbosa, R.; Coutinho, P. A.; Oliveira, R. V. B.; Mauler; R. S.; **"SBS nanocomposites as toughening agent for polypropilene "**. Polym. Bull., publicado online em 18 de setembro de 2009.

SUMÁRIO

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XVII
ABSTRACT	XXI
LISTA DE FIGURAS.....	XV
LISTA DE TABELAS	XVI
RESUMO.....	XX
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 POLÍMEROS.....	6
3.1.1 Látices.....	6
3.1.1.1 Látex de borracha natural	7
3.1.1.2 Látices sintéticos.....	7
3.1.1.2.1 Látices de borracha estireno-butadieno (SBR)	7
3.1.1.2.2 Látices de borracha nitrílica (NBR)	8
3.1.2 Borracha polibutadieno	8
3.1.3 Borracha epoxidada: obtenção e aplicações	8
3.2 CARGAS.....	10
3.2.1 Princípio do reforço	10
3.2.2 Reforço hidrodinâmico e comportamento viscoelástico não-linear	11
3.2.3 Interação polímero-carga	14
3.2.3.1 Determinação do teor de borracha ligada, "Bound Rubber"	14
3.2.3.2 Inchamento	15
3.2.3.3 Ressonância magnética nuclear de relaxação.....	17
3.2.4 Classificação das cargas	19
3.2.5 Silicatos.....	20
3.2.6 Negro-de-fumo.....	22
3.2.7 Sílica	23
3.3 NANOCOMPÓSITOS	24
3.3.1 Estrutura dos nanocompósitos polímero-silicatos	25
3.3.2 Obtenção de nanocompósitos elastoméricos	26
3.3.3 Caracterização e propriedades de nanocompósitos	28
3.3.3.1 Morfologia	28

3.3.3.1.1	Difratometria de raio-X	28
3.3.3.1.2	Microscopia eletrônica de transmissão	30
3.3.3.2	Propriedades mecânicas.....	31
3.3.3.2.1	Aspectos Gerais.....	31
3.3.3.2.2	Análise mecânico-dinâmica (DMA)	32
3.3.3.2.3	Resistência à tração.....	34
3.3.3.3	Permeabilidade	36
4	PARTE EXPERIMENTAL	39
4.1	MATERIAIS.....	39
4.1.1	Polímeros.....	39
4.1.2	Cargas	40
4.1.3	Reagentes e Solventes	40
4.2	EQUIPAMENTOS	41
4.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	42
4.3.1	Nanocompósitos borracha epoxidada/argila	45
4.3.1.1	Metodologia de epoxidação	45
4.3.1.2	Caracterização das borrachas epoxidadas	45
4.3.1.3	Preparação dos nanocompósitos borrachas epoxidadas/argila	46
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS BORRACHA/ARGILA	47
4.4.1	Morfologia	48
4.4.2	Propriedades térmicas	48
4.4.3	Propriedades viscoelásticas.....	49
4.4.4	Características de cura	50
4.4.5	Propriedades mecânico-dinâmicas	50
4.4.6	Resistência à tração.....	51
4.4.7	Interação polímero-carga	51
4.4.8	Permeabilidade	52
4.4.9	Dureza	53
4.4.10	Densidade.....	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO NA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS VIA CDLC	55
5.1.1	Nanocompósitos NBR(L1)/MMT	55
5.1.2	Nanocompósitos NBR(L2)/MMT	57

5.1.3	Nanocompósitos XNBR/MMT	60
5.2	PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS VIA CDLC.....	62
5.2.1	Nanocompósitos obtidos a partir de borrachas polares: NBR/MMT e XNBR/MMT	63
5.2.1.1	Morfologia	63
5.2.1.2	Propriedades viscoelásticas.....	73
5.2.1.3	Propriedades mecânico-dinâmicas	79
5.2.1.4	Resistência à tração.....	86
5.2.2	Nanocompósitos obtidos a partir de borrachas apolares: SBR/MMT e NR/MMT	89
5.2.2.1	Morfologia	90
5.2.2.2	Propriedades viscoelásticas.....	94
5.2.2.3	Propriedades mecânico-dinâmicas	97
5.2.2.4	Resistência à tração.....	99
5.2.3	Influência da natureza química do látex nas propriedades dos nanocompósitos	102
5.2.3.1	Morfologia	102
5.2.3.2	Propriedades viscoelásticas.....	104
5.2.3.3	Propriedades mecânico-dinâmicas	106
5.2.3.4	Resistência à tração.....	107
5.3	NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DE POLIBUTADIENO EPOXIDADO E OMMT	108
5.3.1	Caracterização dos polímeros epoxidados	108
5.3.2	Influência das condições reacionais sobre o avanço da epoxidação	109
5.3.3	Influência da epoxidação nos nanocompósitos poliméricos.....	111
5.3.3.1	Morfologia	111
5.3.3.2	Propriedades viscoelásticas.....	112
5.3.3.3	Propriedades mecânico-dinâmicas	113
5.3.3.4	Resistência à tração.....	114
5.4	COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	115
5.5	COMPORTAMENTO FRENTE À VULCANIZAÇÃO	119
5.6	INTERAÇÃO POLÍMERO-CARGA	126
5.7	PROPRIEDADES DE TRANSPORTE	131
5.8	DUREZA E DENSIDADE	137

6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	140
7	CONCLUSÕES.....	141
8	TRABALHOS FUTUROS.....	143
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	144
10	ANEXOS.....	156
	ANEXO I.....	156
	ANEXO II.....	157
	ANEXO III.....	158
	ANEXO IV.....	159
	ANEXO V.....	160

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de reação de epoxidação com perácido gerado “in situ”	9
Figura 2. Representação esquemática adaptada do efeito Payne como resultado da destruição dinâmica da rede de carga.....	13
Figura 3. Log G' vs. log ϕ indicando o ponto de percolação	14
Figura 4. Sequência spin-echo (HSE) e comportamento da magnetização	18
Figura 5. Origem e estrutura da montmorilonita adaptada	21
Figura 6. Ilustração esquemática adaptada de (A) compósito convencional, (B) nanocompósito intercalado, (C) nanocompósito esfoliado ordenado e (D) nanocompósito esfoliado desordenado	26
Figura 7. Representação esquemática para o caminho das moléculas penetrantes através de um polímero carregado com partículas esféricas (a) ou em forma de placas (b).....	38
Figura 8. Esquema do reator para coagulação dinâmica contínua de látex e argila	43
Figura 9. Diagrama esquemático do processo experimental para a técnica CDLC..	43
Figura 10. Esquema da sistemática dos experimentos	47
Figura 11. Curvas típicas para análises (a) DSC e (b) TGA.....	49
Figura 12. Curva reométrica típica	50
Figura 13. Diagrama do aparelho de permeação	52
Figura 14. Módulo de armazenamento (G') como função da amplitude de deformação para nanocompósitos não-vulcanizados NBR(L1)/10MMT (cd) quando (a) comprimento de reator e (b) pressão são variados	56
Figura 15. Curvas tensão-deformação para nanocompósitos NBR(L1)/10MMT (cd) quando (a) comprimento do reator e (b) pressão são variados.....	56
Figura 16. Difrátogramas de raio-X de: (a) MMT; MMT dispersa no látex (b) fluxo elongacional e (c) fluxo turbulento	58
Figura 17. (a) Módulo de armazenamento vs. amplitude de deformação para NBR(L2)/10MMT (cd) não-vulcanizada preparada em fluxo elongacional e turbulento e (b) curvas tensão-deformação para as mesmas composições vulcanizadas	58
Figura 18. G' vs. amplitude de deformação para NBR(L2)/MMT(cd) não-vulcanizada em função (a) do comprimento do reator e (b) da pressão aplicada	59
Figura 19. Curvas tensão-deformação para nanocompósitos NBR(L2)/MMT (cd) a diferentes: (a) comprimentos de reator e (b) pressões aplicadas.....	60
Figura 20. (a) Módulo de armazenamento vs. amplitude de deformação para XNBR/10MMT(cd) não-vulcanizada preparada com diferentes tipos de fluxo e (b) curvas tensão-deformação para as mesmas amostras vulcanizadas	61

Figura 21. (a) Módulo de armazenamento vs. amplitude de deformação para nanocompósitos XNBR/10MMT (cd) não-vulcanizados e (b) curvas tensão-deformação para os mesmos nanocompósitos vulcanizados em diferentes condições de processo	61
Figura 22. (a) Módulo de armazenamento vs. amplitude de deformação para XNBR/10MMT(cd) não-vulcanizada preparada com diferentes pressões e (b) curvas tensão-deformação para as mesmas amostras vulcanizadas	62
Figura 23. Micrografias dos nanocompósitos NBR/10MMT obtidos a partir de: (a) misturador aberto; (b) SLC e (c) CDLC	65
Figura 24. Micrografia ampliada da amostra NBR(L1)/10MMT obtido via CDLC	66
Figura 25. Difratomogramas de raio-X da: (a) MMT; (b) NBR/10MMT (m); (c) NBR(L1)/10MMT (s); (d) NBR(L1)/10MMT (cd).....	66
Figura 26. Micrografias MET de: (a) NBR/7MMT(m); (b) NBR(L2)/7MMT (cd); (c) NBR(L2)/7OMMT (m); (d) NBR(L2)/7OMMT (sol)	68
Figura 27. Micrografias MET ampliadas 12500x: (a) NBR(L2)/7MMT (cd); (b) NBR(L2)/7OMMT (sol).....	68
Figura 28. Histogramas das medidas de (a) espessura, (b) comprimento e (c) razão de aspecto das placas de argila na amostra NBR(L2)/7MMT (cd)	69
Figura 29. Micrografias MET para NBR(L2)/MMT (cd) com diferentes teores de carga: (a) 2 phr; (b) 4 phr; (c) 7 phr	70
Figura 30. Difratomogramas de raio-X para:(a) MMT; (b) NBR/7 MMT (m); (c) NBR(L2)/7 MMT (cd); (d) OMMT; (e) NBR (L2)/7 OMMT (m); (f) NBR (L2)/7 OMMT (sol).....	71
Figura 31. Difratomogramas de raio-X para NBR(L2)/ MMT (cd) com diferentes teores de carga: (a) MMT; (b) 2 phr; (c) 4 phr; (d) 7 phr	72
Figura 32. Difratomogramas de raio-X para MMT pura e nanocompósitos XNBR/10MMT preparados por diferentes métodos	72
Figura 33. Micrografias MET para nanocompósitos XNBR/10MMT preparados por diferentes métodos: (a) SLC e (b) CDLC	73
Figura 34. (a)Viscosidade Mooney relativa das misturas NBR/MMT e NBR(L1)/MMT não-vulcanizadas; (b)fator forma calculado em função da fração volumétrica de MMT	75
Figura 35. G' em função da amplitude de deformação para amostras não-vulcanizadas: (1) NBR/7OMMT (m); (2) NBR/7OMMT (sol); (3) NBR/10MMT (m); (4) NBR(L1)/10MMT (s) e (5) NBR(L1)/10MMT (cd)...	75
Figura 36. Módulo de armazenamento relativo em função da fração volumétrica de carga para compósitos não-vulcanizados variando o tipo de carga	76
Figura 37. G' para amostra NBR(L1)/10MMT (cd) não-vulcanizada após experimento de deformação e relaxação	77
Figura 38. Log G' vs. fração volumétrica da carga para misturas NBR/MMT(m) e NBR(L2)/MMT(cd) não-vulcanizadas.....	78

Figura 39. Módulo de armazenamento vs. amplitude de deformação para misturas XNBR/10 MMT não-vulcanizadas.....	78
Figura 40. (a) módulo de armazenamento (G') e (b) módulo de perda (G'') vs. temperatura para NBR/MMT e NBR(L1)/MMT vulcanizadas.....	79
Figura 41. Log (a) módulo de armazenamento (G') e (b) módulo de perda (G'').....	80
Figura 42. Propriedades mecânico-dinâmicas dos nanocompósitos vulcanizados NBR e NBR/L2 com argila: (a) módulo de armazenamento e (b) módulo de perda	81
Figura 43. (a) Log G' e (b) log G'' vs. $1/T$ de: (1) NBR (L2) sem carga; (2) NBR(L2)/7 OMMT (m); (3) NBR/7 MMT (m); (4) NBR(L2)/7 OMMT (sol); (5) NBR(L2)/7 MMT (cd), vulcanizados.....	82
Figura 44. Módulo de perda máximo relativo vs. fração volumétrica de carga para as composições NBR/MMT vulcanizadas	83
Figura 45. Módulo de armazenamento (G') vs. deformação das misturas vulcanizadas preparadas com NBR e 10 phr de MMT por diferentes métodos.....	84
Figura 46. G' relativo a 25°C vs. fração volumétrica de carga das misturas vulcanizadas de NBR com diferentes cargas	84
Figura 47. (a) Módulo de armazenamento e (b) módulo de perda como uma função da temperatura para misturas XNBR/MMT vulcanizadas	85
Figura 48. Tan δ vs. temperatura para misturas XNBR/MMT vulcanizadas	86
Figura 49. Curvas tensão-deformação das misturas NBR/MMT vulcanizadas: (1) NBR (L1); (2) NBR/5 MMT (m); (3) NBR/10 MMT(m); (4) NBR(L1)/10 MMT (s); (5) NBR(L1)/5 MMT (cd); e (6) NBR(L1)/10 MMT (cd)	87
Figura 50. Curvas tensão-deformação de: (1) NBR(L2) sem carga; (2) NBR(L2)/7 OMMT(m); (3) NBR/7 MMT(m); (4) NBR(L2)/7 OMMT(sol); (5) NBR(L2)/7 MMT(cd)	87
Figura 51. Módulo relativo a 200% de deformação das misturas NBR em função da natureza da carga.....	89
Figura 52. Micrografias MET das misturas SBR/argila: (a) SBR33/7MMT (cd); (b) SBR33/7OMMT(sol); (c) SBR40/10MMT(cd).....	91
Figura 53. Difratogramas de raio-X: (a) misturas SBR 23 e SBR 33 com MMT Cloisite Na+; (b) mistura SBR 40 com MMT EXM 757	92
Figura 54. Difratogramas de raio-X para nanocompósitos SBR 33 com diferentes teores de MMT: (a) MMT; (b) 2 phr; (c) 4 phr; (d) 7 phr; (e) 10 phr	92
Figura 55. Difratogramas de raio-X variando: (a) teor de MMT para NR/MMT(cd) - (1) MMT pura; (2) 2 phr ; (3) 4 phr; (4) 7 phr; (5) 10 phr e (b) método de obtenção para amostras NR/MMT.....	94
Figura 56. Micrografias MET de NR/7MMT preparada por (a) SLC e (b) CDLC	94
Figura 57. Viscosidade Mooney relativa inicial vs. fração volumétrica de carga dos nanocompósitos SBR33/MMT não-vulcanizados, experimental e calculada segundo Guth e Gold ³⁵	95

Figura 58. Módulo de armazenamento (G') relativo para nanocompósitos não-vulcanizados SBR com MMT e OMMT, teores 7 e 10 phr.....	96
Figura 59. (a) G' relativo em função da fração volumétrica da carga; (b) $\text{Log } G'$ vs. fração volumétrica da carga para misturas SBR/MMT não-vulcanizadas	96
Figura 60. Módulo de armazenamento em função da amplitude de deformação para: 1- NR sem carga; 2- NR/2MMT (cd); 3- NR/4MMT (cd); 4- NR/7MMT (s); 5- NR/7MMT (cd); 6- NR/10MMT (cd), não-vulcanizados.....	97
Figura 61. Máximo da tangente delta relativa para nanocompósitos SBR/argila vulcanizados: (a) preparados por diferentes métodos e (b) com diferentes teores de estireno preparados via CDLC.....	98
Figura 62. G' vs. temperatura para nanocompósitos NR/MMT vulcanizados (a) com diferentes teores de argila; (b) obtidos por diferentes métodos de preparação	99
Figura 63. Módulo relativo para 200% de deformação para nanocompósitos SBR/MMT em função da fração volumétrica da argila	101
Figura 64. Difrátogramas de raio-X de: (a)MMT; (b)NR/7MMT(cd); (c)SBR33/7MMT(cd); (d)XNBR/7MMT (cd); (e)NBR(L2)/7MMT(cd)....	103
Figura 65. Micrografias MET de: (a) NR/7MMT(cd); (b) SBR33/7MMT(cd); (c) NBR(L2)/7MMT (cd); (d) XNBR/7MMT(cd).....	104
Figura 66. Módulo de armazenamento relativo a 0,56% de deformação para nanocompósitos borracha/7phrMMT não-vulcanizados preparados por CDLC.....	105
Figura 67. $\text{Log } G'$ a 0,56% de deformação vs. fração volumétrica de carga para nanocompósitos não-vulcanizados com diferentes polímeros.....	106
Figura 68. (a) Módulo de armazenamento relativo a 25°C em função da fração volumétrica de carga e (b) máximo da tangente delta relativo para composições vulcanizadas borracha/7MMT preparadas por CDLC....	107
Figura 69. Propriedades mecânicas relativas para nanocompósitos com diferentes borrachas preparados por CDLC: (a) Módulo a 200% de deformação relativo para composições borracha/ 7 MMT (cd); (b) Alongamento na ruptura em função da fração volumétrica de MMT	108
Figura 70. (a) Variação da T_g em relação ao grau de epoxidação para BR 55; (b) Tempos de relaxação determinados por RMN de sólido e T_g determinados por DSC em função do grau de epoxidação	109
Figura 71. Grau de epoxidação vs. tempo para reações realizadas com BR 55, surfactante Tween 20, a 50°C e diferentes proporções molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}=\text{C}/\text{HCOOH}$	111
Figura 72. Difrátogramas de raio-X de: (a) OMMT; (b) BR/7OMMT(sol); (c) BR 14ep/7OMMT(sol); (d) BR 19ep/7OMMT(sol).....	112

Figura 73. Módulo de armazenamento vs. deformação para nanocompósitos não-vulcanizados (a) BR não epoxidada e (b) BR epoxidada: (1) BR55 14ep; (2) BR55 14ep/ 7 OMMT (sol); (3) BR55 14ep/ 15OMMT (sol); (4) BR55 19p/ 7OMMT.....	113
Figura 74. Módulo de armazenamento vs. temperatura para nanocompósitos vulcanizados (a) BR não epoxidada e (b) BR epoxidada	113
Figura 75. Máximo de tangente delta para nanocompósitos BR/OMMT vulcanizados	114
Figura 76. Curvas tensão-deformação para: (a) BR não-epoxidada e (b) BR epoxidada: 1- BR 14ep; 2- BR14ep/7OMMT(sol); 3- BR14ep/15OMMT(sol); 4- BR19ep/7OMMT(sol).....	115
Figura 77. Evolução do torque em função do tempo de vulcanização para: (1) NBR (L1) sem carga; (2) NBR sólida sem carga; (3) NBR(L1)/10MMT (cd); (4) NBR/10MMT (m); (5) NBR(L1)/10MMT (s)	120
Figura 78. Torque em função do tempo para: (1) NBR(L2)/7 OMMT (sol); (2) NBR/7 MMT (m); (3) NBR(L2)/7 MMT (cd); (4) NBR(L2)/7 OMMT (m).....	121
Figura 79. ΔS e t_{90} determinados a partir das curvas reométricas em função da fração volumétrica de carga nas composições (a) SBR33/MMT e (b) SBR40/MMT	123
Figura 80. (a) ΔS relativo e (b) t_{90} relativo vs. fração volumétrica de carga para nanocompósitos de diferentes polímeros preparados por CDLC	125
Figura 81. Torque vs. tempo para: (a) BR não epoxidada e (b) BR epoxidada: (1) BR55 14ep; (2) BR55 19ep/ 7 OMMT (sol); (3) BR55 14ep/ 7OMMT (sol); (4) BR55 14ep/ 15OMMT	126
Figura 82. Deslocamento da vibração –CN nas misturas NBR(L1)/MMT em função do método de preparação	127
Figura 83. (a) Grau de inchamento e tempo de relaxação determinado por RMN aplicado ao estado sólido para misturas NBR e NBR(L2) com MMT	128
Figura 84. (a) Grau de inchamento e (b) tempo de relaxação para nanocompósitos SBR/argila	129
Figura 85. V_{r0}/V_{rf} versus $\phi/1-\phi$ para nanocompósitos preparados a partir de diferentes látices comerciais e MMT via CDLC	130
Figura 86. Grau de inchamento para nanocompósitos BR/OMMT	131
Figura 87. (a) Perfil concentração-tempo (curvas de permeação) do t-butil-benzeno; (b) Permeabilidade relativa vs. fração volumétrica de MMT para nanocompósitos NBR/argila	133
Figura 88. Permeabilidade relativa para nanocompósitos preparados por CDLC, 7 phr de MMT e diferentes tipos de borracha.....	134
Figura 89. Aspecto físico dos nanocompósitos borracha/argila antes e depois do teste de permeação: (a) SBR; (b) XNBR	134
Figura 90. Perfil concentração-tempo (curvas de permeação) do t-butil-benzeno em nanocompósitos com borracha polibutadieno 14% epoxidada.....	135

Figura 91. Difusividade relativa para os nanocompósitos com MMT preparados por CDLC a partir de diferentes borrachas usando um bom solvente	137
Figura 92. (a) Dureza de: 1- NBR(L2) sem carga; 2- NBR(L2)/7MMT (cd); 3- NBR(L2)/7OMMT (m); 4- NBR(L2)/7OMMT (sol) e (b) Dureza relativa para amostras SBR/argila	138
Figura 93. (a) Dureza das composições NBR/MMT e NBR(L1)/MMT vulcanizadas; (b) Dureza e densidade da SBR40/MMT em função da fração volumétrica de carga	139

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Caracterização dos polímeros utilizados na obtenção dos nanocompósitos borracha/argila.....	39
Tabela II. Sistema de vulcanização para nanocompósitos borracha/argila	44
Tabela III. Energia de ativação calculada para os módulos de armazenamento e perda das misturas vulcanizadas NBR/MMT e NBR(L1)/MMT	80
Tabela IV. Energia de ativação calculada em função dos módulos G' e G'' das amostras vulcanizadas NBR e NBR(L2) com MMT e OMMT	82
Tabela V. Propriedades mecânicas para misturas XNBR/MMT	88
Tabela VI. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos SBR/argila	100
Tabela VII. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos NR/MMT.....	102
Tabela VIII. Características térmicas das misturas não-vulcanizadas preparadas a partir de borrachas polares e argila	117
Tabela IX. Características térmicas para nanocompósitos não-vulcanizados SBR/argila preparados a partir de diferentes metodologias	118
Tabela X. Propriedades térmicas dos nanocompósitos não-vulcanizados NR/MMT	118
Tabela XI. Propriedades térmicas das amostras BR/OMMT não-vulcanizadas	119
Tabela XII. Características de vulcanização das misturas NBR e NBR(L2) com MMT	121
Tabela XIII. Parâmetros de cura das misturas XNBR/MMT.....	122
Tabela XIV. Características de cura para nanocompósitos NR/MMT.....	124
Tabela XV. Coeficientes de difusão para nanocompósitos NBR(L2)/MMT obtidos a partir de experimentos de inchamento e permeação em t-butil-benzeno	136

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

θ – ângulo de deformação

θ – ângulo de difração

δ – ângulo de fase

λ – comprimento de onda

ε – deformação em elongação uniaxial

γ – deformação no cisalhamento

ϕ – fração de volume

ω – frequência angular

σ – tensão

σ – tensão de cisalhamento

η – viscosidade

ϕ_c – concentração crítica

ρ_P – densidade do polímero

ρ_S – densidade do solvente

A_S – quantidade de solvente absorvido pela amostra

ASTM – American Society for Testing and Materials

CDLC – Continuous Dynamic Latex Compounding (Processo de coagulação
dinâmica contínua de látex)

CEC – capacidade de troca iônica

CPVC – policloreto de vinila clorado

D – coeficiente de difusão

d – espaço entre placas de silicato

d – peso da amostra inchada

DIN – Deutches Institut für Normung

DMA – análise mecânico-dinâmica

DRX – análise de difração de raio-X

DSC – calorimetria exploratória de varredura

E – módulo de Young

E_a – energia de ativação

ECO – borracha epicloridrina

ENR – borracha natural epoxidada

EpBR – polibutadieno epoxidado
EpSBR – borracha estireno-butadieno epoxidada
EpSBS – copolímero em bloco de estireno-butadieno epoxidado
ESI – espectroscopia eletrônica de imagem
f – fator forma
f – fração em volume de carga
FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
G – módulo de cisalhamento
G' – módulo de armazenamento
G'' – módulo de perda
GPC – cromatografia de permeação em gel
L – comprimento da placa de argila
MET – microscopia eletrônica de transmissão
MEV – microscopia eletrônica de varredura
MMT – montmorilonita
Mn – massa molecular numérica média
Mw – massa molecular ponderal média
NBR – borracha nitrílica
NR – borracha natural
OMMT – montmorilonita organicamente modificada
P – coeficiente de permeabilidade
phr – partes por cem de borracha
PVC – policloreto de vinila
RMN – ressonância magnética nuclear
RPA – analisador de processamento de borracha
S – coeficiente de sorção
SBR – borracha estireno-butadieno
S-BR – borracha polibutadieno obtida em solução
SIBR – ter-polímero estireno-isopreno-butadieno
SLC – Static Latex Compounding (Processo de coagulação estática de látex)
S-SBR – borracha estireno-butadieno em solução
T₁ – componente de relaxação paralela ao campo magnético
t₂ – tempo de relaxação
T₂ – componente de relaxação perpendicular ao campo magnético

t_{2s} – tempo de segurança no processo de vulcanização

t_{90} – tempo ótimo de vulcanização

$\tan \delta$ – tangente delta

$T_{d_{max}}$ – temperatura de decomposição máxima

T_{d_0} – temperatura inicial de decomposição

T_g – temperatura de transição vítrea

TGA – analisador termogravimétrico

THF – tetrahidrofurano

TPV – elastômero termoplástico vulcanizado

V_{rf} – fração volumétrica de gel na borracha vulcanizada com carga

V_{r0} – fração volumétrica de gel na borracha vulcanizada sem carga

W – espessura da placa de argila

w – fração em peso de carga

XNBR – borracha nitrilica carboxilada

XSBR – borracha estireno-butadieno carboxilada

RESUMO

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

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

Paralelamente, mostrou-se que é possível epoxidar polibutadieno comercial, a partir do meio reacional de polimerização, em ciclohexano, limitando-se em 30% em mol, face ao limite de solubilidade da borracha epoxidada no solvente. Nanocompósitos de polibutadieno epoxidado com argila foram preparados obtendo-se também propriedades melhores do que a borracha epoxidada pura.

Com estes resultados, o presente trabalho mostra novas oportunidades para a obtenção de nanocompósitos elastoméricos.

ABSTRACT

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

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

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

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

1 INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2 OBJETIVOS

Muitos esforços têm sido realizados visando-se a obtenção de nanocompósitos poliméricos. A maioria dos trabalhos envolvendo o uso de argilas utiliza métodos de preparação envolvendo argilas organicamente modificadas e processos que utilizam solventes orgânicos. Ambas as situações não são muito interessantes do ponto de vista econômico e ecológico, uma vez que não utilizam a argila em sua forma natural e apresentam a necessidade de evaporação de um solvente orgânico.

Uma alternativa mais atraente consiste no uso de látices de borracha e argila natural. No entanto, até o presente momento, poucos estudos têm sido divulgados envolvendo a obtenção de nanocompósitos a partir de látex e argila. Além disso, apenas métodos estáticos de coagulação tem sido apresentados.

Da mesma forma, estudos para epoxidação de borrachas limitam-se na sua maioria à utilização de tolueno como solvente. Entretanto, sabe-se que há um grande interesse científico e tecnológico em relação à reatividade de borrachas em ciclohexano, visto que muitas borrachas são sintetizadas neste solvente (S-BR, S-SBR, SBS) e que industrialmente a epoxidação deve ser realizada no mesmo meio reacional da síntese, minimizando-se etapas de processo.

A fim de obter nanocompósitos poliméricos com propriedades mecânicas e de barreira superiores, diretamente de látices de borrachas e argila natural e, visando a aplicação de borrachas epoxidadas em nanocompósitos foram objetivos deste trabalho:

- a) obter nanocompósitos poliméricos a partir de látices de borrachas comerciais de diferentes polaridades (natural, estireno-butadieno, nitrílica e nitrílica carboxilada) e argila natural pelo desenvolvimento de uma nova metodologia de mistura contínua e dispersão “in situ” em combinação com a coagulação de látex, designada como “coagulação dinâmica contínua de látex – CDLC”;

- b) otimizar os parâmetros de processo necessários para obtenção de materiais a partir da nova metodologia CDLC e comparar as propriedades térmicas, viscoelásticas, mecânicas e de resistência a permeabilidade dos mesmos com os obtidos pelos métodos clássicos descritos em literatura;

- c) otimizar as condições de epoxidação de borrachas comerciais de polibutadieno a partir da solução de polimerização, em ciclohexano, visando a sua aplicação industrial, gerando-se um mínimo de sub-produtos e reagentes residuais;

- d) avaliar o desempenho das borrachas epoxidadas em nanocompósitos poliméricos a base de argila.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS

3.1.1 Látices

Látices são sistemas inevitavelmente heterogêneos que compreendem no mínimo duas fases, o meio de dispersão e a fase dispersa. O meio de dispersão é também conhecido como a fase contínua ou fase externa. Geralmente é de natureza aquosa. A fase dispersa de um látex é também chamada de fase discreta ou descontínua. Esta fase compreende um grande número de pequenas partículas esféricas dispersas no meio aquoso¹¹.

Um látex polimérico é uma dispersão coloidal de uma borracha ou um plástico em um meio aquoso. Geralmente, as partículas do polímero no látex tem um diâmetro menor que 1 μm ¹².

A maioria dos látices são aniônicos por possuírem partículas poliméricas com carga negativa. A estabilização dos mesmos é feita por substâncias anfílicas (tensoativos), tais como, sais de ácidos graxos. O teor de sólidos de um látex polimérico, normalmente, varia entre 40 e 70%, mas outros valores podem ser encontrados a depender de sua aplicação e seu pH é levemente alcalino. Os agentes de coagulação, geralmente eletrólitos (sais, ácidos) dependem da natureza dos tensoativos, da concentração, temperatura, entre outros fatores¹².

Uma enorme variedade de látices poliméricos encontra-se disponível comercialmente diferenciando-se os mesmos quanto à natureza química e ao método de obtenção. Estes podem ser classificados em três grupos: látices de borracha natural, látices sintéticos produzidos por polimerização em emulsão e látices obtidos por polimerização em solução. Quanto a natureza química, destacam-se os látices de borracha natural (NR), estireno-butadieno (SBR), butadieno-acrilonitrila não modificada (NBR) e modificada por carboxilação (XNBR)¹².

A aplicação comercial dos látices é restrita pois exige sempre a remoção do solvente (água). Entretanto podem ser citados algumas aplicações de látices na indústria de papel, têxtil, adesivos e artigos de borracha que necessitam espessura muito fina^{12,13}.

3.1.1.1 Látex de borracha natural

Látex de borracha natural fresco é obtido da árvore *Hevea brasiliensis* e tem um teor de sólidos de aproximadamente 30%. Deve ser preservado a fim de ser evitada a coagulação espontânea. Existem diferentes preservativos que podem ser usados; entretanto, o mais empregado é a amônia^{12,14}.

A fim de tornar o látex de borracha natural mais atraente economicamente, facilitar o seu transporte, garantir uma qualidade mais uniforme, diferentes processos foram desenvolvidos para concentrá-lo até cerca de 60% de sólidos. Estes processos consistem na evaporação, sedimentação, centrifugação e eletrodecantação^{12,13}.

Quimicamente a borracha natural, o cis-1,4-poliisopreno, é um polímero de cadeia linear constituído de unidades isoprênicas (C₅H₈) repetitivas.

3.1.1.2 Látices sintéticos

3.1.1.2.1 Látices de borracha estireno-butadieno (SBR)

Látices de borracha estireno-butadieno foram desenvolvidos durante a Segunda Guerra Mundial a fim de produzir borrachas sintéticas e as composições e os procedimentos de obtenção ainda são hoje aplicados. Os látices são preparados por reações de polimerização em emulsão^{12,14}.

A polimerização ocorre por uma reação em cadeia radicalar livre que envolve três etapas principais¹⁴:

1. uma reação de iniciação, na qual radicais livres são formados;
2. uma série de reações de propagação nas quais muitas moléculas do monômero são sucessivamente adicionadas a um centro de radical livre;
3. uma reação de terminação, na qual a atividade do radical livre é perdida, e uma macromolécula não-propagante estabilizada é gerada.

Ácidos graxos são usados como sistemas emulsificantes e sistemas redox, como por exemplo sais de íons ferro com hidroperóxido de p-metano, como fontes de radical livre^{12,14}.

O teor de estireno nas borrachas SBR geralmente varia entre 23 e 40 por cento em massa¹⁵.

3.1.1.2.2 Látices de borracha nitrílica (NBR)

Látices de borracha nitrílica são produzidos pela copolimerização em emulsão de acrilonitrila e butadieno¹⁴. O processo, sistemas emulsificantes, modificadores e iniciadores utilizados são análogos aos utilizados para os látices de SBR¹².

Os teores de acrilonitrila podem variar de 10 a 45 por cento, tendo como média valores de 33 por cento. Normalmente são denominados como baixo, médio e alto teor de acrilonitrila, indicando teores de 25, 33 ou 45%, respectivamente. Uma grande quantidade de látices de borracha nitrílica produzida é do tipo modificado¹². Estes contêm outros grupos reativos que permitem características específicas, como mais alta polaridade no caso do grupo carboxila nos látices de borracha nitrílica carboxilada (XNBR).

3.1.2 Borracha polibutadieno

Borrachas polibutadieno são altamente elásticas e possuem um alto grau de resistência ao stress dinâmico; além disso, as mesmas mantêm suas propriedades elásticas mesmo a temperaturas extremamente baixas.

Estas borrachas são produzidas por polimerização em solução com o uso de catalisadores organometálicos. O sistema catalisador, que é caracterizado por determinados metais, tais como, neodmio, cobalto, lítio ou titânio, influencia a microestrutura e macroestrutura dos polímeros e suas propriedades¹⁶.

As borrachas polibutadieno convencionais são geralmente dos seguintes tipos^{17,18}:

- alto cis-1,4-polibutadieno (~ 97%) obtida a partir do catalisador de cobalto e (\geq 98%) obtida a partir do catalisador de neodmio;
- médio cis-1,4-polibutadieno (~ 92%) usando sistema alquil alumínio/iodeto de titânio;
- baixo cis- 1,4- polibutadieno (~ 40%) usando sistema alquil lítio.

3.1.3 Borracha epoxidada: obtenção e aplicações

Comercialmente, existe a borracha natural epoxidada (ENR), geralmente com graus de epoxidação 25 e 50%. Sendo assim, para os demais tipos de borracha, a obtenção deve ser realizada em escala de laboratório.

A epoxidação é um método para modificação química de polidienos que consiste na introdução de grupos epóxi na cadeia polimérica. A epoxidação de elastômeros diênicos pode ser obtida pela ação de peróxidos na presença de catalisadores ou de perácidos, estes subdivididos, de maneira genérica, em de uso direto e os gerados “in situ”.¹⁹

Esquemáticamente, a epoxidação a partir de perácido gerado “in situ” é obtida através de duas reações consecutivas apresentadas na Figura 1²⁰:

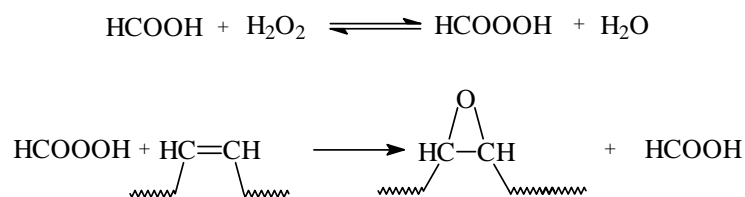


Figura 1. Esquema de reação de epoxidação com perácido gerado “in situ”

A primeira etapa que consiste na formação do perácido pela reação de H_2O_2 com o ácido carboxílico, é lenta e endotérmica, e a segunda etapa, a epoxidação propriamente dita, é rápida e exotérmica²¹.

Entre os diversos fatores que podem afetar a reação de epoxidação podem ser citados o agente de epoxidação, concentração de reagentes, temperatura, tempo de reação, solvente, viscosidade do meio reacional, microestrutura do polímero e natureza do polímero²⁰.

A epoxidação de borrachas tem sido estudada por Jacobi et al^{20,22-26}. Os resultados dos trabalhos demonstraram que a epoxidação exerce uma grande influência sobre as propriedades viscoelásticas de determinadas borrachas comerciais (S-BR, S-SBR) no estado fundido. Também foi observado a melhoria das propriedades com relação a resistência a óleos de TPVs quando borracha epoxidada é usada na formulação.

Estudos realizados por diversos autores demonstraram que a presença do anel oxirano na cadeia tem permitido uma melhor interação dos polímeros epoxidados (EpBR, ENR) com outros polímeros (PVC, polietileno clorosulfonado), com os quais anteriormente esta interação não era possível, obtendo-se misturas compatíveis e/ou parcialmente compatíveis^{27,28}. Algumas propriedades como maior flexibilidade em resinas epóxi e uso do polímero epoxidado como plastificante polimérico e modificador de impacto são possíveis a partir destas misturas, como constatado nos

sistemas polibutadieno com grupos hidróxi terminais e resina epóxi a base de éter de diglicidila de bisfenol-A, EpBR/CPVC, PVC/EpSBR e PVC/EpSBS²⁹⁻³¹.

Além dos trabalhos já citados, a borracha natural epoxidada também tem sido utilizada em nanocompósitos com montmorilonita natural e modificada a fim de estudar o comportamento de um polímero polar frente a estas cargas³².

3.2 CARGAS

3.2.1 Princípio do reforço¹⁵

O uso de cargas, juntamente com o sistema de vulcanização, tem grande importância sobre as propriedades desejadas dos vulcanizados. O efeito da carga é observado tanto no material vulcanizado como na amostra ainda não vulcanizada, também chamada de "massa crua".

Reforço pode ser entendido como a habilidade das cargas em aumentar a rigidez dos compostos não-vulcanizados e possibilitar uma variedade de propriedades nos vulcanizados, tais como, tensão de ruptura, resistência a abrasão e resistência ao rasgo. O efeito reforçante de uma carga é detectado principalmente na sua habilidade em aumentar a viscosidade de um composto e melhorar as propriedades do vulcanizado com o aumento do teor de carga.

A capacidade de reforço da carga depende da morfologia e do tamanho das partículas bem como do potencial de interação da superfície da carga. Esses parâmetros influenciam tanto a grandeza quanto a intensidade da interação que ocorre na região da interfase entre a borracha e carga. No caso de haver um alto potencial de interação, a carga estará mais dispersa e com isso há a formação de uma maior interfase polímero-carga. A interfase por unidade de volume produzida é determinada pelo grau de dispersão e pelo tamanho de partícula da carga. Partículas esféricas, com diâmetro de 1 μm , geram uma pequena interfase específica de cerca de 6 m^2/cm^3 . Causam uma melhoria muito pequena nas propriedades e ficam abaixo do limite do espectro de reforço. O limite para uma grande melhoria nas propriedades é atingido com o uso de cargas com diâmetro de partícula de 10-15 nm, podendo ser gerada uma interfase borracha e carga de 300-400 m^2/cm^3 . Nestes valores de interfase são encontradas melhorias nas propriedades como dureza, resistência ao rasgo, resistência a abrasão e aumento

no módulo de armazenamento. Para que esse valor teórico de interfase seja atingido, na prática, depende da concorrência das interações que ocorrem. Depende tanto da interação borracha-carga, que permite uma melhor dispersão e distribuição da partícula de carga, da intensidade de ligação entre as fases, como também da interação carga-carga, que propicia uma aglomeração das partículas de carga entre si com conseqüente formação das chamadas redes de carga. A interação borracha-carga é dependente tanto da natureza química como da microestrutura do segmento da borracha, além da atividade da superfície da carga.

3.2.2 Reforço hidrodinâmico e comportamento viscoelástico não-linear

A adição de cargas a uma composição elastomérica gera um aumento nos módulos a 100 e 200% de deformação e melhora as propriedades finais, tais como tensão e alongamento na ruptura. O aumento na rigidez obtido por uma carga ativa envolve um efeito hidrodinâmico causado pela inclusão de partículas rígidas e por um aumento na densidade de cura promovido por fortes interações polímero-carga. Este aumento é comprovado pela diminuição do grau de inchamento para amostras carregadas. Nos casos onde a carga não apresenta efeito reforçante ou quando altos teores de carga são empregados, o grau de inchamento para estas amostras é maior, indicando uma pobre interação entre a matriz e a carga. Na ausência de interações específicas polímero-carga, apenas o efeito do reforço hidrodinâmico é esperado³³.

Wolff e Donnet³⁴, com o objetivo de estabelecer uma relação entre os módulos de vulcanizados elastoméricos contendo carga ativa e a fração volumétrica desta carga, se basearam na relação de Einstein (eq. 1), que descreve o aumento da viscosidade de um líquido pela adição de partículas esféricas e na relação de Smallwood (eq. 2) para o aumento do módulo de Young, igualmente estabelecida para sistemas com baixo teor de cargas esféricas, a pequenas deformações, tendo-se

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi) \quad \text{eq. 1}$$

$$E = E_0(1 + 2,5\phi) . \quad \text{eq. 2}$$

onde ϕ é a fração volumétrica da carga.

Considerando que estas equações não consideram a interação entre as partículas de carga, Guth e Gold³⁵ estabeleceram a equação 3, que permitiu descrever o comportamento tensão-deformação de vulcanizados carregados com partículas esféricas. Em seguida, Guth transformou a equação 3 na equação 4 introduzindo um fator de forma f a fim de considerar a anisometria das partículas coloidais de carga.

$$E = E_0(1 + 2,5\phi + 14,1\phi^2) \quad \text{eq. 3}$$

$$E = E_0(1 + 0,67f\phi + 1,62f^2\phi^2) \quad \text{eq. 4}$$

Contudo, segundo a razão de aspecto determinada por Medalia e Hess para negros-de-fumo por estudos de microscopia eletrônica³⁶, os valores de f não estariam de acordo. Assim, Medalia substituiu a fração de volume ϕ na equação 3 por uma fração de volume efetivo ϕ_{eff} resultando na equação 5:

$$E = E_0(1 + 2,5\phi_{\text{eff}} + 14,1\phi_{\text{eff}}^2) \quad \text{eq. 5}$$

Esta equação assume que parte da borracha está imobilizada no volume interno vazio dos agregados e aglomerados de carga (borracha oclusa), fazendo com que a fração volumétrica efetiva da carga seja maior, pois agora é constituída da carga e mais uma parte da borracha imobilizada pela carga.

As mudanças nas propriedades físicas dos polímeros, devido ao reforço, também se refletem em variações consideráveis no seu comportamento viscoelástico. Sabe-se que agregados de carga em uma matriz polimérica tendem a associar-se em aglomerados e, a partir de um certo teor de carga, chamado ponto de percolação, são capazes de constituir uma rede de carga, a qual é responsável pelo típico comportamento viscoelástico não-linear das borrachas carregadas. Submetendo-se as mesmas a uma deformação periódica, o módulo elástico mostra uma dependência da amplitude de deformação característica, ou seja, uma queda no módulo de armazenamento G' a partir de G'_0 , amostra não deformada, até atingir-se um platô G'_∞ com o aumento da amplitude de deformação e uma transição passando por um máximo para o módulo de perda G'' . Este fenômeno é conhecido como efeito Payne. O efeito Payne é atribuído à destruição da rede de carga pela deformação dinâmica a altas frequências e é representado esquematicamente na Figura 2. As ligações entre os agregados são continuamente quebradas e refeitas,

de tal forma que a uma pequena amplitude de deformação a contribuição elástica energética da rede de carga rígida é dominante, ao passo que a grandes deformações, a carga tem apenas um pequeno efeito remanescente, o efeito hidrodinâmico e o causado pela interação polímero-carga^{37,38}. Se não for possível quebrar a rede de carga, o módulo elástico aumentará consideravelmente devido a borracha imobilizada (oclusa) na rede. A quantidade de borracha imobilizada aumenta com o teor de carga e diminui com o aumento da amplitude de deformação³⁹.

Um interessante fenômeno relacionado ao módulo dinâmico de armazenamento torna-se evidente para sistemas percolados independente do tipo de carga empregada. Entende-se que em sistemas percolados submetidos a amplitudes de deformação muito pequenas, a tensão macroscópica não é transmitida sozinha através da matriz de borracha, mas também através da rede de carga. Acima do ponto de percolação (Figura 3), o módulo de cisalhamento dinâmico (G'_o) a amplitudes de deformação muito pequenas ($\gamma \rightarrow 0$) aumenta exponencialmente como uma função da fração volumétrica de carga:

$$G'_o \sim \phi^\alpha \quad \text{eq. 6}$$

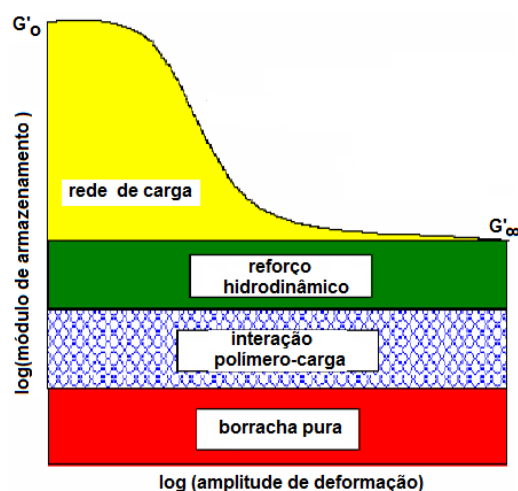


Figura 2. Representação esquemática adaptada do efeito Payne como resultado da destruição dinâmica da rede de carga³⁸

Assumindo uma estrutura “*self-similar*” das redes de carga, o expoente na equação 6 é previsto como 3,5. Resultados experimentais confirmam este valor em alguns casos e, em outros sistemas foram encontrados valores menores. Entretanto, foi provado que o ponto de percolação depende do tipo de polímero e carga usados.

Levando em conta que a melhor interação polímero-carga e a micro-dispersão da carga deslocam o ponto de percolação, acima daquele previsto pela equação 6, para teores mais altos de carga, torna-se claro que a uma determinada quantidade de carga, os sistemas com o menor ponto de percolação apresentarão valores mais altos de G' do que sistemas com alta micro-dispersão e alto ponto de percolação⁴⁰.

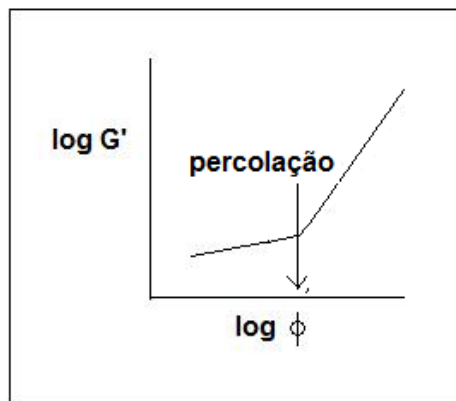


Figura 3. Log G' vs. $\log \phi$ indicando o ponto de percolação

3.2.3 Interação polímero-carga

A habilidade da carga interagir com o polímero resultando em uma adesão, aumenta a tensão significativamente. Este processo pode ocorrer através de uma ligação física ou química ou, também, pela adição de agentes de acoplamento. Ambos os mecanismos permitem a formação de compostos com módulos altos, o que é um indicador claro da interação polímero-carga. O aumento do módulo ocorre como consequência da interação da borracha com a carga, que tem o efeito de reduzir a mobilidade do polímero⁴¹.

Além do aumento do módulo, é possível analisar a interação polímero-carga através de outras três técnicas: "Bound Rubber", inchamento e ressonância magnética nuclear de relaxação.

3.2.3.1 Determinação do teor de borracha ligada, "Bound Rubber"

O teor de borracha ligada ou, como normalmente conhecido, "bound rubber", é definido como a porção de borracha em um composto não-vulcanizado que não

pode mais ser extraída por um bom solvente devido a adsorção das moléculas de borracha na superfície da carga^{37,42}.

Apesar do "bound rubber" ser uma técnica de análise simples, existem muitos fatores que influenciam os resultados e que são muito complicados. A interação polímero-carga que permite a formação do "bound rubber" envolve adsorção física, quimiosorção e interação mecânica. Estas interações são influenciadas pelas características superficiais da carga, morfologia da mesma, bem como pela estrutura química das moléculas poliméricas e sua microestrutura. Além disso, o teor de "bound rubber" mostra uma forte dependência das condições de processo do composto, tais como mistura e tempo de armazenagem. Também parâmetros usados na determinação do teor de "bound rubber", tais como, natureza do solvente e temperatura de extração são fundamentais. Devido a todos estes fatores, a determinação do teor de "bound rubber", apesar de ser bem conhecida, é ainda alvo de controvérsias³⁷.

A formação de "bound rubber" em compostos carregados com negro-de-fumo é bem conhecida, contudo compostos contendo sílicas altamente ativas com área superficial comparável a dos negros-de-fumo igualmente formam "bound rubber". O "bound rubber" em compostos contendo sílicas pode ser causado por reações químicas⁴².

Estudos envolvendo a determinação do teor de "bound rubber" demonstram que a diminuição do valor de "bound rubber" para altos teores de carga estariam associados a formação de aglomerados de cargas, os quais dificultariam a maior interação entre o polímero e a carga³⁷.

3.2.3.2 Inchamento

Cadeias poliméricas interligadas quimicamente entre si pelo processo de reticulação constituem uma rede tridimensional, a qual não é mais passível de destruição por temperatura e solvente. O processo de dissolução limita-se ao estágio de inchamento. As borrachas vulcanizadas absorvem solvente nos vazios da rede formada quando da vulcanização. O inchamento é uma dilatação tridimensional na qual a rede absorve o solvente até atingir um grau de equilíbrio de inchamento, consequência de um decréscimo da energia livre devido à mistura do solvente com as cadeias da rede e é contrabalanceado com o aumento da energia livre, devido ao

estiramento e orientação das cadeias e diminuição da entropia, à medida que o solvente é absorvido pela rede⁴³.

A quantidade de líquido absorvido por unidade de massa ou volume do polímero é denominada grau de inchamento. Se o grau de reticulação da amostra for pequeno, maior quantidade de solvente será absorvido porque os segmentos de cadeia que unem dois pontos de reticulação sucessivos são maiores. Aumentando-se a densidade de reticulação, a capacidade de absorção do líquido de baixa massa molecular diminui e, quando os segmentos são muito pequenos, o polímero perde completamente a capacidade de inchar⁴³.

Lorenz e Parks⁴⁴ encontraram em seu estudo sobre a eficiência da vulcanização em borracha natural, medida através do inchamento dos compostos, que a presença de carga pode afetar as propriedades do vulcanizado através da interação agente de cura-carga bem como através da interação polímero-carga. Quando ocorre a interação agente de cura-carga uma certa quantidade do agente de cura ou acelerador torna-se indisponível para a cura, diminuindo o grau de reticulação. Se a interação agente de cura-carga é insignificante e pode ser negligenciada, o valor de inchamento de um composto carregado pode ser relacionado ao de um composto sem carga.

Kraus⁴⁵ estabeleceu uma relação (eq. 7) para avaliar a interação polímero-carga em compostos reforçados, representada por

$$\frac{V_{ro}}{V_{rf}} = 1 - m \left(\frac{f}{1-f} \right) \quad \text{eq. 7}$$

A inclinação da curva (m) obtida pelo gráfico V_{ro}/V_{rf} versus $f/(1-f)$ é uma medida do grau de interação entre a borracha e a carga. V_{ro} é a fração volumétrica de borracha vulcanizada no gel e é dada por,

$$V_{ro} = \frac{d / \rho_p}{(d / \rho_p) + (A_s / \rho_s)} \quad \text{eq. 8}$$

onde d é o peso da amostra inchada, ρ_p é a densidade do polímero, ρ_s é a densidade do solvente e A_s é a quantidade de solvente absorvida pela amostra. V_{ro} é constante para um sistema particular. V_{rf} é a fração em volume de borracha vulcanizada no gel com carga e é calculado usando a equação,

$$V_{rf} = \frac{(d - fw) / \rho_p}{((d - fw) / \rho_p) + (A_s / \rho_s)} \quad \text{eq. 9}$$

na qual, f é a fração em volume de carga na borracha vulcanizada e w é a fração em peso da carga.

Estudos realizados por Stephen et al^{46,47} mostraram que nanocompósitos obtidos a partir de argila e látex de borracha natural e borracha SBR carboxilada, bem como suas blendas, exibiram uma redução na taxa de absorção de solvente, o que seria causado pela interação polímero-carga, que foi melhorada devido a intercalação das cadeias de borracha entre as placas de silicato. Contudo, para maiores teores de carga maiores valores de inchamento foram observados devido a agregação da carga. Estudos envolvendo nanocompósitos obtidos a partir de NBR e organossilicatos também mostram a redução nos valores de inchamento⁴⁸.

3.2.3.3 Ressonância magnética nuclear de relaxação

A ressonância magnética nuclear estuda o comportamento de núcleos magnéticos pelo alinhamento deles na presença de um forte campo magnético externo e perturba este alinhamento usando um campo eletromagnético. A resposta resultante para a perturbação externa do campo eletromagnético é o fenômeno que é explorado na espectroscopia de ressonância magnética nuclear e imagem de ressonância magnética⁴⁹.

A frequência de ressonância é a frequência onde transições são induzidas do nível de energia mais baixo para o mais alto e os spins são capazes de absorver energia magnética da onda de rádio frequência⁵⁰.

Qualquer momento magnético excitado relaxa de volta ao equilíbrio, paralelo ao campo magnético, convencionalmente referido ao eixo Z. O termo relaxação descreve este fenômeno e a evolução das magnetizações separa-se em duas direções:

- relaxação longitudinal: parte da magnetização vetor M que é paralela ao principal campo magnético B_0 , designado como M_z . O processo procede a uma velocidade governada por um tempo constante T_1 e a equação é dada por

$$M_z(t) = M_z(0) \cdot (1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad \text{eq. 10}$$

- relaxação transversal: parte da magnetização vetor M que é perpendicular ao principal campo magnético B_0 , designado M_{xy} , M_T ou M_{\perp} . O processo procede a uma velocidade governada por um tempo constante T_2 e a equação é dada por

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0).e^{-\frac{t}{T_2}} \quad \text{eq. 11}$$

Assim, pode-se dizer que T_1 é a componente de relaxação que ocorre na direção do campo magnético e está relacionada com o retorno ao estado inicial dos níveis energéticos de população, bem como T_2 é a componente de relaxação que ocorre perpendicular ao campo magnético e está relacionada ao decaimento da coerência, ou seja, com a perda de fase com o aumento da entropia^{49,50}.

Como a coerência da fase não é apenas destruída por interações físicas do sistema spin, mas também por não homogeneidades do campo magnético, uma medida direta da amplitude do sinal (magnetização) seria errônea. Devido a isso é muito frequente o uso de sequências "echo". O método de Hahn usa uma sequência echo 90- τ -180- τ (sequência spin-echo, HSE), na qual durante o primeiro período τ , a componente transversal M_{xy} da magnetização M perde a coerência da fase, ou seja, perde a fase pela influência de não homogeneidades locais no campo estático magnético, e por interações físicas com os núcleos. O pulso de alta frequência a 180° permite refocar a magnetização a um estado de coerência e assim a um eco detectável. A sequência spin-echo e o comportamento da magnetização são mostrados na Figura 4^{49,50}.

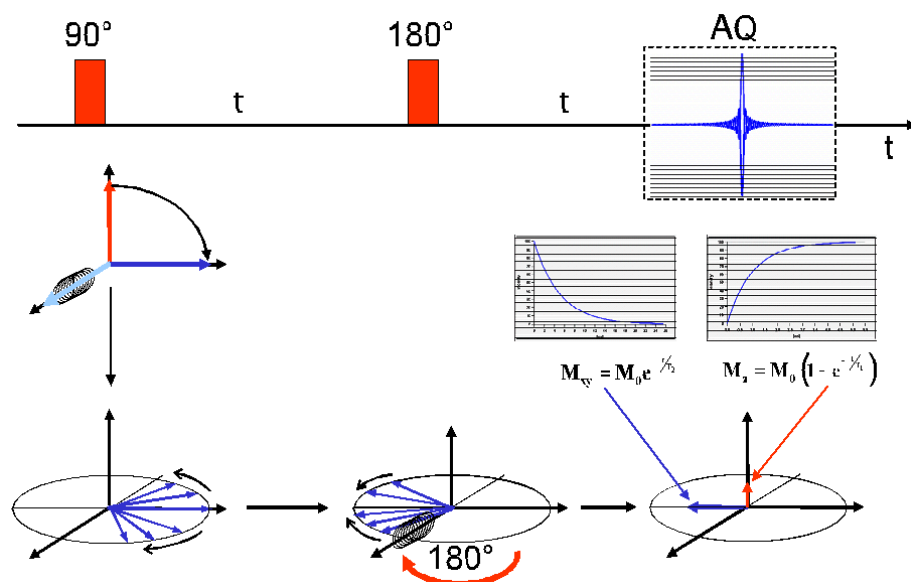


Figura 4. Sequência spin-echo (HSE) e comportamento da magnetização

O decaimento da magnetização é causado principalmente pelas interações magnéticas dipolares intramoleculares entre prótons de cadeias de hidrocarbonetos. Diferente de líquidos, onde esta interação é medida completamente pelos rápidos

movimentos moleculares estatísticos, nas redes poliméricas a temperaturas bem acima da temperatura de transição vítrea (T_g), uma certa fração na ordem de cerca de 10^{-4} permanece. Este residual de acoplamento dipolar é medido e usado para a determinação da densidade de cura, que é responsável por importantes características mecânicas dos elastômeros. A interpretação dos dados é baseada sobre um modelo simples de cadeias, onde os prótons das cadeias de hidrocarbonetos são usados como amostras para medidas de RMN. A medida da borracha não-vulcanizada revela a densidade de cura física, equivalente aos encadeamentos das cadeias, enquanto a densidade de cura total é medida pela borracha vulcanizada. A diferença entre a densidade de cura total e a física são as ligações químicas^{50,51}.

Vários trabalhos têm sido publicados descrevendo a possibilidade do uso de medidas de RMN de relaxação para o estudo da densidade de cura dos compostos elastoméricos⁵¹⁻⁵⁸. A vantagem em usar o método de RMN de relaxação em relação a outros métodos, tais como inchamento, é o fato de ser uma técnica não-destrutiva, exigir um curto tempo de medida e pequena quantidade de amostra.

A relaxação magnética de materiais poliméricos medida por RMN possibilita informações sobre a mobilidade de cadeias poliméricas, o que permite uma grande aplicação da técnica dentro da indústria da borracha. Não apenas a densidade de cura influencia a mobilidade da cadeia, mas também outros parâmetros como teor de carga, atividade da carga, quantidade de plastificante, etc^{51,52}.

3.2.4 Classificação das cargas ^{15,17}

Cargas na forma de pequenas partículas têm sido usadas em compostos de borracha desde o início da indústria da borracha. Inicialmente a função principal das cargas foi a redução de custos, mas em seguida foram percebidas vantagens como a redução do inchamento e auxílio no processamento dos compostos quando determinadas cargas brancas foram utilizadas. Com o uso do negro-de-fumo em 1904, foi possível a descoberta do efeito reforçante das cargas.

As cargas são frequentemente subdivididas em 2 grupos: cargas inertes e cargas reforçantes. As cargas inertes, tais como talco, óxidos metálicos e carbonato de cálcio, que não apresentam efeito reforçante significativo, aumentam a dureza e agem como auxiliares de processo, além do auxílio no controle de densidade e

influência nas propriedades elétricas. Como cargas reforçantes, negro-de-fumo é usado na maioria dos compostos, seguido de cargas brancas reforçantes tais como sílica e silicatos.

Cada carga apresenta diferentes graus de atividades. Basicamente, a maioria dos negros-de-fumo, sílica e silicatos de pequeno tamanho de partícula pertencem as cargas de média e alta atividade, enquanto que o carbonato de cálcio pertence as cargas inativas. O tratamento de superfície de cargas inertes tem permitido produtos com níveis intermediários de reforço.

3.2.5 Silicatos

Os silicatos são a maior, mais interessante e mais complicada classe de minerais. Aproximadamente 30% de todos os minerais são silicatos e os geólogos estimam que 90% da crosta terrestre é feita de silicatos.

A unidade básica dos silicatos é $(\text{SiO}_4)^{4-}$ (silício na forma tetraédrica). Eles podem agregar-se em unidades simples, duplas, cadeias, placas, anéis e na forma de estruturas contínuas tridimensionais. De acordo com a estrutura podem dividir-se em várias subclasses⁵⁹:

- nesossilicatos (tetraedros simples);
- sorossilicatos (tetraedros duplos);
- inossilicatos (cadeias simples e duplas);
- ciclossilicatos (anéis);
- filossilicatos (placas);
- tectossilicatos (estruturas contínuas tridimensionais).

Os filossilicatos são uma subclasse dos silicatos, na qual os tetraedros estão ligados por oxigênios compartilhados por outros tetraedros em um plano bidimensional gerando uma estrutura tipo placa. Esta subclasse possui um grupo de cargas que se subdivide em 4 subgrupos, dentre eles, o subgrupo das esmectitas. A montmorilonita (MMT) é a esmectita mais comum⁵⁹ (Figura 5). Ela tem sido conhecida por diferentes nomes, tais como: sódio-montmorilonita e sódio-bentonita⁶⁰.

A montmorilonita é derivada da pirofilita, que possui uma estrutura de filossilicato do tipo 2:1. A estrutura da MMT consiste de placas bidimensionais

formadas pela combinação de dois tetraedros de silicato com Magnésio ou Alumínio para formar um octaedro. A substituição isomórfica dentro das placas gera cargas negativas que são normalmente contrabalanceadas por cátions metálicos dos grupos I e II, chamados cátions trocáveis. As placas de argila são unidas por forças de Van der Waals e organizadas em camadas com um intervalo regular entre elas chamado intercamadas ou galerias, dentro das quais situam-se os cátions trocáveis. O grau de expansão da MMT é determinado pela categoria destes cátions. A pressão de expansão da MMT na qual íons sódio constituem a maioria dos cátions adsorvidos (chamada Na-MMT) é muito alta, permitindo a esfoliação e dispersão do cristal em placas individuais⁶¹. As placas individuais possuem uma alta razão de aspecto, tendo cerca de 1 nm de espessura e um diâmetro de várias centenas de nanômetros^{62,63}.

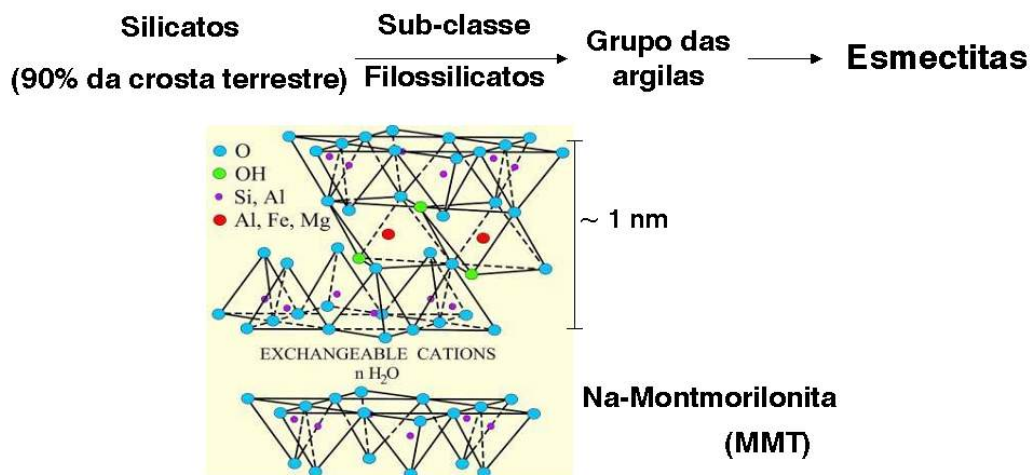


Figura 5. Origem e estrutura da montmorilonita adaptada⁶³

Sua fórmula geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, na qual M é o cátion covalente e x é o grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3)⁶³. A capacidade de troca iônica (CEC) varia de 0,8 a 1,2 meq/g, enquanto o espaçamento entre as camadas, determinado por difratometria de raio-X, é de 1,2 a 1,4 nm. O valor teórico da área superficial específica é de 834 m²/g e a densidade varia entre 2,3 a 3,0 g/cm³⁶⁰.

A montmorilonita pode absorver facilmente água e aumentar o intervalo entre as camadas. Esta facilidade em absorver água se deve à hidratação dos cátions trocáveis dentro das galerias e também à ligação de pontes de hidrogênio na superfície da argila⁶⁰. Isto faz com que a montmorilonita tenha um caráter hidrofílico. A fim de torná-la organofílica, para aumentar a compatibilidade com polímeros orgânicos, os cátions hidratados podem ser trocados por surfactantes catiônicos tais

como cátions de alquil-amônio. A argila modificada, no caso da montmorilonita, conhecida como organo-montmorilonita (OMMT), sendo organofílica, sua energia de superfície é diminuída e o intumescimento com a matriz polimérica é melhorado. Os organossilicatos são muito mais compatíveis com a maioria dos plásticos de engenharia e, além disso, os cátions orgânicos podem conter diferentes grupos funcionais que reagem com o polímero melhorando ainda mais a adesão entre a fase inorgânica e a matriz^{62,63}.

3.2.6 Negro-de-fumo

O negro-de-fumo usado em compostos de borracha possui em sua composição um mínimo de 95% de carbono⁶⁴. Segundo a classificação da ASTM, o tamanho da partícula dos negros-de-fumo usados na indústria da borracha varia de 1 a 500 nm e estão aglutinadas em agregados. O valor comum de densidade é de 1,80 g/cm³^{64,65}.

Os negros-de-fumo são produzidos pela conversão de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos em carbono elementar e hidrogênio, por combustão parcial ou por decomposição térmica. Cinco tipos de negro-de-fumo, baseados no método de obtenção têm sido ou são usados em compostos de borracha. São eles⁶⁴:

- Lampblack – negro-de-fumo de lamparina;
- Channel black – negro-de-fumo de canal;
- Thermal black – negro-de-fumo térmico;
- Acetylene black – negro-de-fumo de acetileno;
- Oil furnace black – negro-de-fumo de fornalha.

O negro-de-fumo de fornalha predomina atualmente quase de forma absoluta, constituindo mais de 95% do total de negros-de-fumo, produzidos no mundo, devido aos custos mais reduzidos e por cobrir a grande maioria das aplicações existentes⁶⁶.

A maioria dos negros-de-fumo para a indústria da borracha, do tipo fornalha, tem área superficial específica de 30 a 130 m²/g, enquanto os térmicos apresentam valores entre 6 e 12 m²/g⁶⁷.

3.2.7 Sílica ^{15,64}

As cargas brancas com elevada atividade são sílicas, quimicamente dióxido de silício (hidratado precipitado amorfo) e podem ser produzidas pelo processo de solução ou pelo processo pirogênico (sílicas fumadas), sendo as sílicas mais importantes para a indústria de borracha feitas por precipitação, usando soluções de silicatos alcalinos que são acidificadas sob condições controladas. O precipitado (sílica) é lavado e seco, sendo a maior ou menor atividade da sílica diretamente influenciada pelas condições em que se realizou a precipitação.

Todas as sílicas precipitadas e silicatos têm forte caráter polar superficial, sendo principalmente os grupos hidroxila (“*silanol*”) ligados ao silício, os centros dessa polaridade.

As sílicas precipitadas são as cargas brancas de maior poder reforçante, a preço aceitável e com um pH variável, desde ligeiramente ácido até ligeiramente alcalino. O caráter de reforço das sílicas é determinado pelo tamanho da partícula, mas é usada muitas vezes a área superficial específica para designar o tamanho da partícula. A área superficial das sílicas varia de 45 a 700 m²/g.

As sílicas precipitadas e os silicatos, contem uma certa quantidade de água proveniente da sua preparação. Visto que o teor em água pode influenciar largamente no processo e nas propriedades do vulcanizado, é habitual o controle rigoroso da umidade durante o processo de produção e embalagem. A superfície da carga é capaz de absorver não só umidade e compostos contendo grupos hidroxila, mas também substâncias básicas. Uma determinada proporção do teor em acelerador do composto de borracha é absorvido pela água, não ficando, portanto, disponível para a reação de vulcanização. Aumentando o teor de água, aumenta o tempo de dispersão da sílica coloidal nas borrachas, aumentam o tempo de segurança, t_{2S} , e o tempo ótimo de vulcanização, t_{90} , de compostos de borracha com combinações de enxofre e aceleradores usuais e torna-se mais clara a cor dos vulcanizados transparentes. Algumas variações que ocorrem no processo e nas propriedades de vulcanizados podem ser provocadas por condições de armazenamento da sílica antes da sua incorporação na borracha.

3.3 NANOCOMPÓSITOS

Nanocompósitos são sistemas multifásicos nos quais uma das fases possui dimensões nanométricas em pelo menos um dos eixos geométricos das partículas. A matriz pode ser simples ou multicomponente, podendo ser metálica, cerâmica ou polimérica⁶⁰. Além da matriz, a classificação dos nanocompósitos depende da natureza da carga, tipo de dispersão e método de preparação⁶⁸.

Nanocarga é uma nova geração de classe de cargas, podendo apresentar-se com formas variando de isotrópica a altamente anisotrópica. Estas características geram uma grande área superficial específica, a qual associada a dispersão uniforme é uma das razões porque a natureza do reforço nos nanocompósitos é diferenciada e seu efeito é detectado a partir de teores muito baixos de carga, geralmente inferiores a 10%^{59,68}.

Os nanocompósitos poliméricos caracterizam-se pela sua transparência, baixa densidade, inflamabilidade reduzida, baixa permeabilidade a gases e boas propriedades mecânicas. Entre as nanocargas usadas em nanocompósitos poliméricos destacam-se a nanosílica, os nanotubos de carbono e os silicatos, especialmente aqueles do grupo das esmectitas^{59,60}.

Há vários critérios de classificação de nanocompósitos poliméricos. Um deles se baseia na forma e no número de dimensões que a partícula apresenta. Desta forma, as nanocargas na forma de placas com espessura de poucos nanômetros e comprimento de centenas a milhares de nanômetros, são denominados de *unidimensionais*. Esta classe compreende os nanocompósitos polímero-silicatos. Quando as nanocargas são alongadas, tais como fibras (celulose) ou nanotubos (nanotubos de carbono) são denominados de *bidimensionais*. Por fim, quando as partículas são isodimensionais, como por exemplo sílica, são denominados *tridimensionais*⁶⁰.

Nanocompósitos poliméricos utilizando silicatos como nanocarga têm recebido destaque especial desde a última década. Eles exibem excelentes melhorias nas propriedades dos materiais quando comparados ao polímero puro ou a compósitos convencionais preparados a partir de negro-de-fumo e sílica, considerando-se a uma mesma fração volumétrica de carga. Estas melhorias foram inicialmente observadas e registradas pelo grupo de pesquisa e desenvolvimento Toyota e incluíam módulos elásticos mais altos, aumento na tensão de ruptura e resistência térmica, diminuição na permeabilidade a gases e inflamabilidade. Além disso, estes nanocompósitos

apresentam a vantagem de serem mais leves em peso se comparados aos compósitos convencionais devido a menor quantidade de material inorgânico presente necessário para se obter a mesma propriedade^{62,69,70}.

Apesar dos silicatos apresentarem uma alta razão de aspecto, o qual é ideal para o reforço dos nanocompósitos, os silicatos não são facilmente dispersos na maioria dos polímeros devido sua preferência em estar aglomerados na forma de tactóides. A dispersão ou esfoliação destes tactóides a nível de placas unitárias é dificultada pela incompatibilidade dos silicatos hidrofílicos com os polímeros hidrofóbicos⁷¹.

Uma alternativa encontrada para melhorar a compatibilidade consiste na substituição dos íons metálicos de troca catiônica por cátions orgânicos, por exemplo cátions alquil-amônio, obtendo-se os organossilicatos. A substituição de cátions inorgânicos por orgânicos não serve somente para a compatibilização da matriz com a nanocarga, mas também para provocar um maior espaçamento entre as placas de silicato, favorecendo a intercalação do polímero⁶².

O uso de organossilicatos como carga tem sido estudado para diferentes matrizes poliméricas incluindo resinas epóxi⁷²⁻⁷⁵, poliimidas⁷⁰, borracha nitrílica⁷⁶⁻⁷⁸, borracha natural^{79,80}, nylon^{81,82}, polipropileno^{83,84}, entre outros.

3.3.1 Estrutura dos nanocompósitos polímero-silicatos⁷¹

Para constituírem verdadeiros nanocompósitos, os nanossilicatos devem estar esfoliados na matriz polimérica, não bastando estar simplesmente intercalados ou distribuídos homoganeamente na forma de agregados, tactóides. A Figura 6 ilustra esquematicamente as diferentes possibilidades de dispersão de nanossilicatos em uma matriz polimérica. Em um compósito convencional os nanossilicatos estão distribuídos na forma de agregados (tactóides). A intercalação ocorre pela inserção de moléculas poliméricas entre as placas de argila aumentando o espaçamento entre as mesmas. Por fim, tem-se um nanocompósito quando o silicato (carga) é esfoliado ao nível de placas unitárias (nanossilicato) dentro da matriz polimérica. Estas placas podem estar orientadas ou não.

Quando a esfoliação é alcançada, a melhoria nas diferentes propriedades é observada através do aumento da tensão de ruptura, melhoria nas propriedades de barreira, aumento na estabilidade térmica. Uma boa interação entre o nanossilicato

e a matriz polimérica, devido a enorme área superficial específica da nanocarga, facilita a transferência de tensões para a fase reforçante, resultando na melhoria das propriedades. Em compósitos convencionais, quando tactóides apresentam-se bem distribuídos na matriz polimérica, uma maior rigidez é observada, entretanto algumas propriedades como alongamento, podem até se tornarem menores.

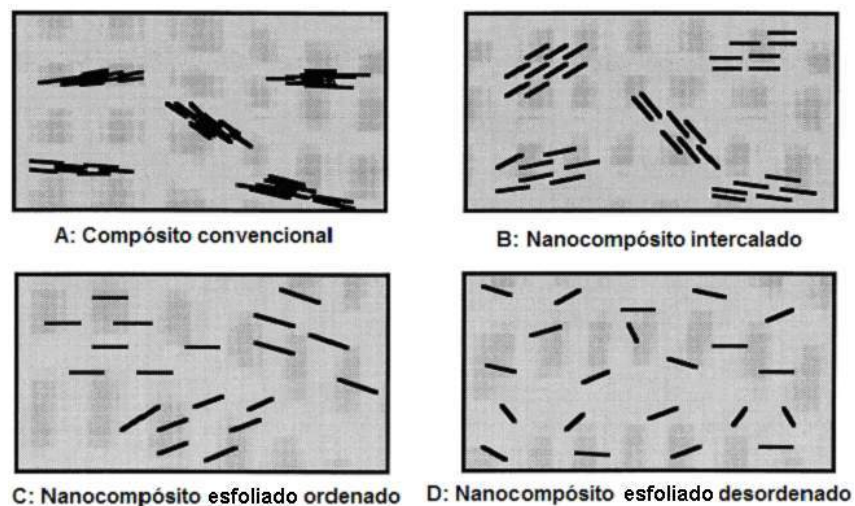


Figura 6. Ilustração esquemática adaptada de (A) compósito convencional, (B) nanocompósito intercalado, (C) nanocompósito esfoliado ordenado e (D) nanocompósito esfoliado desordenado⁷¹

3.3.2 Obtenção de nanocompósitos elastoméricos

A obtenção de nanocompósitos poliméricos, na sua maioria sistemas envolvendo organossilicatos, é realizada, normalmente, através de três metodologias: a) intercalação do polímero ou pré-polímero a partir de uma solução; (b) intercalação por polimerização *in Situ*; (c) intercalação no estado fundido^{62,63,69}.

Uma vez que muitas borrachas são obtidas e comercializadas na forma de látex aliado ao fato dos materiais elastoméricos gerarem altas forças de cisalhamento quando manufaturados em misturadores mecânicos, mas não fundindo à semelhança dos termoplásticos, a incorporação de nanossilicatos em borrachas pode ser ainda feita a partir de outros métodos, como misturas via látex (*latex compounding*) e misturas através de métodos diretos (*melt mixing*)⁸⁵. O método via solução é um método bastante apropriado, embora não seja prático do ponto de vista comercial e ecológico. “Apropriado” significa que o silicato permanece muito

bem disperso na borracha depois da remoção do solvente. Neste método, o elastômero é solubilizado em um solvente apropriado e a carga, previamente inchada, é adicionada. Em solução, as cadeias do elastômero estão bem separadas e podem facilmente intercalar entre as placas dos nanossilicatos. Após a dispersão do nanossilicato, o solvente é evaporado. O sistema de vulcanização pode ser adicionado antes da remoção do solvente, mas geralmente é incorporado depois da parcial ou total remoção do mesmo⁵⁹. Ganter *et al.*⁸⁶ determinou que o espaçamento basal do organossilicato aumentou mais que duas vezes quando incorporado em uma solução de SBR em tolueno. Além do trabalho de Ganter e seu grupo, outros estudos usando o método via solução são descritos na literatura para borrachas SBR⁸⁷, clorobutílica⁸⁸ e poliepicloridrina⁸⁹.

Silicatos, também conhecidos como argilas, dispersam-se facilmente, em água, a qual atua como um agente de intumescimento devido a hidratação dos cátions metálicos presentes entre as placas. Tendo em vista que muitas borrachas são produzidas comercialmente na forma de látex, a incorporação de silicatos no látex seguido de uma coagulação, apresenta-se como um método altamente promissor para a obtenção de nanocompósitos elastoméricos⁹⁰. Os silicatos podem ser adicionados e dispersos diretamente no látex ou a partir de uma “lama” (uma mistura de silicato e água previamente preparada, conhecida como “slurry”). A hidratação diminui as forças atrativas entre as placas de silicato tornando mais fácil a esfoliação do mesmo sob agitação⁵⁹.

Na preparação dos nanocompósitos via látex, o sistema de vulcanização pode ser incorporado em misturador aberto após a coagulação e secagem do material ou podem ser utilizados curativos especiais, que podem ser dispersos em água e adicionados a mistura de látex e silicato, procedendo a vulcanização posterior, após a secagem do material⁵⁹. Apesar dos benefícios, em potencial, que a tecnologia via látex oferece, a mesma não foi ainda totalmente explorada, dada a complexidade e a particularidade que envolve os diferentes látices comerciais. De qualquer forma, a literatura registra alguns trabalhos envolvendo a borracha natural (NR)⁹¹, borracha nitrílica (NBR)^{92,93}, borracha nitrílica carboxilada (XNBR)⁹⁴, borracha estireno-butadieno (SBR)^{95,96}, blendas NR/XSBR^{97,98}.

Do ponto de vista prático, o método direto para incorporação de argilas em borracha, ou seja, a adição da nanocarga em misturadores abertos ou fechados, é ainda o método mais conveniente do ponto de vista ambiental. A intercalação e

esfoliação dependem tanto da natureza química da borracha, que pode ser influenciada pela modificação química dos elastômeros, como também pela química envolvida na vulcanização. O cisalhamento e a temperatura de mastigação melhoram as propriedades mecânicas dos nanocompósitos elastoméricos^{59,85}. A literatura descreve vários estudos envolvendo a obtenção de nanocompósitos elastoméricos pelo método direto^{76-80,99-103}.

3.3.3 Caracterização e propriedades de nanocompósitos

3.3.3.1 Morfologia

A estrutura dos nanocompósitos poliméricos tem sido, tipicamente, determinada por duas técnicas: a difratometria de raio-X (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET)⁸⁵.

3.3.3.1.1 Difratomia de raio-X

A difratometria de raio-X é a técnica mais comumente usada para identificar estruturas intercaladas devido ao arranjo periódico dos silicatos tanto naturais como modificados. A estrutura multicamada repetitiva é bem preservada mesmo em estruturas intercaladas dispersas em matrizes poliméricas, permitindo a determinação do espaçamento entre as camadas. A intercalação de cadeias poliméricas entre as camadas do nanossilicato geralmente aumenta o espaço entre as mesmas, o que resulta em um deslocamento no pico correspondente ao plano 001 de difração de raio-X a mais baixos ângulos se comparado com a estrutura original^{85,93}.

A distância entre as placas é calculada a partir da posição do pico do nanossilicato nos gráficos de DRX, intensidade versus ângulo, segundo a lei de Bragg (eq. 12)^{46,59,61}:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{eq. 12}$$

Onde:

λ = comprimento de onda;

d = espaço entre as placas;

θ = ângulo da difração.

A montmorilonita natural normalmente apresenta uma distância entre suas placas de aproximadamente 1,2 nm. Quando os cátions metálicos são trocados por cátions orgânicos gerando os organossilicatos, a distância entre as placas aumenta, dependendo do tamanho do radical orgânico inserido, podendo variar de 2 a 4 nm^{76,79,96,100}.

Segundo a literatura^{87,89,91,93,96,98,103,104} a detecção de um deslocamento do pico de difração de raio-X em relação ao silicato puro, tanto natural como organicamente modificado, é indicativo de obtenção de uma estrutura intercalada. Alguns autores^{91,93,103} detectaram, além do deslocamento do pico, ainda um alargamento e uma diminuição de intensidade do mesmo. Este alargamento e diminuição de intensidade são interpretados como uma parcial esfoliação e uma diminuição no tamanho do cristal da argila.

Quando nanocompósitos são produzidos com maiores teores de carga, independente do nanossilicato ser natural¹⁰⁰ ou modificado^{76,104}, é observado um aumento na intensidade do pico de difração. Uma dispersão não-uniforme e uma aglomeração em tactóides são atribuídas como os fatores responsáveis pelo aumento na intensidade. Contudo, quando este aumento de intensidade é observado em nanocompósitos obtidos a partir de diferentes elastômeros¹⁰³, a explicação para esta maior intensidade deve-se a formação de um nanocompósito intercalado bem-ordenado.

A polaridade também é um fator determinante para a intercalação de cadeias poliméricas entre as placas de silicato. Trabalhos envolvendo a geração de nanocompósitos a partir de látex de borracha natural e látex de SBR carboxilada e montmorilonita natural⁹⁸, mostram que o espaçamento entre as placas de montmorilonita dos nanocompósitos obtidos a partir do látex de SBR carboxilada é maior do que o obtido a partir do látex de borracha natural. Os autores atribuem este fato a polaridade do látex de SBR carboxilada, a qual interage melhor com a carga, alcançando-se uma esfoliação parcial da argila na matriz polimérica. A ausência de grupos polares na borracha natural dificulta uma delaminação do silicato formando apenas nanocompósitos intercalados.

3.3.3.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão é o método mais importante para a análise da dispersão de silicatos em nanocompósitos poliméricos. O nível de intercalação/esfoliação pode apenas ser detectado por MET, técnica que permite através da visualização direta uma avaliação qualitativa da estrutura interna, da distribuição espacial das diferentes fases e dos defeitos de estrutura^{69,93}.

O microscópio eletrônico de transmissão baseia-se no mesmo princípio do microscópio óptico, constituído de um condensador de lentes, de uma lente objetiva e de uma lente projetora. A resolução do microscópio eletrônico depende da voltagem, obtendo-se boa resolução já com valores de 100 kV¹⁰⁵.

As amostras para MET consistem em secções finas (50-100 nm), que são produzidas em um ultramicrotomo munido de faca de diamante ou vidro. No caso de polímeros macios, a preparação das amostras deve ser feita a baixas temperaturas (crio-ultramicrotomia)¹⁰⁵.

A técnica da microscopia eletrônica de transmissão é utilizada normalmente em conjunto com a difratometria de raio-X a fim de comprovar e melhor esclarecer os resultados obtidos nas análises de raio-X. Kader *et al*⁹³ atribuíram o aumento na intensidade do pico de difração de raio-X ao aumento do teor de carga detectado através da micrografia de transmissão, observando ainda o empilhamento de algumas placas de silicato, tendo como consequência um aumento da intensidade do pico no Raio-X. Além disso, a micrografia mostrou uma dispersão da carga, confirmando um nanocompósito intercalado.

Nas micrografias de transmissão eletrônica de nanocompósitos, as placas de silicato aparecem como traços escuros de maior ou menor dimensão. Se a espessura destes traços for maior que um nanômetro (ordem de grandeza da espessura de uma placa única de silicato), é evidente que as placas de silicato não estão totalmente esfoliadas^{91,92,98,106}. A observação destes traços escuros além de permitir o cálculo da razão de aspecto das placas, possibilita também ver se as mesmas estão ou não orientadas¹⁰⁷.

Algumas vezes não é possível identificar as linhas escuras de espessura fina e sim, uma microestrutura altamente agregada, o que indica a formação de tactóides, típicos para um compósito normal⁸⁰.

3.3.3.2 Propriedades mecânicas

3.3.3.2.1 Aspectos Gerais^{108,109}

Em termos clássicos as propriedades mecânicas de sólidos elásticos ideais podem ser descritas pela lei de Hooke (equações 13 – para tensão elongacional e 14– para tensão de cisalhamento), que estabelece que a tensão resultante é diretamente proporcional à deformação aplicada e para deformações infinitesimais independente da velocidade de deformação. Podendo-se representar

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{eq. 13}$$

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad \text{eq. 14}$$

onde:

σ = tensão (força/área)

E = módulo em elongação uniaxial

G = módulo de cisalhamento

ε = deformação em elongação uniaxial

γ = deformação no cisalhamento ($\gamma = \tan \theta$, sendo θ o ângulo da deformação).

Para líquidos ideais tem-se a conhecida lei de Newton, equação 15, segundo a qual a tensão é independente da deformação, mas proporcional à velocidade de deformação. Esta equação só é válida para deformações infinitesimais.

$$\sigma = \eta \cdot \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) \quad \text{eq. 15}$$

onde:

σ = tensão de cisalhamento

η = viscosidade

γ = deformação no cisalhamento.

Ambas as leis são consideradas leis limites, pois são válidas somente para pequenas deformações ou para pequenas velocidades de deformação. Em casos reais existem os desvios deste comportamento, dos quais, distinguem-se dois tipos. O primeiro quando deformações finitas são impostas aos sólidos, em especial a sólidos dúcteis e as relações entre tensão e deformação são ditas não Hookeanas. Do mesmo modo muitos fluidos submetidos a velocidades finitas de deformação, em

especial soluções poliméricas, exibem desvios da lei de Newton, e são chamados não Newtonianos.

O outro tipo de desvio é aquele apresentado por materiais que, mesmo para deformações ou velocidades de deformação infinitesimais, exibem um comportamento que combina características de um líquido viscoso e de um sólido elástico. Um sólido que não seja perfeitamente elástico, não manterá uma deformação constante sob tensão constante, mas continuará a deformar-se lentamente com o tempo (fluência). Quando este mesmo corpo é submetido a uma deformação constante, a tensão requerida para mantê-lo nesta posição diminui gradualmente com o tempo (relaxação). Um corpo que não se comporte como um líquido viscoso perfeito, quando flui sob tensão constante armazena parte da energia ao invés de dissipá-la como calor e pode recuperar parte da deformação quando esta tensão é removida. Quando estes corpos são submetidos a deformações oscilatórias senoidais, a tensão resultante não estará exatamente em fase com a deformação, como num sólido perfeitamente elástico, nem 90° fora de fase, como no caso de um líquido viscoso, mas numa situação intermediária. Parte da energia fornecida é armazenada e recuperada em cada ciclo e parte é dissipada como calor. Estes materiais são chamados viscoelásticos.

Na investigação das propriedades viscoelásticas dos materiais há um grande número de modos de deformação possíveis, sendo que os de tratamento matemático mais simples são a elongação uniaxial e o cisalhamento simples. Para cada modo, considera-se módulo a tensão associada com uma unidade de deformação e compliança a deformação associada a uma unidade de tensão.

Quando a deformação e a velocidade de deformação forem pequenas, pode-se observar o comportamento viscoelástico linear, em que num dado experimento, a razão entre tensão e deformação, ou seja, o módulo é função do tempo ou da frequência, mas não da magnitude da tensão ou deformação aplicada. Estas relações são descritas por equações simples chamadas equações reológicas de estado.

3.3.3.2.2 Análise mecânico-dinâmica (DMA)

O efeito da dispersão das cargas sobre as propriedades viscoelásticas de nanocompósitos vulcanizados é frequentemente estudado por DMA. A análise mecânico-dinâmica é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento

viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes correspondentes a uma contribuição elástica e a uma viscosa.

Neste tipo de experimento, a tensão ou a deformação é uma função oscilatória, normalmente senoidal, com uma frequência angular ω ($= 2\pi f$). Considera-se que o equipamento aplica uma deformação senoidal do tipo $\varepsilon = \varepsilon_0 \text{ sen } (\omega t)$ e mede a tensão resultante como uma função da variação da temperatura ou da frequência. Para um comportamento viscoelástico linear do material investigado, a tensão também varia senoidalmente, porém fora de fase com a deformação. Esta defasagem é devido ao tempo necessário para que rearranjos moleculares ocorram e está associada ao fenômeno da relaxação das cadeias^{43,109,110}.

Considerando-se que δ é a diferença de fase entre a tensão e a deformação e ω é a frequência angular, a tensão e a deformação podem ser expressas, como:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{ sen } (\omega t) \quad \text{eq. 16}$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{ sen } (\omega t + \delta) \quad \text{eq. 17}$$

A tensão resultante pode ser separada em dois componentes, um em fase com a deformação aplicada e outro 90° fora de fase ($\cos \omega t$):

$$\sigma = \sigma_0 \text{ sen } (\omega t) \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cos(\omega t) \cdot \text{sen} \delta \quad \text{eq. 18}$$

Comparando-se a equação 18 com a equação 16 observa-se que o primeiro termo está em fase com a deformação e o segundo 90° fora de fase e dois módulos são definidos:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad \text{eq. 19}$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \text{sen} \delta \quad \text{eq. 20}$$

onde G' é o módulo de armazenamento, enquanto G'' é o módulo de perda, que corresponde à energia dissipada em cada ciclo de deformação.

$$\sigma = \varepsilon_0 G' \text{ sen } (\omega t) + \varepsilon_0 G'' \cos(\omega t) \quad \text{eq. 21}$$

$$\sigma = \varepsilon_0 (G' \text{ sen } (\omega t) + G'' \cos(\omega t)) \quad \text{eq. 22}$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{eq. 23}$$

A $\tan \delta$ fornece a medida da contribuição relativa dos componentes fora de fase e em fase com a deformação, ou seja, relaciona a energia dissipada e a máxima

energia potencial armazenada em cada ciclo. Logo G'' e $\tan \delta$ medem a energia mecânica dissipada pela amostra.

Estudos de Carretero-González *et al*⁸⁰ têm mostrado que o aumento no módulo de armazenamento provocado pela incorporação de argilas pode ser atribuído a efeitos hidrodinâmicos e formação de ligações físicas devido a presença da carga. Também é descrito o deslocamento da T_g , que é associado a uma forte interação entre a carga e a matriz, resultando em uma redução da mobilidade das cadeias poliméricas na presença da carga.

Em nanocompósitos NBR/montmorilonita processados a partir de látex⁹³ foi observado um aumento do módulo de armazenamento com o aumento do teor de carga, indicando um aumento na rigidez do material devido o efeito reforçante da carga. Neste mesmo estudo foram encontrados valores de G' para amostras com 10 phr de montmorilonita superiores a aqueles encontrados para compósitos com 50 phr de negro-de-fumo.

A análise das propriedades mecânico-dinâmicas de nanocompósitos preparados a partir de HNBR e montmorilonita organicamente modificada (OMMT)¹⁰² mostrou que o módulo de armazenamento de amostras com 5 phr de OMMT era 1,8 vezes maior do que o módulo para sistemas sem carga. As curvas de tangente delta para estas amostras apresentaram uma redução de 67% na intensidade do pico máximo. Esta redução foi atribuída ao aumento do G' , o qual indica uma forte interação entre a argila e a HNBR.

3.3.3.2.3 Resistência à tração

O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua resposta ou deformação a uma carga ou força aplicada sobre o material. Dentre os fatores a serem considerados incluem-se a natureza da carga aplicada e a duração da sua aplicação, bem como as condições ambientais¹¹¹.

Existem vários modos para deformar um polímero de forma estática, dentre eles destacam-se: a tração, a compressão, a flexão, o cisalhamento. O ensaio de tração é o mais usual. Os principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros em ensaios tensão-deformação são: módulo de Young ou de elasticidade; tensão e deformação no escoamento para plástico; tensão máxima; tensão e deformação na ruptura para elastômeros, e a tenacidade¹¹².

As tensões em qualquer região da curva são calculadas através da razão entre a carga ou força aplicada e a área da seção transversal do corpo de prova. A tensão é definida como nominal quando a área utilizada para o cálculo de tensão é a inicial (A_0). Por outro lado a tensão é definida como real se a área utilizada no cálculo for a área obtida no instante do registro da carga, ou seja, instantânea (A)¹¹².

O alongamento ou deformação é medido pelo deslocamento que ocorre entre duas marcas de referência existentes no corpo de prova como resultado da aplicação de uma força. É, normalmente, expresso em percentagem da distância inicial entre as duas marcas¹¹³. As deformações no escoamento e na ruptura definem o poder de escoamento das moléculas poliméricas durante o estiramento. A deformação é calculada através da relação $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$, com $\Delta l = l - l_0$, l é o

comprimento da região útil do corpo de prova no instante da medida de deformação, e l_0 é o comprimento inicial da região útil. O valor de l pode ser obtido acompanhando-se o movimento da travessa ou, de forma mais precisa, por meio do uso de extensômetros, que podem estar próximo, mas não tocando a amostra (leitura óptica com infravermelho), ou fixado no próprio corpo de prova¹¹².

Diferente dos metais, a tensão na borracha não é linearmente proporcional à deformação; e o módulo, muitas vezes na linguagem usual, é a tensão a uma certa deformação (por exemplo, módulo a 100, módulo a 300, correspondem a tensão a 100% e 300% de deformação, respectivamente). Neste caso, ele não é uma razão nem uma constante, mas simplesmente as coordenadas de um ponto na curva tensão-deformação¹¹³.

O módulo de um material polimérico expressando a rigidez tem sofrido grandes melhorias quando nanocompósitos são formados com nanossilicatos. O módulo dos nanocompósitos tipicamente aumenta a medida que o teor de carga aumenta⁶¹. Vários trabalhos têm mostrado a melhoria das propriedades tensão-deformação para nanocompósitos produzidos a partir de argilas. A simples adição da argila bem como o aumento de seu teor nos nanocompósitos, independente da metodologia de processo utilizada, tem mostrado significantes melhorias. A melhoria das propriedades mecânicas dos nanocompósitos elastoméricos preparados a partir do método via solução^{87,114}, método direto (mistura mecânica)^{76,99,102,115} e método via látex^{92,93,95,96} são descritas na literatura. Estas significantes melhorias são atribuídas a boa dispersão, intercalação e esfoliação da argila.

3.3.3.3 Permeabilidade

A velocidade pela qual um gás, vapor ou líquido atravessa um material polimérico é governada por diferentes fatores, alguns dos quais são dependentes das propriedades do permeante, alguns controlados pelas propriedades do polímero, e outros pelo grau de interação entre o polímero e o permeante¹¹⁶. O processo pelo qual uma pequena molécula permea através de um filme polimérico envolve três estágios:¹¹⁷

- 1- absorção da espécie permeante na superfície do polímero;
- 2- difusão através da membrana por meio de um gradiente de concentração;
- 3- desorção da espécie permeante.

Desta forma, pode-se dizer que o mecanismo de permeação envolve sorção e difusão. O produto do coeficiente de difusão (D) pelo coeficiente de sorção (S) é chamado de coeficiente de permeabilidade (P) (equação 24)^{116,118}.

$$P = DS \quad \text{eq. 24}$$

Para determinar os coeficientes de difusão e permeabilidade, a técnica do tempo de retenção tem sido aplicada com sucesso para vários sistemas polímero-gás. Para uma descrição quantitativa da difusão, considera-se a difusão através de uma placa de espessura l . A placa está inicialmente isenta de qualquer substância. Em seguida um dos lados da mesma é colocado em contato com a substância difusora. Após certo tempo, ao atingir-se o estado de equilíbrio, a concentração do sistema permanece constante em todos os pontos da placa. A quantidade da substância difusora Q em um estado de equilíbrio ($t \rightarrow \infty$) pode ser formulada como segue:

$$Q_t = \frac{Dc_1}{l} \left[t - \frac{l^2}{6D} \right] \quad \text{eq. 25}$$

onde c_1 é a concentração constante do lado inicial da difusão e t é o tempo. O ponto de interceptação no eixo do tempo numa curva plotada para Q_t em função de t é chamado tempo de retenção (τ) e pode ser representado pela equação

$$\tau = \frac{l^2}{6D} \quad \text{eq. 26}$$

A partir da equação 26, o coeficiente de difusão pode ser determinado. Para determinar o coeficiente de permeabilidade, é levado em consideração os estágios de permeação nos quais condições de equilíbrio são exigidas e negligenciado mudanças de volume durante a mistura dos dois componentes. Assim, o fluxo é derivado da primeira lei de difusão de Fick e a equação pode ser representada como

$$J = D \left(\frac{c_1 - c_2}{l} \right) \quad \text{eq. 27}$$

onde c_1 e c_2 são as concentrações na superfície da placa e l é a espessura da placa.

Levando em consideração a lei de Henry e a relação entre difusão e permeação descrita na equação 24, o coeficiente de permeabilidade pode ser obtido através da equação

$$P = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \cdot \frac{l}{A(p_1 - p_2)} \quad \text{eq. 28}$$

onde ΔQ é a quantidade de permeante num dado intervalo de tempo, Δt , A é a área da placa exposta a substância difusora, p_1 e p_2 são as pressões na superfície da placa. O coeficiente de permeabilidade, P , é expresso normalmente em $\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ ¹¹⁸.

Os nanocompósitos polímero-silicatos apresentam excelentes propriedades de barreira. O modelo teórico, conhecido como modelo da tortuosidade, é baseado no conceito de um aumento do caminho para a difusão das moléculas penetrantes através do polímero. O caminho da difusão das moléculas penetrantes é prolongado pela quantidade e forma das partículas da carga, conforme pode ser observado na Figura 7. De acordo com o modelo, as propriedades de barreira são determinadas por três fatores: a permeabilidade inerente através do polímero sem carga, a razão de aspecto (na direção do fluxo) da fase dispersa, e sua fração volumétrica. No caso dos nanocompósitos polímero-silicato, as propriedades de barreira dependem do grau de dispersão da carga, sua razão de aspecto, orientação e concentração (fração volumétrica) ^{119,120}.

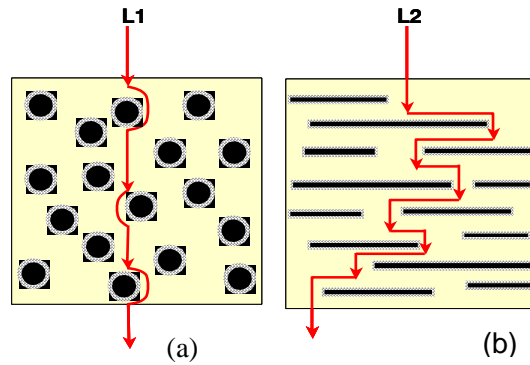


Figura 7. Representação esquemática para o caminho das moléculas penetrantes através de um polímero carregado com partículas esféricas (a) ou em forma de placas (b)

A equação que é usada para descrever esse modelo, que foi determinado por Nielsen¹²⁰, e que serve para determinar a razão de aspecto da carga (L/W), pode ser expressa como

$$\frac{P_f}{P_o} = \frac{\phi_p}{1 + \left(\frac{L}{2W}\right)\phi_F} \quad \text{eq. 29}$$

onde: P_f = coeficiente de permeabilidade do nanocompósito;

P_o = coeficiente de permeabilidade do polímero puro;

ϕ_p = fração volumétrica do polímero;

ϕ_F = fração volumétrica da carga.

A redução da permeabilidade, ou seja, as excelentes propriedades de barreira que os nanocompósitos polímero-silicato apresentam, é evidenciada em vários trabalhos descritos na literatura^{62,82,92,97,121,122}. Estes trabalhos mostram a considerável redução da permeabilidade relativa para os nanocompósitos quando comparados a compostos convencionalmente carregados com teores superiores de carga.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Polímeros

Neste trabalho, as características dos materiais poliméricos, látices e borrachas comerciais, utilizados na obtenção dos nanocompósitos, não-epoxidados e epoxidados, são apresentadas na Tabela I.

Três látices com diferentes teores de estireno foram utilizados: SBR 23 (23% de estireno), SBR 33 (33% de estireno), ambos fornecidos pela Goodyear Chemical, e SBR 40 (40% de estireno), fornecido pela Lanxess. Os látices de borracha nitrílica (NBR), denominados neste trabalho como NBR (L1) e NBR (L2), fornecidos respectivamente pela Lanxess e Eliokem, bem como a NBR sólida (Viscosidade Mooney ML1+4: 70), também fornecida pela Lanxess, apresentavam um teor de acrilonitrila de 34% em massa. O látex de borracha nitrílica carboxilada, fornecido pela Eliokem, apresentava um teor de 30% de acrilonitrila em massa.

Tabela I. Caracterização dos polímeros utilizados na obtenção dos nanocompósitos borracha/argila

Material	Aspecto físico	Teor de sólidos (%)	pH	Mn ^a (g/mol)	Mw ^a (g/mol)
SBR 23	látex	71	10,2	1,9 E05	3,7 E05
SBR 33	látex	68	8,0	1,7 E05	3,6 E05
SBR 40	látex	24	7,0	1,6 E05	3,8 E05
NBR (L1)	látex	18	8,5	1,8 E05	3,0 E05
NBR (L2)	látex	48	8,0	6,3 E04	9,2 E04
NBR	sólida	-	-	1,0 E05	2,6 E05
XNBR	látex	41	8,0	4,3 E04	7,3 E04
NR	látex	62	9,9	9,1 E05	1,3 E06
BR 55	solução	-	-	9,4 E04	3,5 E05

^a Dados determinados por GPC para a fração solúvel do látex coagulado. Os dados da BR55 foram fornecidos pelo fabricante.

Além dos látices sintéticos, um látex de borracha natural, fornecido por Weber & Schaer, foi também utilizado na preparação dos nanocompósitos.

O polímero utilizado para obtenção de nanocompósitos com borracha epoxidada, borracha polibutadieno (BR55), foi uma solução polimérica obtida direto do meio reacional com 15% de unidades 1,2 e Tg -87°C , fornecida pela empresa Petroflex/Lanxess. Todos os polímeros são amostras comerciais.

4.1.2 Cargas

As argilas usadas neste trabalho foram: pristina Na-montmorilonita (MMT), nome comercial Bentonita EXM 757 (Süd-Chemie, Alemanha), com um espaçamento médio entre as placas de 1,06 nm, e Cloisite Na⁺ (Southern Clay Products), com um espaçamento médio entre as placas de 1,25 nm, ambas com uma densidade de 2,86 g/cm³; e argila organicamente modificada (OMMT), nome comercial Nanofil 15 (Süd-Chemie, Alemanha) - sal quaternário de amônio do tipo $(\text{CH}_3)_2(\text{HT})_2\text{N}^+$, onde HT é um radical hidrogenado - com um espaçamento médio entre as placas de 3,40 nm. Por razões de comparação, duas cargas isodimensionais, sílica precipitada (GR 7000, Evonik/Degussa), com um diâmetro médio de partícula de 20 nm, e negro-de-fumo (N550, Columbian Carbon), com um diâmetro médio de partícula de 50 nm, foram utilizados na preparação de amostras.

4.1.3 Reagentes e Solventes

Etanol (pureza 96%) - CG Chemikalien

Cloreto de magnésio hexahidratado - Fluka

Enxofre - Solvay Barium Strontium GmbH

N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) - Bayer

Óxido de Zinco - Grillo Zinkoxid GmbH

2 - Butanona - Merck

Ciclohexano – Nuclear

Tolueno - CG Chemikalien

Tetrahidrofurano (THF) – Merck

Peróxido de Hidrogênio 30% - Nuclear

Ácido Fórmico 98% - Nuclear

Tween 20 (poli(oxietileno)(20)-sorbitano monolaureato) – Synth

Tween 80 (poli(oxietileno)(80)-sorbitano monolaureato) – Synth

Carbonato de Sódio anidro P.A. – Nuclear

Papel indicador universal pH 0-14 – Merck

Papel indicador de peróxido Merckoquant – Merck

4.2 EQUIPAMENTOS

Para a realização deste trabalho experimental os seguintes equipamentos foram utilizados:

- Difratorômetro de raios-X (DRX): STOE theta-theta e Siemens D-500*;
- Ultramicrótomo Leica;
- Microscópio Eletrônico de Transmissão Zeiss modelo Zeiss 120;
- DSC modelo 2920 (TA Instruments);
- Analisador termogravimétrico (TGA) modelo Hi-Res 2950 - TA Instruments;
- Analisador de processos de borracha (RPA) modelo 2000 (Monsanto);
- Viscosímetro Mooney modelo 2000E (Monsanto);
- Reômetro modelo MDR 2000E (Monsanto);
- Misturador aberto de dois rolos modelo de laboratório (Berstorff RR);
- Prensa Elétrica J. Wickert und Söhne;
- Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR): Nexus e Shimadzu*;
- Equipamento para ressonância magnética nuclear de 1H (RMN) modelo VXR 200 MHz (Varian)*;
- Reator Büchiglasuster bmd 300 com capacidade 2L;
- Máquina de ensaios mecânicos Zwick/Roell modelo Z010;
- Analisador térmico mecânico dinâmico RDAII (Rheometrics);
- Analisador MTS 861.5 (MTS System Corporation);
- Balança analítica Sartorius Modelo BP210S com precisão de 0,0001 g;
- Balança Sartorius Modelo 1574 com precisão de 0,01 g;
- Balança Mettler específica para determinação de densidade modelo AE160 com precisão de 0,0001 g;
- Agitador mecânico Heidolph com velocidade máxima de agitação 2000 RPM;

- Banho térmico GFL modelo 1086;
- Durômetro de bancada Franke;
- Espectrofotômetro de Ressonância Magnética Nuclear IIC modelo XLDS-15;
- Estufa Heraeus com circulação de ar modelo 6050.

* Estes equipamentos encontram-se na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Todos os demais equipamentos encontram-se no Instituto Alemão de Tecnologia da Borracha (DIK - Hannover).

4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras submetidas a avaliação no presente estudo foram obtidas por processos de coagulação dinâmica contínua de látex (*continuous dynamic latex compounding* - CDCL), coagulação estática de látex (*static latex compounding* - SLC), mistura em cilindro aberto (*melt mixing*) e mistura via solução (*solution blending*).

Numa etapa preliminar da nova técnica a ser descrita aqui (CDLC)¹²³, montmorilonita (MMT) é inchada pela imersão em água sob agitação moderada. Isto permite que as moléculas de água penetrem nas galerias da argila e enfraqueçam as interações entre as placas. A argila inchada em água (pH>7) é então misturada com o látex diluído (13%) e posteriormente é bombeado a uma determinada pressão através de um reator (Figura 8), que permite a geração de um fluxo elongacional ou turbulento. As condições hidrodinâmicas são ajustadas de acordo com a pressão aplicada. Num ponto selecionado no final do reator de fluxo, um coagulante (etanol ou uma solução etanol/MgCl₂ 0,1%) é injetado dentro do sistema. A mistura borracha/argila coagulada é coletada, cuidadosamente lavada, filtrada e seca a 50°C por aproximadamente 40 horas. Um diagrama esquemático do processo experimental desta técnica é mostrado na Figura 9.

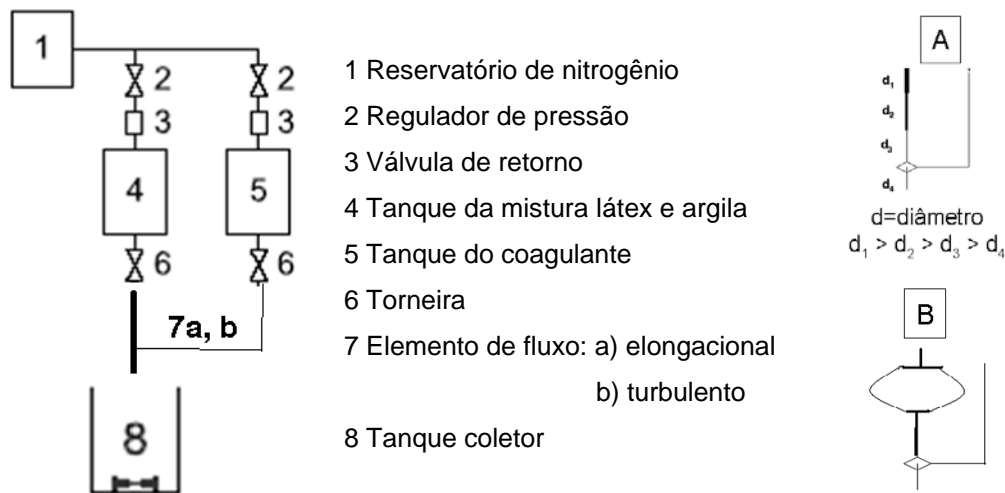


Figura 8. Esquema do reator para coagulação dinâmica contínua de látex e argila

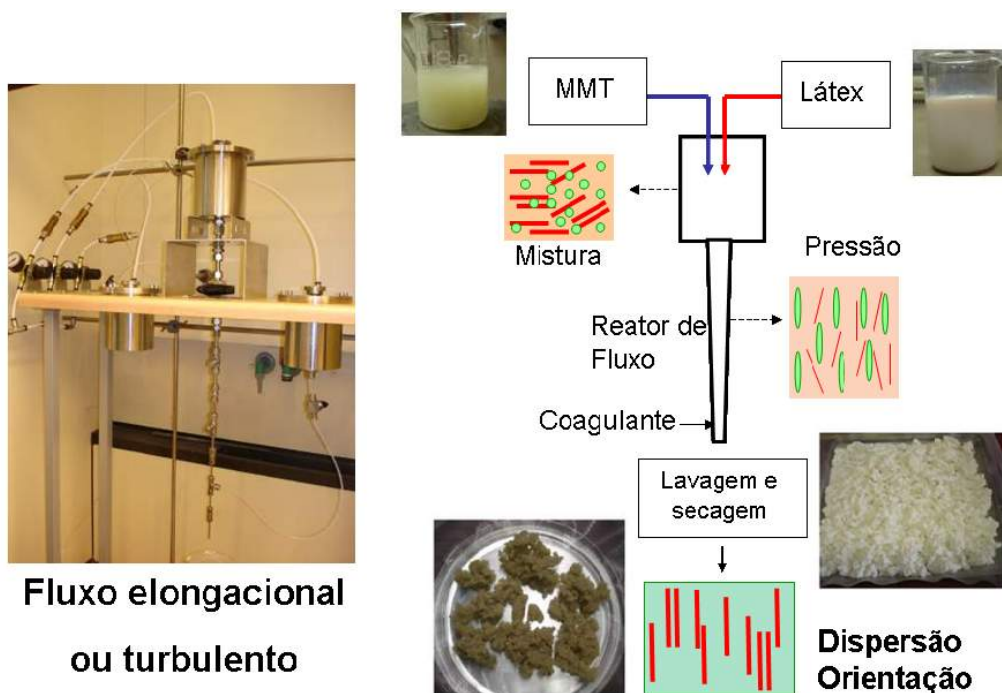


Figura 9. Diagrama esquemático do processo experimental para a técnica CDLC

A preparação das amostras por coagulação estática do látex, SLC, usa o mesmo estágio preliminar para preparação da mistura látex-argila citada anteriormente, mas a coagulação da mistura ocorre por agitação⁹⁵ e não pelo uso de um fluxo. Para coagulação, o mesmo coagulante e método de lavagem descrito para CDLC é empregado.

O teor de argila (2 a 15 phr – correspondente a fração volumétrica de 0,0036 a 0,046) nos nanocompósitos obtidos por CDLC e SLC foi ajustado pela variação da concentração de látex e argila na mistura. O teor real de argila dos nanocompósitos foi determinado por análise termogravimétrica.

Algumas amostras foram preparadas por mistura via solução. Argila organicamente modificada (OMMT) foi inchada em tolueno em um teor de aproximadamente 5% em massa e misturada com uma solução de borracha em tolueno (6-10%). As suspensões foram agitadas por 7 horas, evaporando-se o solvente a 80°C.

Para efeito de comparação, amostras com quantidades similares de MMT e OMMT foram preparadas em misturador aberto (Berstorff RR) operando em uma velocidade de 16/20 rpm durante cerca de 10 minutos, sob temperatura mais baixa possível. Amostras complementares foram preparadas usando NBR sólida e sílica precipitada e NBR sólida com negro-de-fumo (15, 30, 45 e 60 phr) num misturador aberto nas mesmas condições acima citadas.

Para todas as misturas o sistema de vulcanização (Tabela II) foi incorporado através do misturador aberto a temperaturas moderadas. Após, as amostras foram deixadas em descanso por um mínimo de 12 horas. A seguir, as misturas foram vulcanizadas em uma prensa elétrica (J. Wickert und Söhne) a 160°C e 100 bar de pressão no tempo correspondente ao tempo ótimo de cura (t_{90}), determinado pela vulcimetria.

Tabela II. Sistema de vulcanização para nanocompósitos borracha/argila

Ativador/accelerador	Quantidade (phr)	
	SBR, NR	NBR, XNBR
Óxido de zinco	1,0	-
Enxofre	1,5	1,5
CBS	1,5	1,5

A nomenclatura usada para as amostras identifica o tipo de carga: MMT para montmorilonita, OMMT para argila organicamente modificada, Si para sílica e CB para negro-de-fumo. O teor de carga é indicado pelo número na frente da abreviatura da carga. O procedimento usado na preparação é indicado ao final entre parênteses: (m) para misturador aberto; (s) para SLC; (cd) para CDLC e (sol) para método via solução. Assim, por exemplo, NBR/5MMT (cd) indica um nanocompósito preparado por CDLC e contendo 5 phr de MMT.

4.3.1 Nanocompósitos borracha epoxidada/argila

A obtenção dos nanocompósitos a partir de borrachas epoxidadas envolveu diferentes etapas, uma vez que nosso grupo de pesquisa tem como tradição o estudo da epoxidação em polímeros, tornou-se interessante neste trabalho, além de obter os nanocompósitos epoxidados, conhecer, também, o comportamento da borracha utilizada frente a reação de epoxidação. Para isso, esta parte do trabalho envolveu etapas que consistiam em variar as condições reacionais de epoxidação e caracterizar os produtos obtidos, bem como obter os nanocompósitos a partir das borrachas epoxidadas.

4.3.1.1 Metodologia de epoxidação

O polímero foi diluído em ciclohexano. A concentração inicial da solução foi variada. Após homogeneização do sistema, contendo ou não surfactante, e na temperatura da reação, adicionou-se o ácido fórmico e lentamente a quantidade necessária de peróxido de hidrogênio. Alíquotas foram retiradas do meio reacional, neutralizadas com uma solução a 5% de Na_2CO_3 e lavadas para a remoção do peróxido de hidrogênio residual. A borracha polibutadieno (BR 55) foi coagulada em etanol e seca sob vácuo.

As condições reacionais foram variadas em função da concentração da solução inicial, da proporção molar dos reagentes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}=\text{C}/\text{HCOOH}$, da temperatura da solução e do uso ou não de surfactante. A tabela com o quadro resumo das condições reacionais variadas é apresentada no anexo I.

4.3.1.2 Caracterização das borrachas epoxidadas

As amostras epoxidadas foram caracterizadas através de diferentes técnicas. Para determinação do percentual de epoxidação, as alíquotas retiradas do sistema foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN modelo VXR 200 MHz – Varian). Como solvente foi usado CDCl_3 e TMS para referência.

Para a determinação do grau de epoxidação foram considerados os valores das áreas unitárias dos hidrogênios ligados ao anel epóxi e dos hidrogênios referentes às ligações duplas do polibutadieno¹²⁴⁻¹²⁷ e o valor do grau de epoxidação foi calculado através da equação 30.

$$\% \text{ Epoxidação} = \left(\frac{A_{H \text{ unitária } 2,5-3,0 \text{ ppm}}}{A_{H \text{ unitária } 2,5-3,0 \text{ ppm}} + A_{H \text{ unitária } 5,0 \text{ ppm}} + A_{H \text{ unitária } 5,5 \text{ ppm}}} \right) \times 100 \quad \text{eq. 30}$$

Onde $A_{H \text{ unitária } 2,5-3,0 \text{ ppm}}$ é a área unitária relativa ao sinal dos hidrogênios referentes ao anel epóxi; $A_{H \text{ unitária } 5,0 \text{ ppm}}$ é a área unitária relativa ao sinal dos hidrogênios referentes as unidades 1,2 do polibutadieno e $A_{H \text{ unitária } 5,5 \text{ ppm}}$ é a área unitária relativa ao sinal dos hidrogênios referentes as unidades 1,4 do polibutadieno.

A transição vítrea (T_g) foi determinada por Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC modelo 2920 - TA Instruments). As medidas foram realizadas a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min de -150°C a 100°C sob fluxo de gás nitrogênio.

4.3.1.3 Preparação dos nanocompósitos borrachas epoxidadas/argila

A fim de investigar a influência da epoxidação em nanocompósitos, amostras com borracha polibutadieno (BR 55) não-epoxidada e epoxidada nos graus 14 e 19% foram preparados com argila modificada organicamente através do método da mistura em solução.

O procedimento para obtenção dos nanocompósitos foi similar ao usado para nanocompósitos por método via solução descrito anteriormente.

O sistema de vulcanização (óxido de zinco - 3,0 phr; estearina -2,0 phr; CBS - 0,9 phr e enxofre - 1,5 phr) foi incorporado a mistura por meio de um cilindro de dois rolos. A quantidade de argila organicamente modificada usada foi 7 e 15 phr.

Os corpos de prova para realização de ensaios físicos foram preparados de maneira análoga aos nanocompósitos obtidos a partir de látices.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS BORRACHA/ARGILA

O composto borracha/argila foi avaliado quanto à sua viscosidade Mooney, propriedades térmicas, comportamento viscoelástico e “Bound Rubber”. Após isto, incorporou-se o sistema de cura, em misturador aberto, realizou-se a curva reométrica para a definição do tempo ótimo de vulcanização e as amostras foram vulcanizadas em prensa. As demais caracterizações como morfologia (MET e DRX), propriedades mecânico-dinâmicas, resistência à tração, inchamento, tempo de relaxação, resistência a permeabilidade, dureza e densidade foram realizadas na amostra vulcanizada.

Para uma melhor compreensão e facilidade de leitura segue um esquema da sistemática de trabalho aplicada (Figura 10), incluindo os sistemas investigados cujos resultados serão apresentados e discutidos na próxima seção.

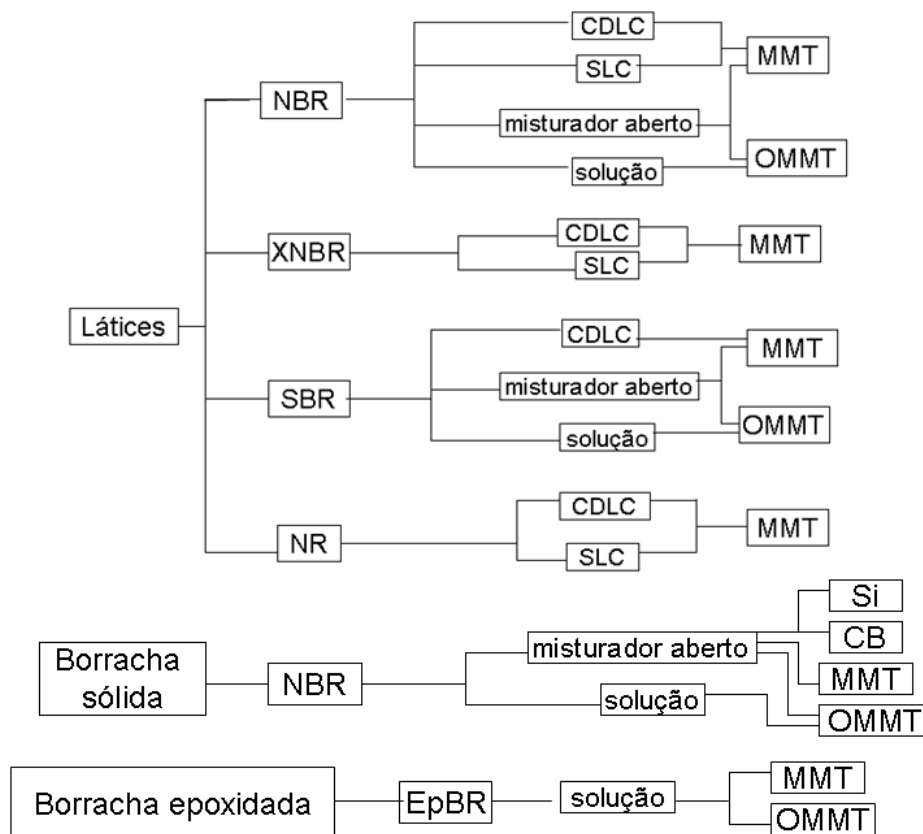


Figura 10. Esquema da sistemática dos experimentos

4.4.1 Morfologia

A morfologia dos nanocompósitos foi investigada a partir de microscopia de transmissão eletrônica (MET) em seções ultrafinas, preparadas por ultramicrotomo Leica com uma faca de diamante a diferentes temperaturas, dependendo do tipo de borracha. As micrografias foram obtidas em um microscópio Zeiss 120 pelo uso de espectroscopia eletrônica de imagem (ESI) com uma voltagem de aceleração de 120kV.

A fim de investigar a influência dos diferentes processos de obtenção no espaçamento entre as placas de argila nos nanocompósitos, difratometria de raio-X foi realizada utilizando um difractômetro com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A varredura com ângulo 2θ em um intervalo de scans entre 1 e 30° foi usada. A determinação do espaçamento entre as placas foi calculada a partir da equação 12 descrita na seção 3.3.3.1.1.

4.4.2 Propriedades térmicas

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por calorimetria exploratória diferencial (DSC modelo 2920 - TA Instruments) sob atmosfera de nitrogênio e uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Análises termogravimétricas (TGA modelo Hi-Res 2950 - TA Instruments) foram realizadas para determinar o teor real de argila nos nanocompósitos e a influência da mesma na estabilidade térmica. As amostras foram aquecidas até 550°C a uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

Acima de 550°C utilizou-se atmosfera de oxigênio a fim de obter a combustão completa dos materiais orgânicos. As temperaturas inicial de decomposição e decomposição máxima foram determinadas. A quantidade total de carga foi calculada a partir do resíduo a 900°C.

A Figura 11 mostra curvas típicas obtidas a partir de análises DSC e TGA, nas quais são indicadas as informações obtidas de cada análise.

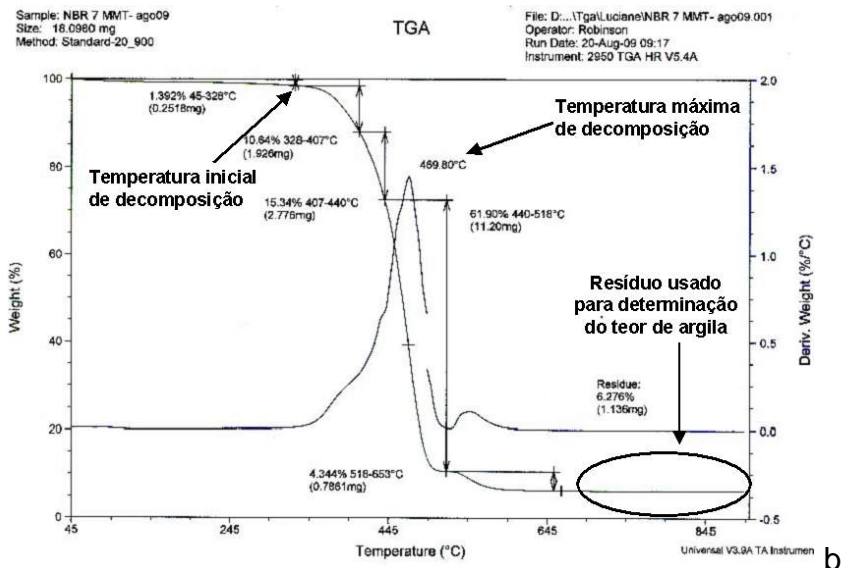
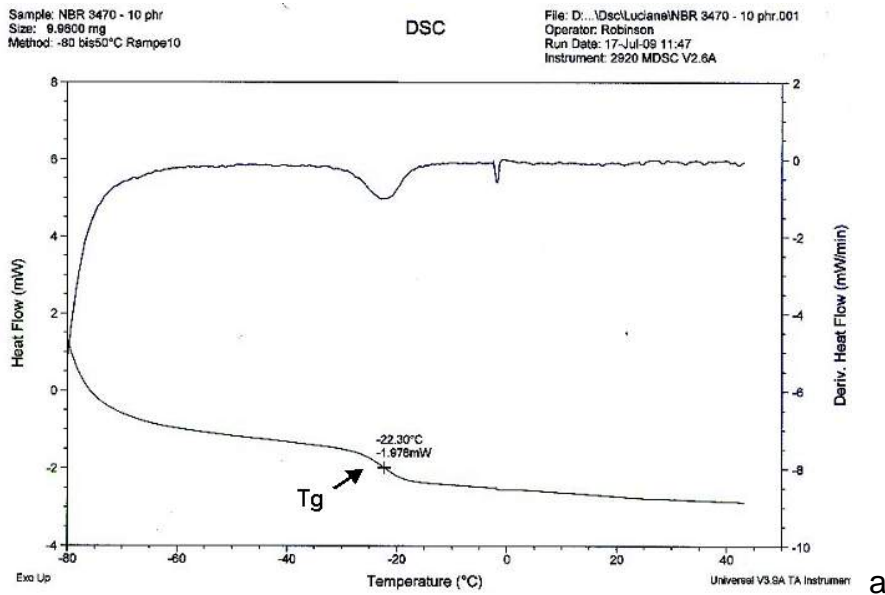


Figura 11. Curvas típicas para análises (a) DSC e (b) TGA

4.4.3 Propriedades viscoelásticas

A viscosidade Mooney foi determinada, segundo a norma DIN 53523, pelo torque de resistência ao cisalhamento com uso do rotor grande a 100°C em um viscosímetro Mooney modelo 2000E (Monsanto).

O módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') para os nanocompósitos não-vulcanizados foram determinados no analisador de processamento de borrachas (RPA modelo 2000 – Monsanto), a 80°C para um intervalo de amplitude de deformação de 0,2 a 400%.

4.4.4 Características de cura

Para determinar as características de vulcanização, as medidas foram realizadas em um reômetro modelo MDR 2000E (Monsanto) a 160°C e de acordo com a norma DIN 53529. Os parâmetros de cura, tais como, tempo de segurança (t_{2s}), tempo ótimo de cura (t_{90}) e constante de velocidade (k) são calculados a partir dos valores de torque determinados a partir da curva reométrica apresentados na Figura 12.

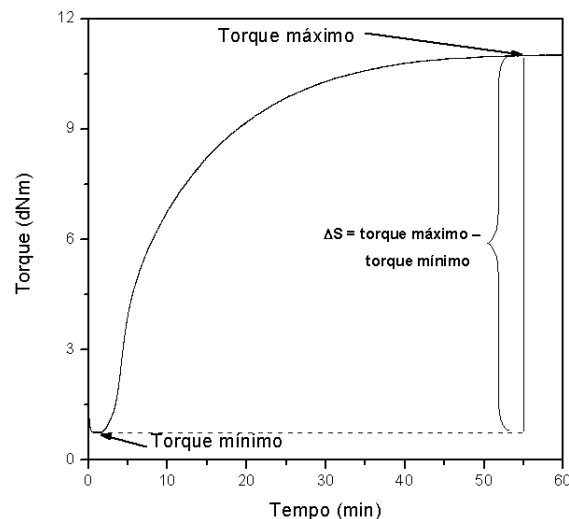


Figura 12. Curva reométrica típica

4.4.5 Propriedades mecânico-dinâmicas

As medidas mecânico-dinâmicas foram realizadas em um reômetro RDA II (Rheometrics) com corpos de prova de espessura 2 mm para amostras vulcanizadas no modo torsão. Os módulos foram determinados em um intervalo de temperatura de - 60°C a 60°C para nanocompósitos de NBR, - 80°C a 60°C para nanocompósitos de SBR, - 90°C a 60°C para nanocompósitos de NR e - 120°C a 45°C para nanocompósitos de BR, todos a uma frequência de 1 Hz e uma amplitude de deformação de 0,5%.

Além disso, os módulos em função da amplitude de deformação foram determinados usando um analisador MTS 861.5 (MTS System Corporation) com amostras “duplo-sanduíche” a uma frequência de 1 Hz e temperatura de 26°C sob um intervalo de amplitude de deformação de 0,1 a 250%.

4.4.6 Resistência à tração

Medidas de tensão-deformação foram realizadas em uma máquina de ensaios mecânicos Zwick/Roell modelo Z010 a uma velocidade de 200 mm/min e 23°C, de acordo com a norma DIN 53504. A mediana de 5 medidas é reportada como resultado.

4.4.7 Interação polímero-carga

Para determinar a interação polímero-carga, três diferentes métodos foram utilizados: determinação do teor de borracha ligada, "Bound Rubber", inchamento até o equilíbrio e ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN de relaxação).

A determinação do teor de "bound rubber" foi feita após 6 dias de extração das misturas não-vulcanizadas utilizando-se 2-butanona para as borrachas NBR e XNBR e ciclohexano para as borrachas SBR e NR. A cada 2 dias foi efetuada a troca do solvente. A fase não extraída foi seca e submetida a análise gravimétrica para a determinação da fração de borracha adsorvida.

Para as medidas de inchamento (Q) realizadas com amostras vulcanizadas utilizou-se, igualmente, 2-butanona e ciclohexano como solvente, seguindo-se a norma ASTM D 471. Amostras pesadas foram imersas nos respectivos solventes e, nas primeiras 2 horas, a evolução do teor de solvente absorvido foi controlado, por pesagem das amostras a cada 5 minutos. Estes dados são importantes para a determinação do coeficiente de difusão das amostras. Para a determinação do grau de inchamento no equilíbrio, as amostras permaneceram no solvente, a 28°C, até atingirem peso constante. Para a obtenção do grau de inchamento foram realizadas medidas de 5 corpos de prova para cada amostra. O grau de inchamento (Q) é calculado pela equação

$$Q = \frac{(m_1) - (m_2)}{m_2} \cdot 100 \quad \text{eq. 31,}$$

onde: m_1 = peso da amostra inchada;

m_2 = peso da amostra antes do inchamento.

Os tempos de relaxação foram determinados a partir de medidas de ressonância magnética nuclear em corpo sólido através do equipamento IIC modelo

XLDS-15. Amostras medindo 8 mm de comprimento, 5 mm de largura e 3 mm de espessura. A temperatura utilizada depende das amostras, variando de 50 a 100°C. Os dados foram analisados a partir de um software (Igor) criado especialmente para o equipamento utilizado.

4.4.8 Permeabilidade

Uma célula para permeação acoplada a um cromatógrafo gasoso é usada para determinar a permeabilidade dos elastômeros. A representação esquemática encontra-se na Figura 13. A célula para permeação e todas as conexões tubulares são de aço inox e encontram-se dentro de uma câmara termostatizada.

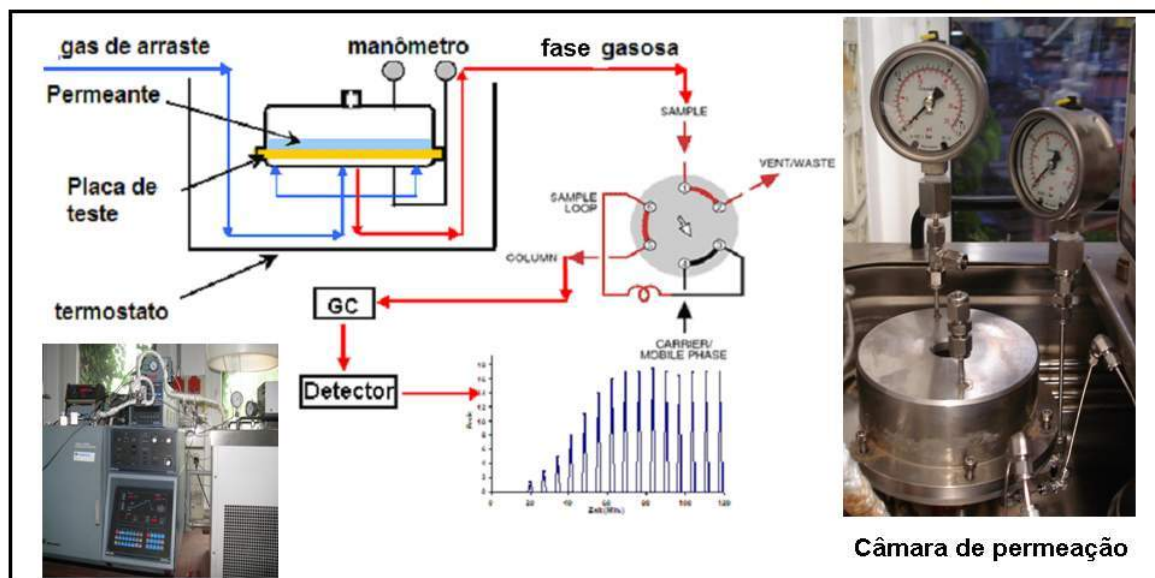


Figura 13. Diagrama do aparelho de permeação

Para realizar o experimento, uma placa de borracha vulcanizada (amostra) de 1 mm de espessura é colocada dentro da célula de permeação e, o permeante (tert-butil-benzeno) é injetado dentro da célula sob a parte superior da placa da borracha. O gás permeado para o lado oposto da placa é transportado para o detector. Um programa de computador controla uma válvula que permite a injeção da amostra no cromatógrafo a cada 10 ou 20 minutos. As conexões tubulares são aquecidas a 60°C e são mantidas nesta temperatura durante todo o tempo da medida para evitar a condensação da amostra nas paredes tubulares.

4.4.9 Dureza

A dureza, medida de resistência oposta à penetração de uma superfície, foi realizada, segundo norma DIN 53505, em um durômetro de bancada Franke. Os corpos de prova foram preparados pelo empilhamento de 3 placas quadradas 20 mm x 20 mm e 2 mm de espessura cada. A leitura da dureza, em escala shore A, foi feita 3 segundos após o aparelho ser comprimido contra a amostra. O valor é uma média de no mínimo 3 medidas.

4.4.10 Densidade

A medida de densidade foi determinada usando balança específica para análise de densidade modelo AE160 (Mettler) e as medidas foram realizadas segundo norma DIN 53479. Os valores são resultado de no mínimo 3 determinações experimentais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como já mencionado, anteriormente, o objetivo do presente trabalho foi a obtenção de nanocompósitos a partir de látices de borrachas comerciais e montmorilonita natural como carga através de processo inédito de mistura, recentemente desenvolvido e patenteado pelo Deutches Institut für Kautschuktechnologie, DIK¹²³, aqui denominado de coagulação dinâmica contínua de látex (CDLC). Como já descrito no item 4.3, para este processo, a MMT natural foi inchada em água por, no mínimo 12 horas, a temperatura ambiente. Este pré-tratamento permite a intercalação das moléculas de água nas galerias de MMT desestabilizando, desta forma, os tactóides. O processo de coagulação da mistura foi realizado no reator, descrito no item 4.3, sob pressão em fluxo dinâmico, o qual permite um maior cisalhamento em relação a coagulação estática e, no caso do fluxo turbulento, a turbulência deve favorecer ainda mais a desestabilização dos tactóides. O tempo de permanência da mistura, sob fluxo contínuo depende dos parâmetros do reator, tais como o caminho percorrido pela mistura (comprimento do tubo), pressão aplicada durante o processo e composição do coagulante. Estas condições foram variadas com a finalidade de estabelecer-se os melhores parâmetros para atingir-se um alto grau de intercalação e esfoliação da argila no látex.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para dois látices de NBR, NBR(L1) e NBR(L2), de mesma composição, porém de fornecedores diferentes, um látex de XNBR (NBR carboxilada), três látices de SBR diferenciando-se pelo seu teor de estireno (23, 33 e 40%) e um látex de NR. Paralelamente, para fins de comparação prepararam-se nanocompósitos a partir de borrachas sólidas pelos métodos tradicionais, mistura mecânica e em solução, e suas propriedades foram comparadas com as dos nanocompósitos preparados por coagulação dinâmica.

5.1 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO NA PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS VIA CDLC

5.1.1 Nanocompósitos NBR(L1)/MMT

O processo de coagulação dinâmica contínua de látex (CDLC) permite o ajuste de diferentes parâmetros, tais como: comprimento da zona de coagulação, pressão aplicada sobre o sistema, tipo de fluxo e coagulante. Visando avaliar a influência dos parâmetros de processo sobre o grau de intercalação e esfoliação da argila através do seu efeito sobre as propriedades finais dos nanocompósitos, nanocompósitos NBR(L1)/MMT(cd) foram produzidos e caracterizados.

A influência do comprimento da zona de coagulação, a partir de agora, denominado, simplesmente de comprimento do reator, foi avaliada para um teor de argila de 10 phr e uma pressão igual a 5 bar, enquanto a influência da pressão foi avaliada para um comprimento de reator de 15 cm. Como descrito no item 3.2.2, uma das formas de se avaliar o grau de dispersão de uma carga em um composto elastomérico não vulcanizado é pela grandeza e comportamento do módulo de armazenamento (G') em função da amplitude da deformação. As Figuras 14a e 14b apresentam G' em função do comprimento do reator e da pressão aplicada. Observa-se que tanto o comprimento do reator, quanto a pressão influenciam o G' . Avaliando o valor do G' a pequenas deformações (0,56%), observa-se um aumento de 1340 para 1460 kPa quando o comprimento do reator passa de 10 a 15 cm de comprimento.

Um aumento no valor do módulo é atribuído a uma melhor dispersão da carga e formação de uma possível rede de carga. Contudo o aumento da pressão para 7 bar mostrou valores de G' mais baixos nas pequenas amplitudes de deformação (< 1%). O valor de G' a 0,56% de deformação e a 5 bar foi 1460 kPa enquanto para amostras preparadas a 7 bar foi de 1380 kPa, para o comprimento do reator de 15 cm.

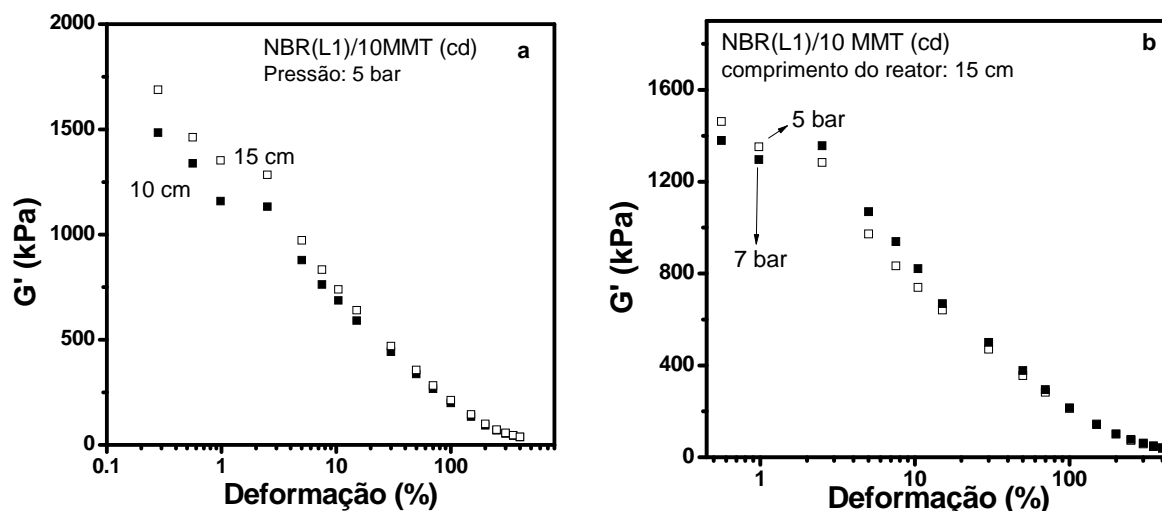


Figura 14. Módulo de armazenamento (G') como função da amplitude de deformação para nanocompósitos não-vulcanizados NBR(L1)/10MMT (cd) quando (a) comprimento de reator e (b) pressão são variados

As curvas tensão-deformação para estes mesmos nanocompósitos, porém vulcanizados, são apresentadas nas Figuras 15a e 15b. Um pequeno aumento no valor da tensão de ruptura (de 18 para 19 MPa) e alongamento na ruptura (de 600 para 620%) são observados quando o comprimento do reator foi aumentado. Contudo, quando a pressão é aumentada, apenas um aumento na tensão acima de 200 até 500% de deformação pode ser observado. A tensão a 200 % (também chamada de módulo a 200% na linguagem tecnológica) aumentou de 4,1 a 4,7 MPa.

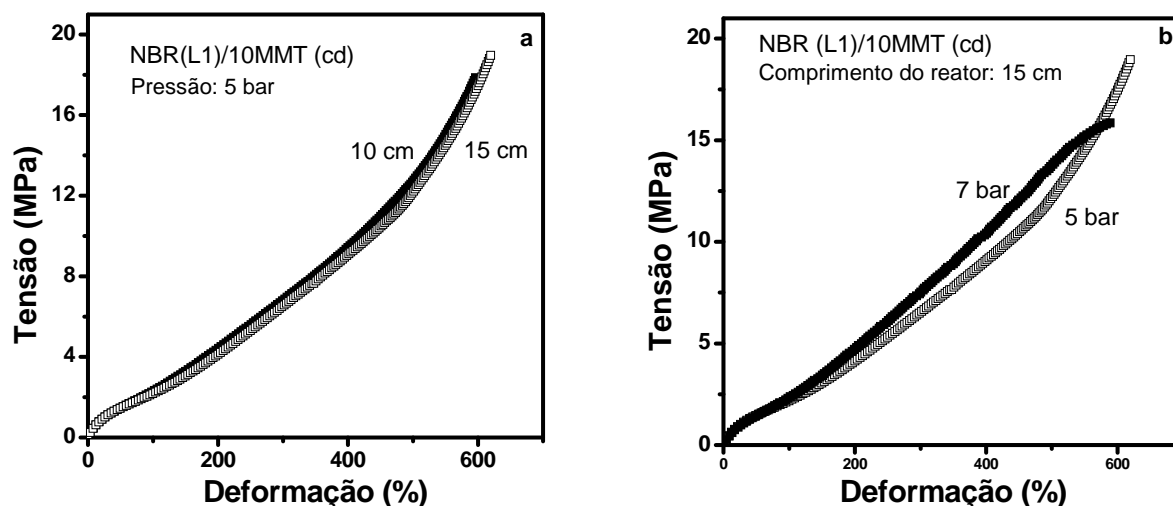


Figura 15. Curvas tensão-deformação para nanocompósitos NBR(L1)/10MMT (cd) quando (a) comprimento do reator e (b) pressão são variados.

A partir destes resultados, as demais amostras de NBR(L1)/MMT (cd), foram produzidas com pressão de 5 bar e comprimento do reator de 15 cm.

5.1.2 Nanocompósitos NBR(L2)/MMT

Considerando que o novo látex NBR (NBR (L2)) apresentava um teor de sólidos mais alto, novas condições de processo foram estabelecidas. Com base nos resultados anteriores e visando uma otimização do processo, pois partiu-se da hipótese de que um fluxo turbulento poderia ser mais efetivo na dispersão, intercalação e esfoliação da argila no látex, nova série de nanocompósitos foi preparada e caracterizada.

Na Figura 16, difratogramas de raio-X para nanocompósitos com 10 phr MMT, comprimento de reator de 25 cm, pressão de 5 bar em fluxo elongacional e turbulento são apresentados. Observa-se que o espaçamento entre as placas para os diferentes fluxos (cerca de 1,4 nm) aumenta em relação ao da MMT (1,25 nm), indicando que independente do fluxo, o processo permite a incorporação da MMT no látex via coagulação sem re-aglomeração das placas de argila. Observa-se, ainda, que a intensidade para a amostra produzida em fluxo turbulento é um pouco maior que a do fluxo elongacional, resultado que pode ser interpretado por uma densidade mais alta de tactóides dispersos nessa amostra. Os resultados para o módulo de armazenamento e comportamento tensão-deformação são apresentados nas Figuras 17a e 17b. O módulo de armazenamento para amostra de fluxo elongacional é mais alto do que aquele para fluxo turbulento (de 1380 para 2080 a 0,56% de deformação), indicando um maior reforço alcançado. Na Figura 17b observa-se que embora o fluxo turbulento tenha gerado valores de módulo a 100 e 200% de deformação mais altos, os valores de tensão e alongamento na ruptura foram mais baixos.

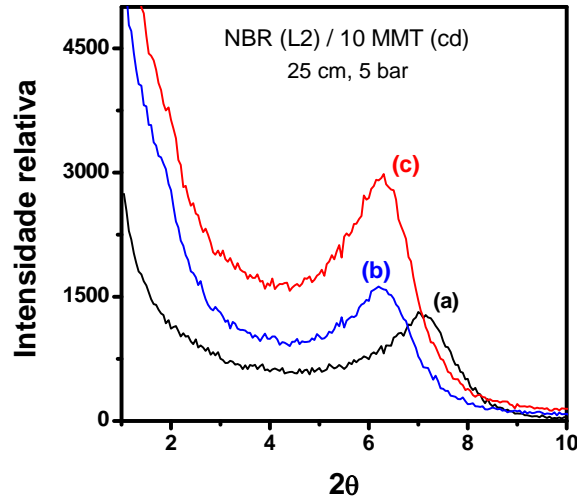


Figura 16. Difratoigramas de raio-X de: (a) MMT; MMT dispersa no látex (b) fluxo elongacional e (c) fluxo turbulento

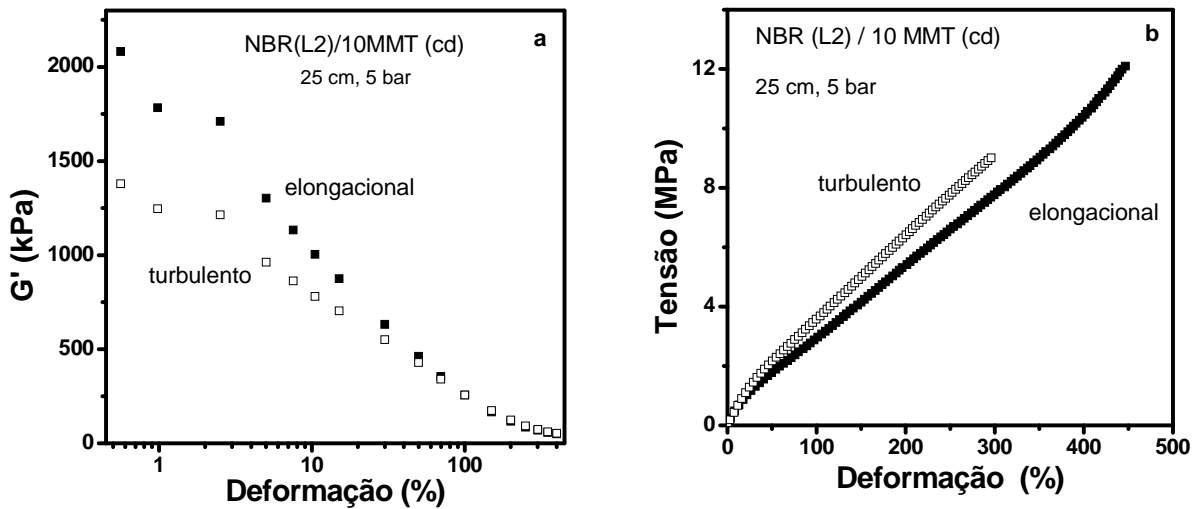


Figura 17. (a) Módulo de armazenamento vs. amplitude de deformação para NBR(L2)/10MMT (cd) não-vulcanizada preparada em fluxo elongacional e turbulento e (b) curvas tensão-deformação para as mesmas composições vulcanizadas

A fim de certificar que os parâmetros estabelecidos para o fluxo turbulento eram ou não adequados, pois foram estabelecidos com base no fluxo elongacional, testes foram realizados variando-se o comprimento do reator e a pressão aplicada sobre o sistema. As Figuras 18a e 18b apresentam a variação do módulo de armazenamento com a deformação em função do comprimento de reator e pressão aplicada. Observa-se que, com o aumento do comprimento do reator de 10 para 15 cm, o valor de G' aumentou de 1490 para 1920 kPa; contudo, quando o

comprimento é alterado para 25 cm ocorre uma redução a valores similares aos encontrados para 10 cm. No entanto, quando a pressão foi aumentada de 3 para 5 bar, ocorreu uma redução nos valores de G' de 1950 a 1380 kPa.

Em relação ao comportamento tensão-deformação (Fig. 19a e 19b) observa-se que o aumento do comprimento do reator resultou em um aumento nos valores de tensão, no entanto, houve uma diminuição na elongação para o comprimento de 25 cm, o que conseqüentemente, provocou uma diminuição na tensão de ruptura. Até 250% de deformação os valores de tensão aumentaram com o comprimento do reator. A influência da pressão aplicada sobre o fluxo turbulento, apresentou outro comportamento, já anteriormente, discutido. Os resultados indicam que o aumento da pressão resultou em um aumento nos valores de módulo a 200%, contudo uma redução na tensão e no alongamento na ruptura.

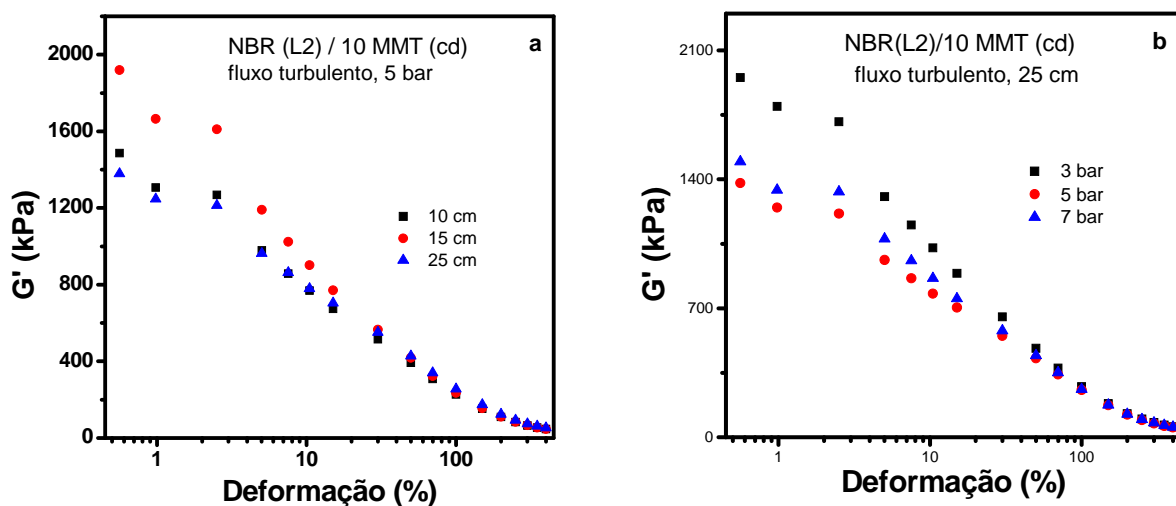


Figura 18. G' vs. amplitude de deformação para NBR(L2)/MMT(cd) não-vulcanizada em função (a) do comprimento do reator e (b) da pressão aplicada

A partir dos resultados estabeleceram-se como condições de preparação para as amostras de NBR(L2) o fluxo elongacional, 25 cm de comprimento de reator e 5 bar de pressão.

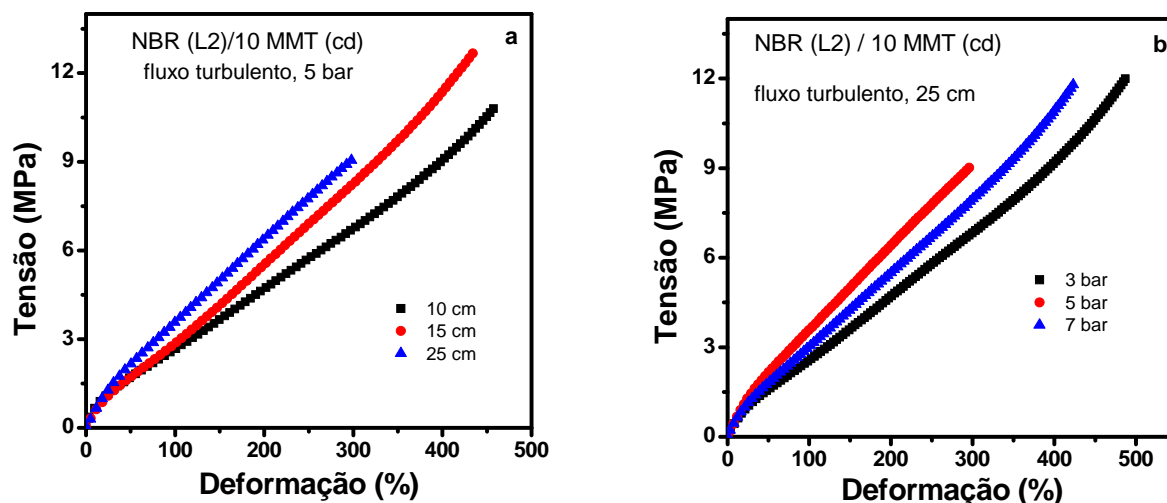


Figura 19. Curvas tensão-deformação para nanocompósitos NBR(L2)/MMT (cd) a diferentes: (a) comprimentos de reator e (b) pressões aplicadas

5.1.3 Nanocompósitos XNBR/MMT

Apesar do tipo de fluxo não ter apresentado influência significativa na preparação dos nanocompósitos NBR(L2)/MMT (cd), o mesmo foi investigado para o látex de XNBR, uma vez que cada material tem características específicas. Nas Figuras 20a e 20b encontram-se, respectivamente, os resultados do módulo de armazenamento e resistência à deformação, para as amostras preparadas com XNBR e 10 phr de MMT obtidos pelo processo CDLC para um comprimento de reator de 10 cm e pressão de 5 bar aplicada ao sistema, variando-se o tipo de fluxo. O tipo de fluxo não influenciou praticamente nos valores de módulo de armazenamento dos compostos não-vulcanizados, entretanto o fluxo turbulento provocou um notável aumento nos valores de módulo a 100 e 200% de deformação e tensão de ruptura nos nanocompósitos vulcanizados.

Mantendo o fluxo turbulento e variando a pressão aplicada em 5 e 7 bar, foram preparados nanocompósitos com diferentes comprimentos de reator (Fig. 21a e 21b).

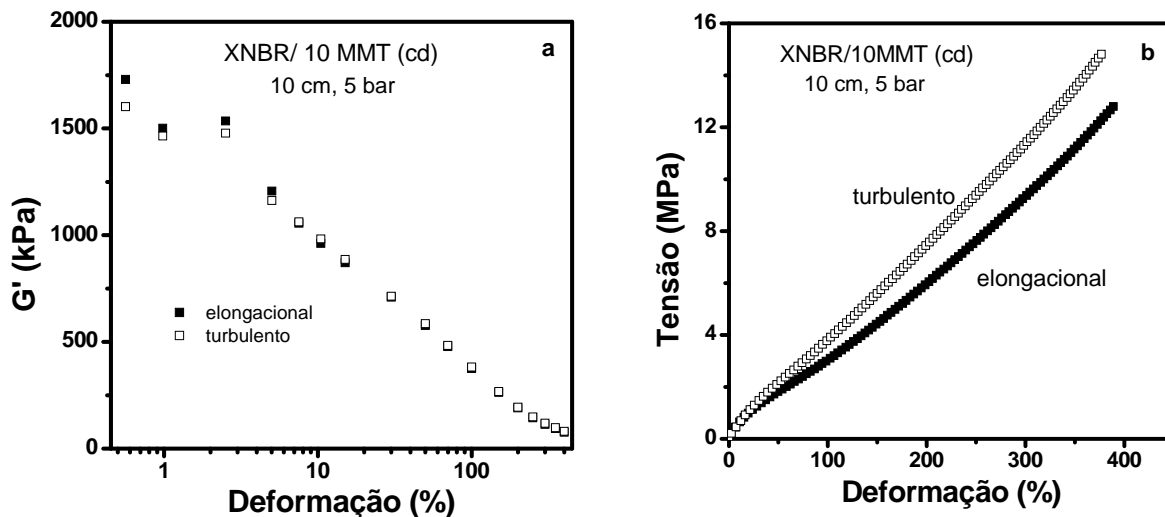


Figura 20. (a) Módulo de armazenamento vs. amplitude de deformação para XNBR/10MMT(cd) não-vulcanizada preparada com diferentes tipos de fluxo e (b) curvas tensão-deformação para as mesmas amostras vulcanizadas

Independente da pressão aplicada ao sistema, os valores mais altos para o G' foram encontrados para o comprimento de 10 cm. O mesmo fenômeno pode ser observado nas medidas de resistência à tração: maiores valores de módulo foram encontrados para os menores comprimentos, independente do experimento. Contudo, maiores valores de alongamento são encontrados quando menor pressão (5 bar) é aplicada a este sistema.

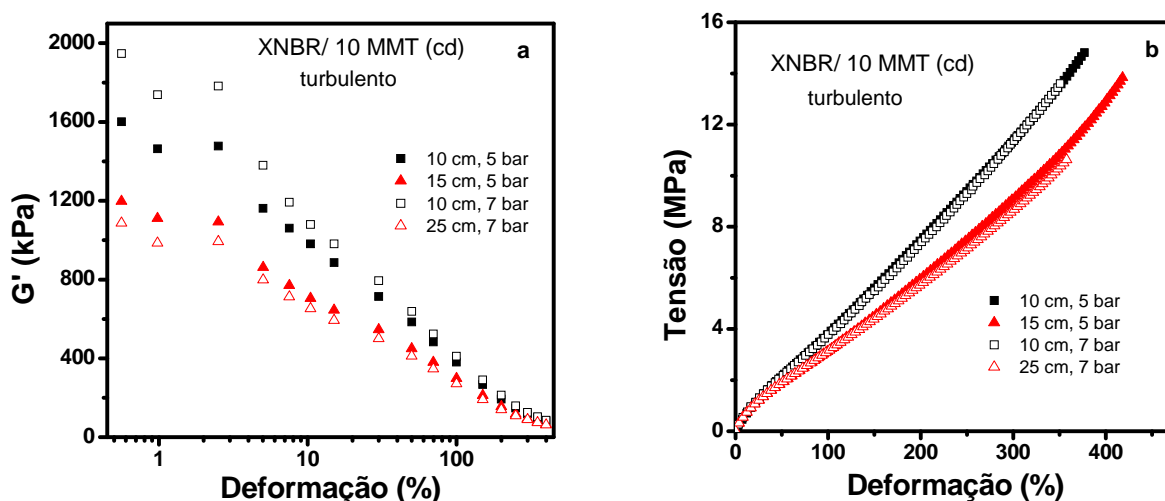


Figura 21. (a) Módulo de armazenamento vs. amplitude de deformação para nanocompósitos XNBR/10MMT (cd) não-vulcanizados e (b) curvas tensão-deformação para os mesmos nanocompósitos vulcanizados em diferentes condições de processo

Com o objetivo de determinar a melhor condição de pressão a ser aplicada aos sistemas preparados em fluxo turbulento e 10 cm de comprimento de reator, nanocompósitos XNBR/10 MMT a pressões de reator de 3, 5 e 7 bar foram preparados e caracterizados quanto ao módulo de armazenamento e resistência à tração. Os resultados encontram-se nas Figuras 22a e 22b. Observa-se que a pressão teve pouca influência sobre os valores de módulo de armazenamento. Entretanto no comportamento tensão-deformação pode ser observado uma melhoria significativa quando a pressão é aumentada. Contudo, o aumento de 5 para 7 bar não apresentou alteração nos módulos e prejudicou levemente o alongamento na ruptura. Assim, definiu-se para a continuidade do estudo o fluxo turbulento, o comprimento de reator de 10 cm e pressão de 5 bar.

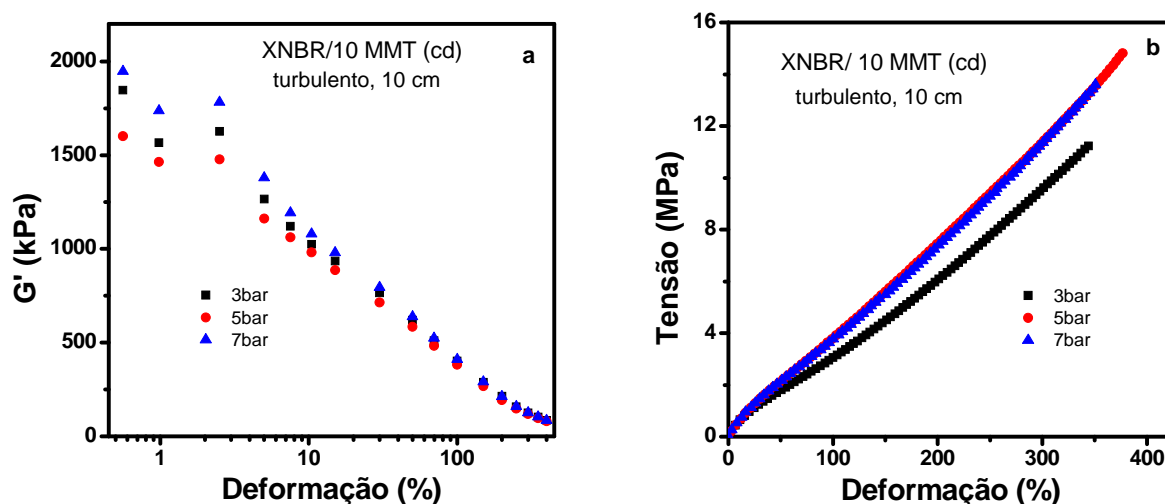


Figura 22. (a) Módulo de armazenamento vs. amplitude de deformação para XNBR/10MMT(cd) não-vulcanizada preparada com diferentes pressões e (b) curvas tensão-deformação para as mesmas amostras vulcanizadas

5.2 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS VIA CDLC

A influência da composição do látex, a sua procedência, método de síntese, aditivos (surfactantes, reguladores de cadeia, estabilizantes) e teor de sólidos sobre as propriedades finais dos nanocompósitos obtidos pelo método CDLC serão avaliados e comparados com as propriedades de nanocompósitos de mesma composição, mas processados por métodos aqui denominados de “convencionais” e

descritos na literatura. Para efeito de comparação e avaliação do método, os nanocompósitos obtidos por CDLC serão comparados com composições elastoméricas contendo cargas tradicionais como negro de fumo e sílica precipitada.

As amostras dos nanocompósitos obtidos via CDLC foram preparadas a partir das melhores condições avaliadas e descritas no item 5.1. Nesta seção serão apresentadas e discutidas as propriedades dos nanocompósitos elastoméricos preparados com borrachas polares e apolares levando-se em consideração o método de obtenção utilizado e o tipo de argila.

5.2.1 Nanocompósitos obtidos a partir de borrachas polares: NBR/MMT e XNBR/MMT

NBR e XNBR são borrachas constituídas de unidades de butadieno e acrilonitrila, que pela presença do grupo $-CN$ confere polaridade a estes polímeros. A XNBR ainda apresenta em sua composição 5 a 8% de grupamentos $-COOH$ aumentando ainda mais a polaridade desta borracha. Considerando a natureza altamente polar (ou iônica) da argila, uma certa interação entre a argila e látices de borrachas polares é bem provável e um estudo destes sistemas torna-se interessante, tanto do ponto de vista acadêmico como tecnológico.

5.2.1.1 Morfologia

O grau de dispersão da argila e a morfologia alcançada para o nanocompósito dependem da natureza do polímero e do transporte das cadeias poliméricas para dentro das galerias da argila. Para visualizar a influência da técnica de preparação sobre a morfologia dos nanocompósitos NBR/MMT, seções ultrafinas das amostras vulcanizadas foram examinadas por MET e os resultados estão apresentados nas Figuras 23a a 23c. Os nanocompósitos obtidos em misturador aberto (Figura 23a) revelam uma distribuição aleatória com predominância de grandes aglomerados de MMT mal dispersos e baixo percentual de partículas pequenas bem dispersas. O forte contraste escuro mostrado pela maioria das partículas é uma indicação de que os aglomerados de MMT são relativamente espessos. Fortes interações entre as partículas da argila dificultam a decomposição dos aglomerados e tactóides durante a mistura mecânica. A largura dos aglomerados resultantes é da ordem de 20-100

nm, enquanto o comprimento é 200-400 nm. Estes resultados indicam que as forças de cisalhamento durante o processo da mistura mecânica não foram suficientes para provocar uma boa dispersão.

Ao contrário disto, os nanocompósitos preparados por coagulação estática de látex NBR (NBR(L1)/MMT(s)) mostram um notável alto grau de dispersão, evidenciado pela maior quantidade e distribuição mais uniforme das partículas (Figura 23b). Um contraste moderado da maioria das partículas, é uma indicação de tactóides mais finos, os quais estão aleatoriamente distribuídos na amostra. Particularmente interessante é observar a esfoliação irregular dos aglomerados relativo a superfície de projeção, que para uma idêntica fração em volume de argila, deve aumentar grandemente a superfície de contato com o polímero e como consequência criar um caminho mais tortuoso para o transporte difusivo de moléculas pequenas.

Quando as amostras preparadas por CDLC são analisadas, um grau de dispersão ainda mais alto é observado, devido a maior área de esfoliação dos tactóides. Placas muito mais finas na projeção 2D podem ser observadas (Figura 23c). Esta maior esfoliação deve ser resultado das condições de fluxo no reator e do estágio de intercalação das partículas no momento da coagulação. As placas estão significativamente deslocadas uma em relação a outra, permitindo a formação de aglomerados mais largos e mais finos e favorecendo uma maior interface polímero-carga. Esta morfologia sugere uma diminuição no espaço entre partículas e orientação parcial dos placas de argila pelo fluxo. Nas micrografias isto fica particularmente evidente nas dimensões dos aglomerados, que são da ordem de 10-30 nm de largura e 150-600 nm de comprimento.

O comparativamente reduzido contraste para os objetos com um comprimento de 150-600 nm sugere a existência de placas de argila bem dispersas e parcialmente esfoliadas. Fica evidente que o processo CDLC desfaz os tactóides inchados na suspensão aquosa, ordenando-os na direção do fluxo. Pela observação da micrografia ampliada (Figura 24), é óbvio que este processo resulta em um maior número de placas finas e particularmente esfoliadas, resultando em uma grande área de contato borracha-carga, menor espaçamento entre partículas, e melhores propriedades de barreira, ou seja, um caminho mais tortuoso para o difusante.

A fim de quantificar a influência do método de preparação refletido sobre o espaçamento entre as placas da argila nos nanocompósitos NBR/MMT,

difratogramas de raio-X foram realizados (Figura 25). Comparado ao ângulo de difração da MMT pura (pico em $2\theta = 8,4^\circ$), correspondente a um espaçamento de 1,06 nm, calculado a partir da equação de Bragg (eq. 12), todos os nanocompósitos apresentam um deslocamento moderado na direção de ângulos menores, indicando um aumento no espaçamento médio entre as placas. Surpreendentemente, os diferentes métodos de preparação dos nanocompósitos não resultaram numa diferença significativa dos espaçamentos. O espaçamento obtido para as amostras preparadas em misturador aberto é cerca de 1,34 nm, enquanto nas amostras obtidas por SLC e CDLC, este valor é da ordem de 1,32 nm. O alargamento do pico indica uma larga distribuição no espaçamento entre as placas.

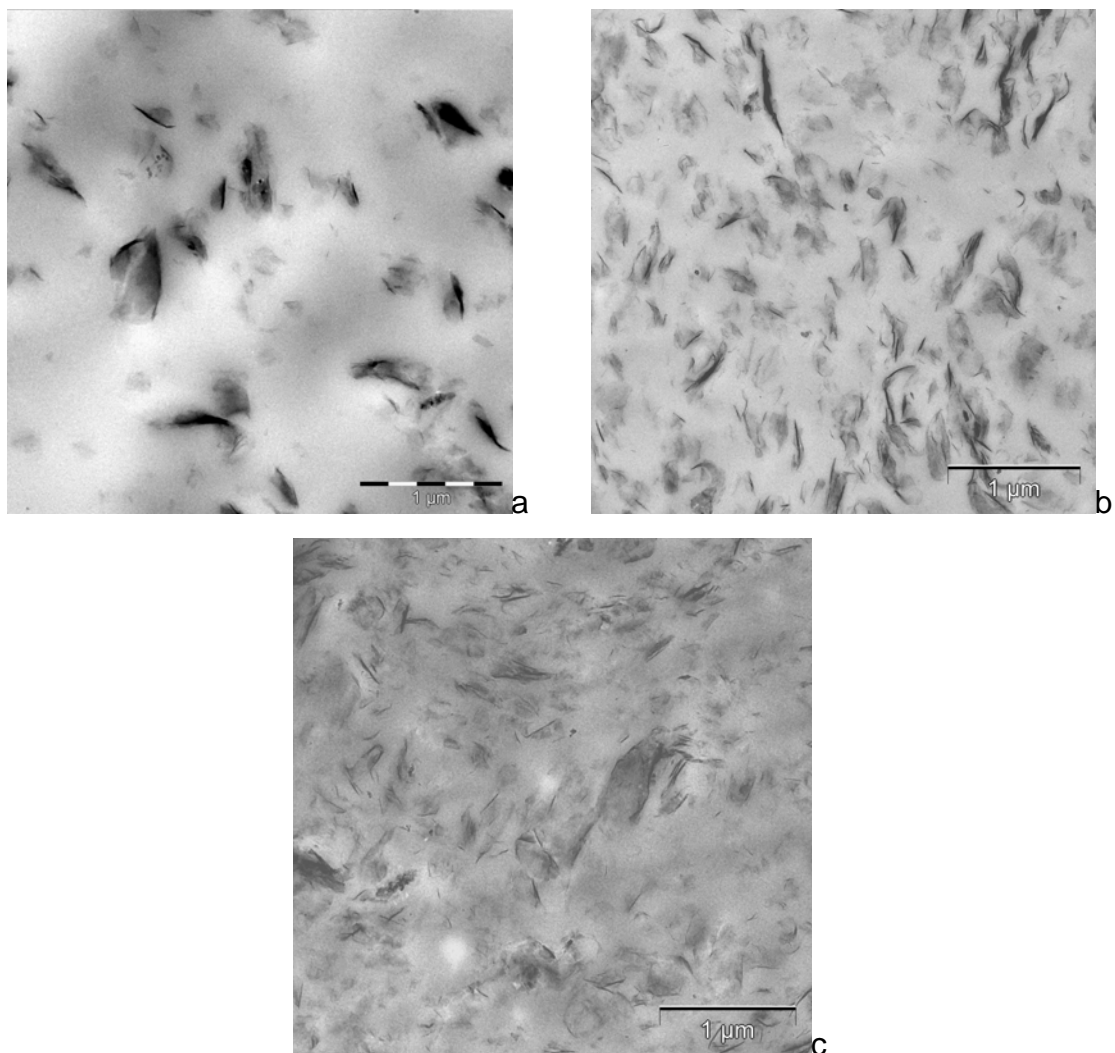


Figura 23. Micrografias dos nanocompósitos NBR/10MMT obtidos a partir de: (a) misturador aberto; (b) SLC e (c) CDLC

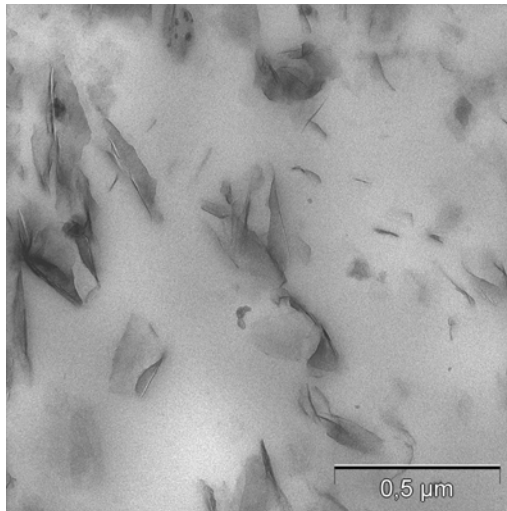


Figura 24. Micrografia ampliada da amostra NBR(L1)/10MMT obtido via CDLC

Interessante é observar que a intensidade do pico para amostra obtida no misturador aberto e por SLC é bastante baixa. A intensidade maior da amostra preparada por CDLC indica a existência de uma maior porção de tactóides desestabilizados e possivelmente melhor orientados.

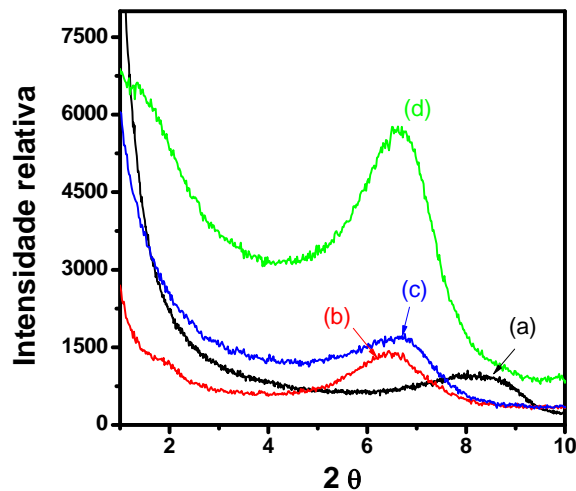


Figura 25. Difratogramas de raio-X da: (a) MMT; (b) NBR/10MMT (m); (c) NBR(L1)/10MMT (s); (d) NBR(L1)/10MMT (cd)

O efeito da natureza da carga (MMT e OMMT) e o método de incorporação destas argilas sobre a morfologia dos nanocompósitos NBR(L2)/MMT, registrado pelas imagens de MET é apresentado nas Figuras 26a a 26d. A imagem de MET do nanocompósito NBR(L2)/MMT por coagulação dinâmica (Figura 26b) mostra uma dispersão homogênea e uma tendência a orientação não observada no

nanocompósito preparado por método direto, em misturador aberto (Figura 26a). Além disso, os tactóides presentes na amostra obtida por CDLC possuem dimensões menores, espessuras de 10 a 25 nm, enquanto que na imagem dos obtidos pelo método direto, esta mesma dimensão é da ordem de 40 nm.

Incorporando-se uma argila organicamente modificada via método direto (Figura 26c) observa-se um grau de dispersão inferior e uma análise da imagem registra a presença de tactóides com espessuras superiores (de 10 a 100 nm). A melhor distribuição e menor espessura para os tactóides observada para o sistema NBR/MMT pode ser atribuída a natureza polar da argila interagindo com a borracha NBR contendo grupamentos polares em sua cadeia. O processo via solução utilizando-se a argila organicamente modificada, OMMT (Figura 26d), resultou em uma maior homogeneidade e melhor dispersão em relação ao método direto com esta mesma argila (Figura 26c). Se comparadas as imagens obtidas para nanocompósitos preparados por CDLC (Figura 26b) e via solução (Figura 26d), pode ser observado uma dispersão uniforme em ambas, bem como, uma parcial esfoliação. Isto mostra que a nova metodologia desenvolvida neste trabalho permite a obtenção de nanocompósitos com características similares àqueles descritos na literatura, porém utilizando um método de preparação livre de solventes orgânicos e aplicando a argila em seu estado original.

As imagens de MET, em maior magnificação (Figuras 27a e 27b), mostram, claramente, a esfoliação da argila, a qual provoca uma nítida redução do contraste das imagens dos nanocompósitos obtidos via CDLC.

A partir de uma análise quantitativa das dimensões dos tactóides apresentados na Figura 27a, calcularam-se os valores médios de comprimento, espessura e a razão de aspecto, comprimento/espessura, das placas de argila dispersas na amostra (Figuras 28a a 28c). O valor médio de $\cong 3$ nm para espessura mostra que uma desestabilização dos tactóides, com dimensões iniciais de 10 a 25 nm foi alcançada. Uma razão de aspecto média, considerando-se o erro experimental, de 55 pode ser determinada.

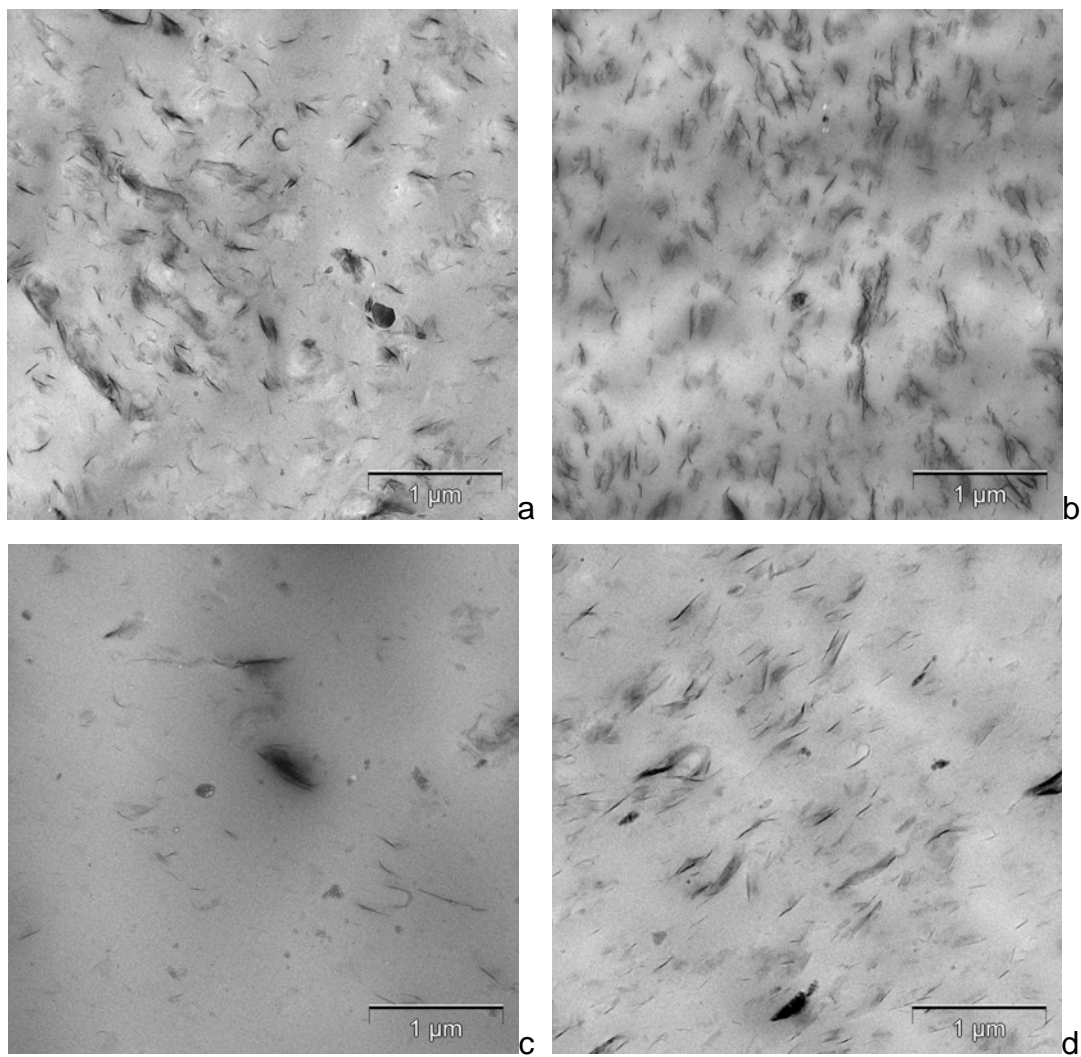


Figura 26. Micrografías MET de: (a) NBR/7MMT(m); (b) NBR(L2)/7MMT (cd); (c) NBR(L2)/7OMMT (m); (d) NBR(L2)/7OMMT (sol)

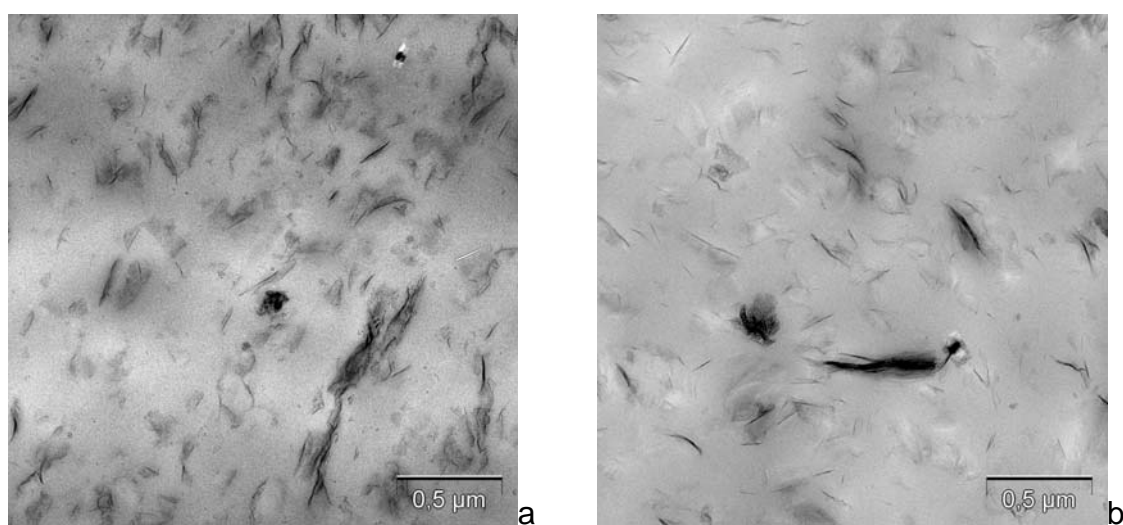


Figura 27. Micrografías MET ampliadas 12500x: (a) NBR(L2)/7MMT (cd); (b) NBR(L2)/7OMMT (sol)

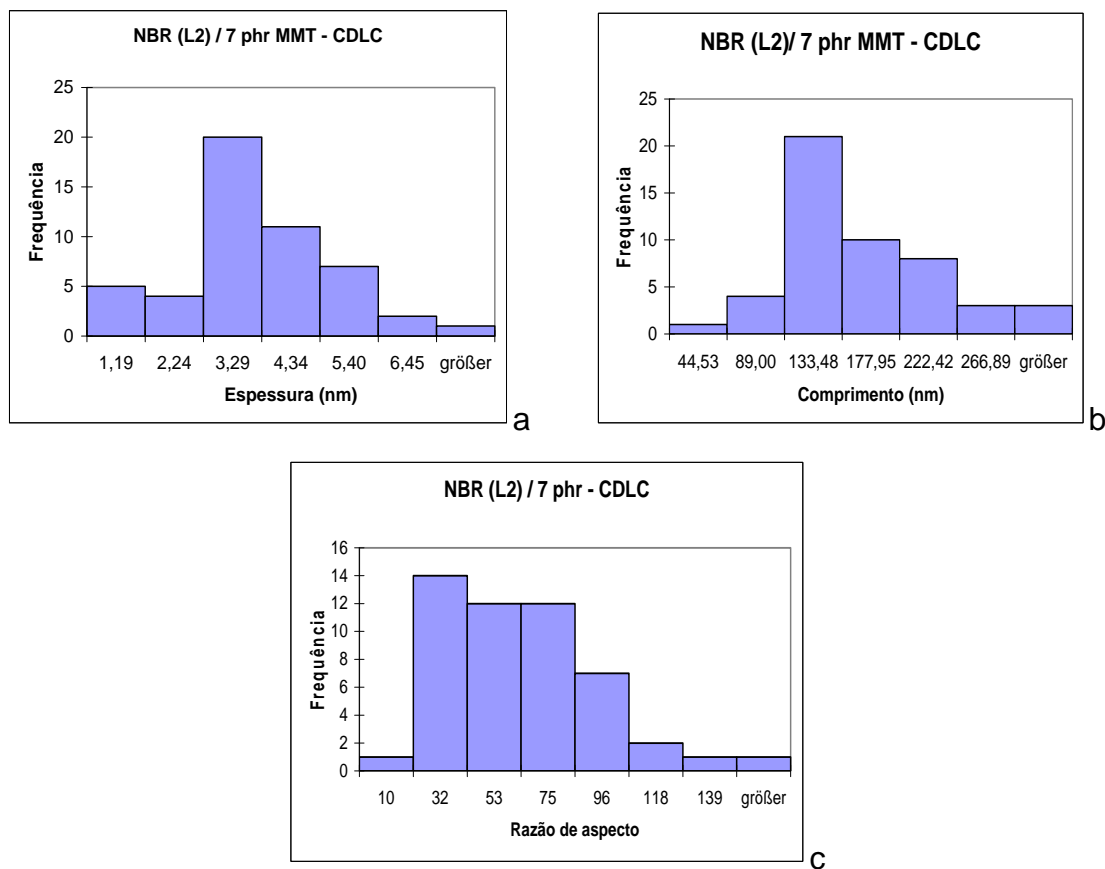


Figura 28. Histogramas das medidas de (a) espessura, (b) comprimento e (c) razão de aspecto das placas de argila na amostra NBR(L2)/7MMT (cd)

Micrografias MET de nanocompósitos com diferentes teores de MMT são mostradas nas Figuras 29a a 29c. Independente do teor de carga, pode-se observar que a argila está dispersa em nível nanométrico dentro da matriz NBR(L2), embora existam alguns tactóides com espessuras no intervalo de 10-90 nm.

A média dos espaçamentos entre as placas foi determinada por raio-X (Figura 30). Comparado ao pico de difração da MMT pura, correspondente a um espaçamento de 1,25 nm, todos os nanocompósitos deslocaram para menores ângulos, indicando um aumento no espaçamento. O valor para a amostra preparada em misturador aberto é de 1,37 nm enquanto que para a amostra obtida a partir de CDLC é 1,46 nm. Isso demonstra que o processo a partir de látex e coagulação dinâmica contínua provocou uma intercalação e dificultou a re-aglomeração das placas de argila. Para fins de comparação da metodologia, prepararam-se nanocompósitos em solução, mas utilizando-se da OMMT, haja visto que apenas

esta argila interage nos solventes apolares, próprios para a borracha. Também aqui, foi necessário, o preparo da amostra em misturador aberto. As análises de raio-X revelaram um deslocamento para ângulos menores, indicando também um maior espaçamento. Assim como para os nanocompósitos preparados por CDLC, uma maior intensidade para os nanocompósitos preparados por solução é detectada. Também aqui, este fato deve estar associado a uma maior densidade de placas de argila dispersas pela amostra.

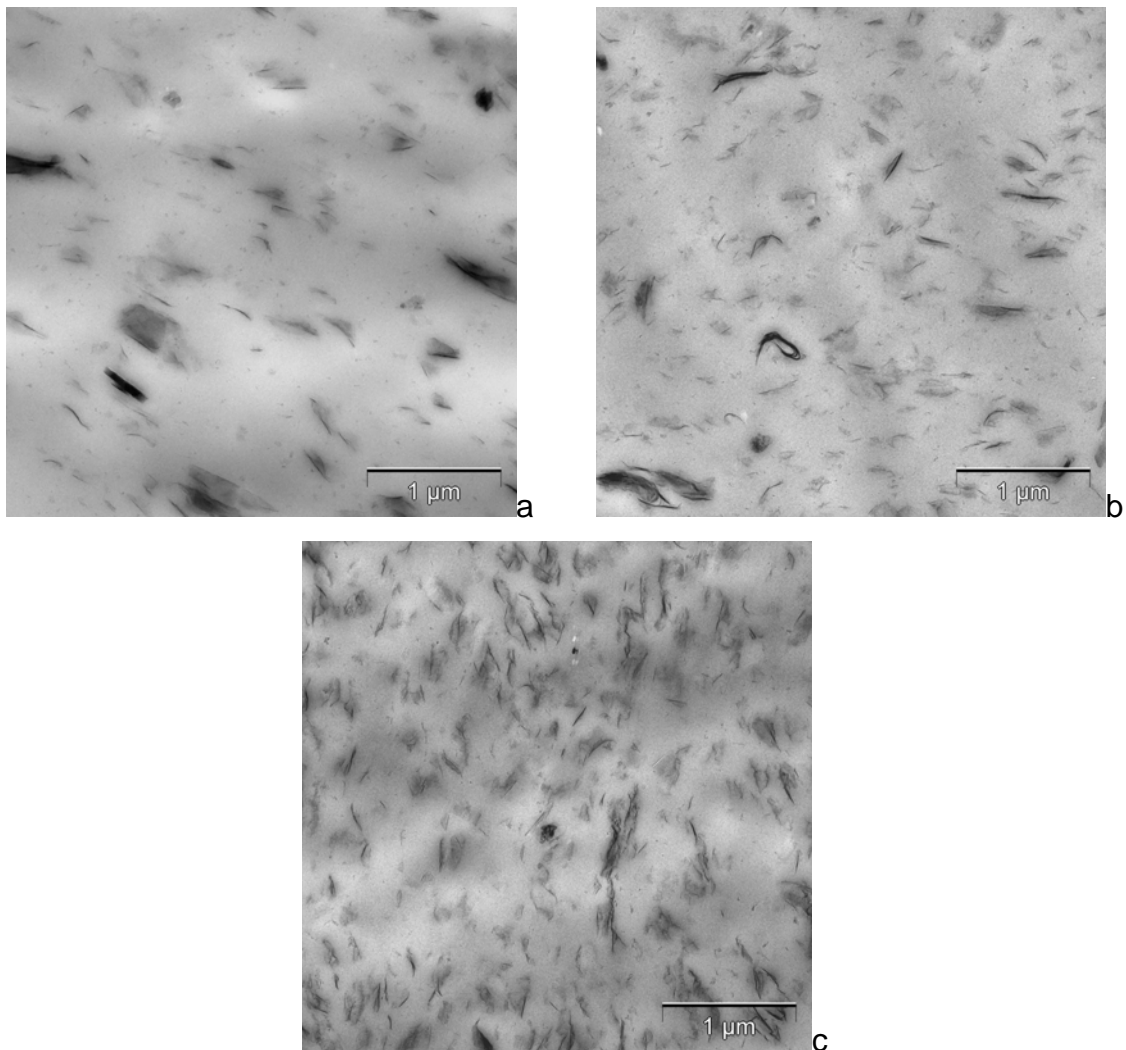


Figura 29. Micrografias MET para NBR(L2)/MMT (cd) com diferentes teores de carga: (a) 2 phr; (b) 4 phr; (c) 7 phr

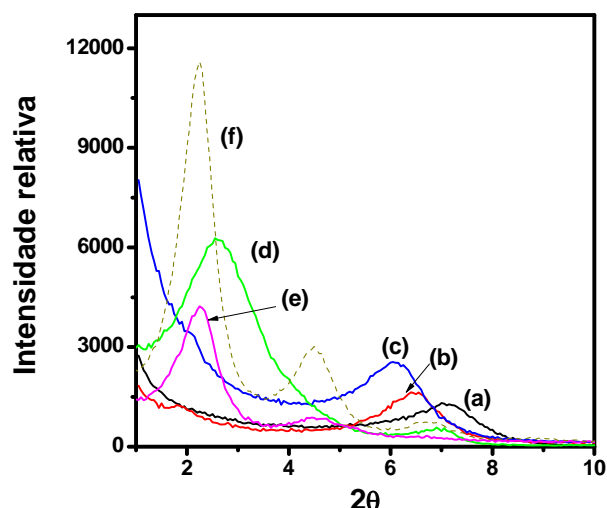


Figura 30. Difratoformas de raio-X para:(a) MMT; (b) NBR/7 MMT (m); (c) NBR(L2)/7 MMT (cd); (d) OMMT; (e) NBR (L2)/7 OMMT (m); (f) NBR (L2)/7 OMMT (sol)

Com o aumento do teor de carga , espera-se que a quantidade de tactóides dispersos pela amostra aumente. A Figura 31 apresenta a influência do teor de carga sobre os difratogramas de raio-X. Observa-se que os nanocompósitos deslocam todos praticamente para o mesmo ângulo, isto é, para aproximadamente 1,46 nm de espaçamento. Contudo, as amostras apresentam intensidades de picos diferentes. Estes resultados estão em concordância com as micrografias MET que mostram um maior número de tactóides dispersos pela amostra a medida que a carga aumenta. A literatura¹²⁸ cita resultados similares e relaciona este aumento de intensidade ao número de agregados de argila.

A Figura 32 apresenta os difratogramas de raio-X da MMT pura e dos nanocompósitos XNBR/MMT. Independente do processo de preparação, a carga dispersa nas composições elastoméricas apresenta um deslocamento para menores ângulos quando comparados a MMT pura. Este deslocamento representa um aumento no espaçamento entre as placas de argila referente a 1,45 nm. Interessante observar que, apesar do espaçamento ser praticamente o mesmo, a intensidade do pico de difração para a amostra preparada por CDLC é bem menor. Analisando-se a imagem de MET para esta amostra, XNBR/10MMT(cd), Figura 33b, percebe-se um contraste mais acinzentado típico de uma esfoliação parcial mais intensa, o qual poderia explicar a diminuição da intensidade do pico no difratograma do raio-X.

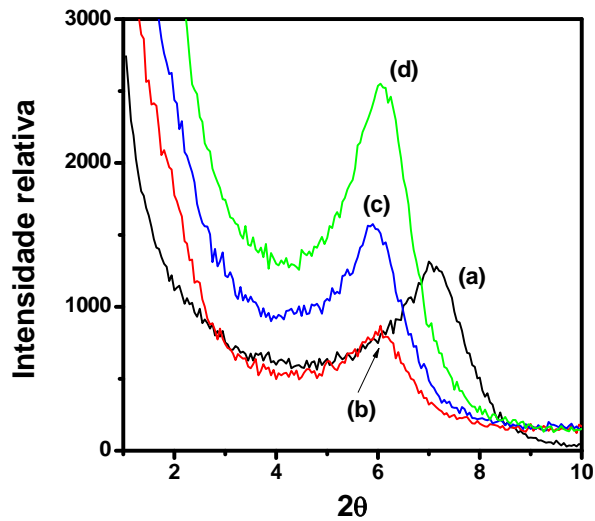


Figura 31. Difratomogramas de raio-X para NBR(L2)/ MMT (cd) com diferentes teores de carga: (a) MMT; (b) 2 phr; (c) 4 phr; (d) 7 phr

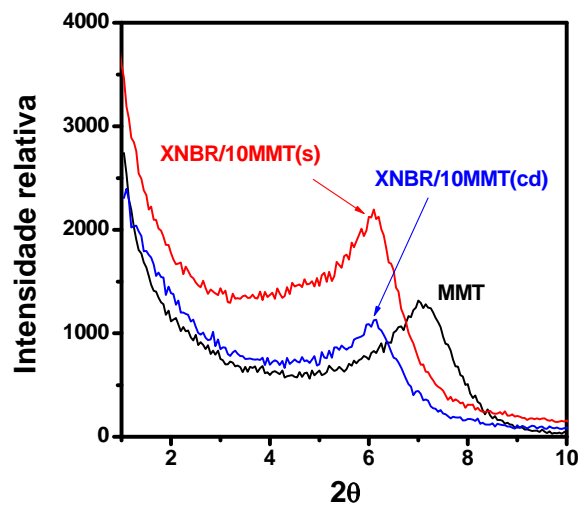


Figura 32. Difratomogramas de raio-X para MMT pura e nanocompósitos XNBR/10MMT preparados por diferentes métodos

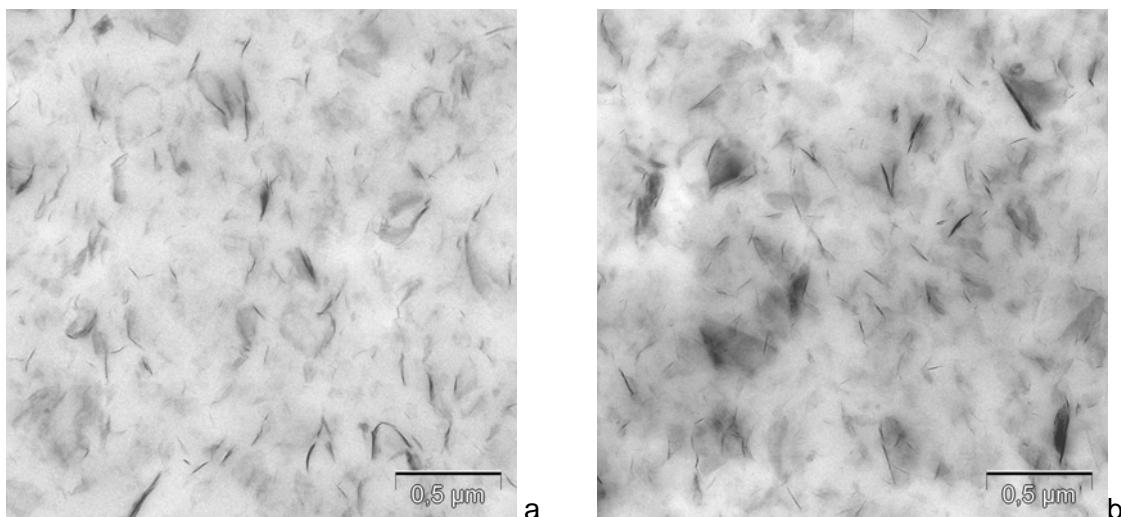


Figura 33. Micrografias MET para nanocompósitos XNBR/10MMT preparados por diferentes métodos: (a) SLC e (b) CDLC

5.2.1.2 Propriedades viscoelásticas

Os diferentes estados de dispersão alcançados com a nova técnica de preparação devem se refletir em propriedades reológicas distintas para estes materiais. Em geral, a viscosidade é mais alta para composições NBR/MMT do que aquelas contendo cargas convencionais (negro de fumo ou sílica)⁴. A Figura 34a apresenta a viscosidade Mooney relativa (em relação a NBR pura) para os nanocompósitos em função do processo de preparação. Observa-se um aumento da viscosidade Mooney na seguinte sequência: misturador aberto < SLC < CDLC. Este resultado indica o impacto da dispersão da argila (número de placas de argila por unidade de volume e maior razão de aspecto) sobre as propriedades reológicas do fundido. A resistência à deformação em cisalhamento do fundido é mais pronunciada quando o número de tactóides dispersos e esfoliados na mistura é maior, como no caso dos nanocompósitos preparados por SLC e, mais pronunciado ainda nos preparados por CDLC. O aumento significativo da viscosidade, mesmo para baixos teores de carga, distingue as cargas bidimensionais das isodimensionais. Se uma subsequente operação de mistura (tal como, misturador aberto) é realizada, uma diminuição na viscosidade é registrada, que, no caso dos compostos com cargas convencionais, pode corresponder a quebra da rede de carga bem como a diminuição do peso molecular dos polímeros por ação mecânica.

Como pode ser visto também na Figura 34a, a viscosidade relativa (η_f/η_0) é bem maior do que o previsto pelo modelo simples que calcula o reforço hidrodinâmico provocado pela presença de cargas isodimensionais³⁵. O incremento adicional na viscosidade é consequência da anisometria da partícula de carga, a qual é descrita pelo fator forma, f , introduzido por Guth³⁹. Se a influência da carga é expressa pela fração volumétrica de carga “efetiva”, ϕ_{eff} , resultante do produto da fração volumétrica e do fator forma, o fator forma pode ser determinado a partir da equação que descreve o reforço hidrodinâmico de partículas de carga refletido sobre a viscosidade relativa dos compostos estudados:

$$\eta_f/\eta_0 = 1 + 2,5 \phi_{\text{eff}} + 14,1 \phi_{\text{eff}}^2 \quad \text{eq. 32}$$

onde η_f e η_0 são as viscosidades da amostra com e sem carga, respectivamente e, ϕ_{eff} , é a fração volumétrica “efetiva”, $\phi_{\text{eff}} = \phi \cdot f$.

Para mais baixos teores de carga (até 10 phr, $\phi \cong 0,03$), os resultados mostram um fator forma maior para as amostras preparadas por CDLC e SLC e para todos os casos ocorre uma diminuição do fator forma com o aumento de ϕ (Figura 34b). Isto pode ser atribuído a uma pequena redução na qualidade de dispersão da argila a teores mais altos. Isto nos permite concluir que o método de CDLC ainda não está completamente otimizado para teores mais elevados de argila. No entanto, no caso dos nanocompósitos preparados em misturador aberto, observa-se que o fator forma é marcadamente menor e que se mantém aproximadamente constante com a composição.

O efeito do fator forma e o efeito da carga de reforço se refletem também nas propriedades mecânico-dinâmicas. Investigações dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') dos nanocompósitos não-vulcanizados confirmam o reforço provocado pela argila. Baixos teores de argila, incorporada pelos métodos SLC e CDLC, apresentam alto módulo e o comportamento da curva sugere a formação de uma rede de carga possivelmente devido a melhor dispersão da argila nestes processos, atingindo assim o ponto de percolação (Figura 35).

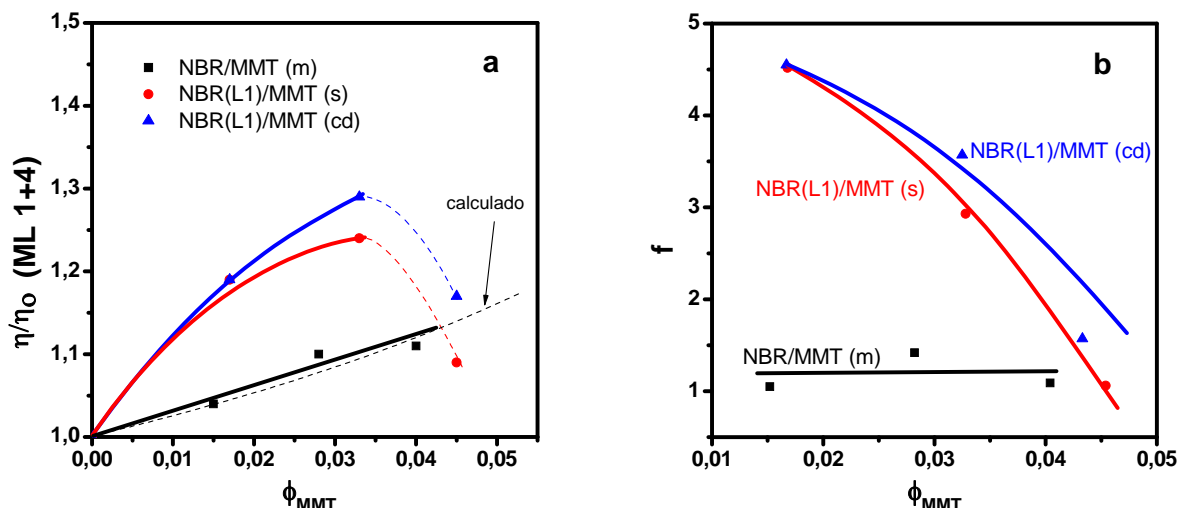


Figura 34. (a)Viscosidade Mooney relativa das misturas NBR/MMT e NBR(L1)/MMT não-vulcanizadas; (b)fator forma calculado em função da fração volumétrica de MMT

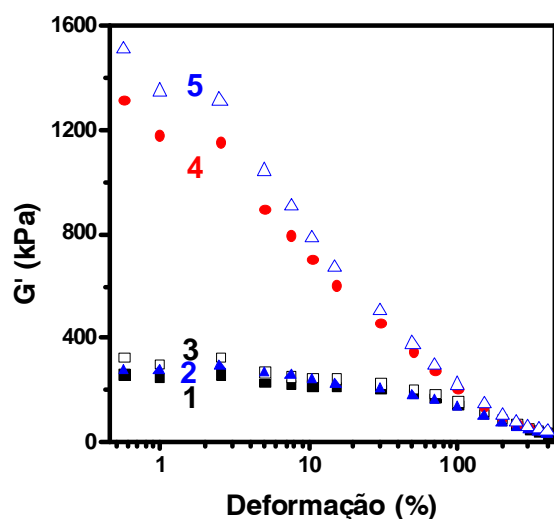


Figura 35. G' em função da amplitude de deformação para amostras não-vulcanizadas: (1) NBR/7OMMT (m); (2) NBR/7OMMT (sol); (3) NBR/10MMT (m); (4) NBR(L1)/10MMT (s) e (5) NBR(L1)/10MMT (cd)

A uma fração volumétrica de $\approx 0,02$ (5 phr), os nanocompósitos preparados por CDLC e SLC apresentam, ambos, mais altos valores de módulo de armazenamento G_0' , a bem baixas amplitudes de deformação, e o típico decaimento do módulo em função do aumento da amplitude de deformação, consequência da destruição da rede de carga (Efeito Payne). Este comportamento viscoelástico não-linear é observado num grau menor para as amostras preparadas em misturador aberto – NBR/10MMT (m), NBR/7OMMT (m) – e para as preparadas via solução,

NBR/7OMMT (sol). Diferente do negro-de-fumo e da sílica, que exibem este comportamento a níveis de carga muito mais altos (Figura 36), na argila, este comportamento é observado a níveis bem menores, tanto mais baixos quanto melhor for a dispersão dos aglomerados. O incremento no módulo G' observado a $\phi=0,05$ para as argilas só é alcançado com sílica a frações volumétricas superiores a 0,20 e para negro de fumo ainda maiores.

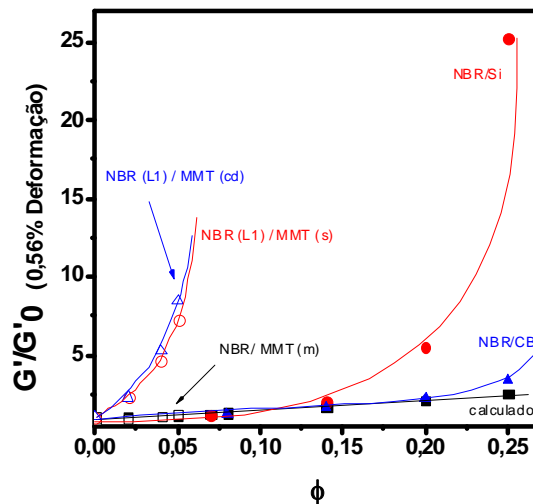


Figura 36. Módulo de armazenamento relativo em função da fração volumétrica de carga para compósitos não-vulcanizados variando o tipo de carga

A destruição da rede de carga pode ser reversível ou não. Nestes compósitos observou-se que o fenômeno é parcialmente reversível. O sistema foi submetido a amplitudes de deformação de 140%, temperado a 80°C e re-medido após diferentes tempos. Medidas mecânico-dinâmicas mostram a destruição total da sua rede de carga e que houve apenas uma recuperação parcial do sistema, mesmo após várias horas. (Figura 37). No entanto os valores do módulo a pequenas deformações foi bem superior ao módulo dos sistemas preparados pelo processo do misturador aberto NBR/MMT(m), antes da deformação e após a relaxação (Fig. 35 e 37). Possivelmente a reversibilidade apenas parcial para estes nanocompósitos esteja associada ao fato de que as placas de argila após a deformação sofram uma re-aglomeração, diminuindo assim, os valores de módulo mesmo após horas de repouso.

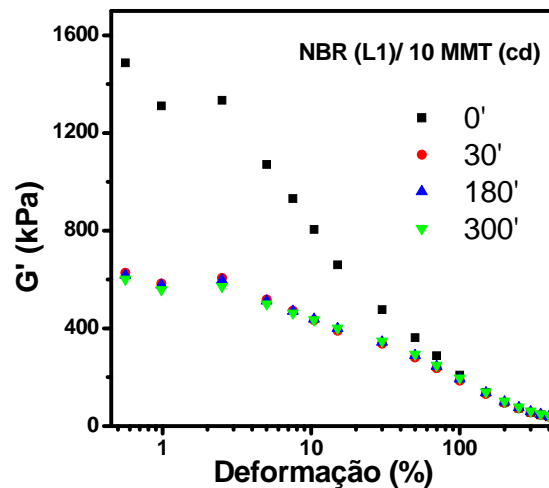


Figura 37. G' para amostra NBR(L1)/10MMT (cd) não-vulcanizada após experimento de deformação e relaxação

Em um gráfico $\log G'$ vs. ϕ (em escala logarítmica), são identificadas duas regiões com comportamento linear, $G' \sim \phi^\alpha$, mas com inclinações diferentes, o que sugere um mecanismo de reforço diferenciado (Figura 38). Observa-se que a uma concentração crítica de ca. de 0,01, ocorre uma mudança brusca do expoente da reta, de pequenos para altos valores. Este ponto é identificado como o ponto de percolação, o que significa que a partir daquela fração volumétrica de carga, forma-se a rede de carga e um alto incremento no módulo é observado, superior ao previsto pelo modelo do reforço hidrodinâmico. O ponto de percolação depende, evidentemente, do grau de dispersão da carga. O que no caso das argilas, com espessura nanométrica mas grande superfície de contato, deve ser muito mais crítico, do que no caso de cargas isodimensionais. Nas amostras preparadas em misturador aberto, o ponto de percolação só foi atingido a uma concentração crítica de aproximadamente 0,04, ou seja, um aumento significativo do módulo para estas amostras foi obtido a uma concentração de MMT aproximadamente 4 vezes superior. Deve ser salientado, também, que o ponto de percolação determinado, neste trabalho, para o sistema NBR(L2)/MMT(cd) (1% MMT) é bem menor do que o determinado para nanocompósitos de SBR/OMMT a partir do módulo de Young (2,7% OMMT), descrito na literatura⁹⁹.

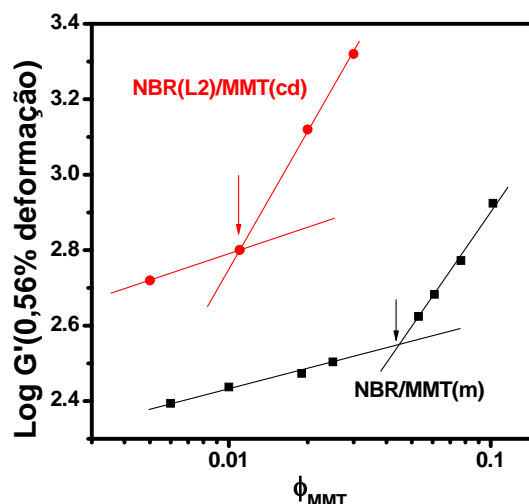


Figura 38. Log G' vs. fração volumétrica da carga para misturas NBR/MMT(m) e NBR(L2)/MMT(cd) não-vulcanizadas

O efeito reforçante da MMT nas composições XNBR é evidenciado na Figura 39. Observa-se que o módulo de armazenamento, a pequenas deformações, nos nanocompósitos é ca. de 4 vezes superior ao da amostra sem carga, e ao mesmo tempo, à semelhança das composições de NBR, um Efeito Payne bem pronunciado é observado. Nenhuma influência do método de preparação pode ser detectado.

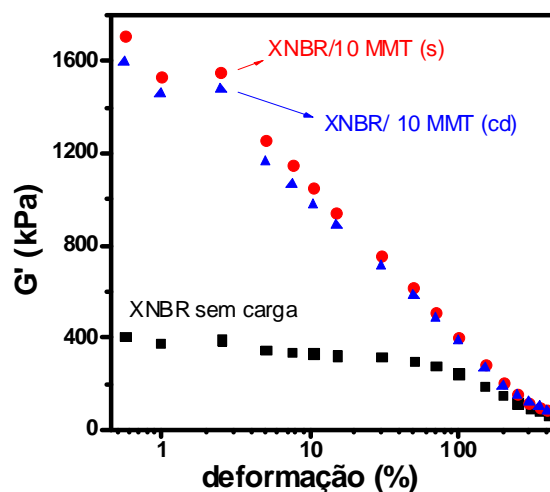


Figura 39. Módulo de armazenamento vs. amplitude de deformação para misturas XNBR/10 MMT não-vulcanizadas

5.2.1.3 Propriedades mecânico-dinâmicas

As Figuras 40a e 40b registram a evolução dos módulos G' e G'' em função da temperatura. Em ambos os estados, vítreo e região do platô elástico, observa-se uma dependência da temperatura para G' e G'' , especialmente marcante no caso das amostras preparadas por CDLC e SLC. Como uma consequência do baixo ponto de percolação, concentração de carga, a partir da qual tem-se um aumento significativo do módulo de armazenamento, encontrado para as amostras produzidas via látex, o módulo G' , a temperatura ambiente, é maior para estas amostras. Observa-se um fator de 2,9 para o caso da NBR(L1)/MMT (cd) e um fator de 2,2 para NBR(L1)/MMT (s) de aumento em relação as amostras sem carga. Um efeito similar é verificado para o módulo G'' . No caso da NBR(L1)/MMT (cd), G'' aumenta de um fator 4,4 e NBR(L1)/MMT(s) de um fator de 3,2. Com o aumento da temperatura, a diferença entre os valores de G' diminui e a diferença entre os valores de G'' aumenta.

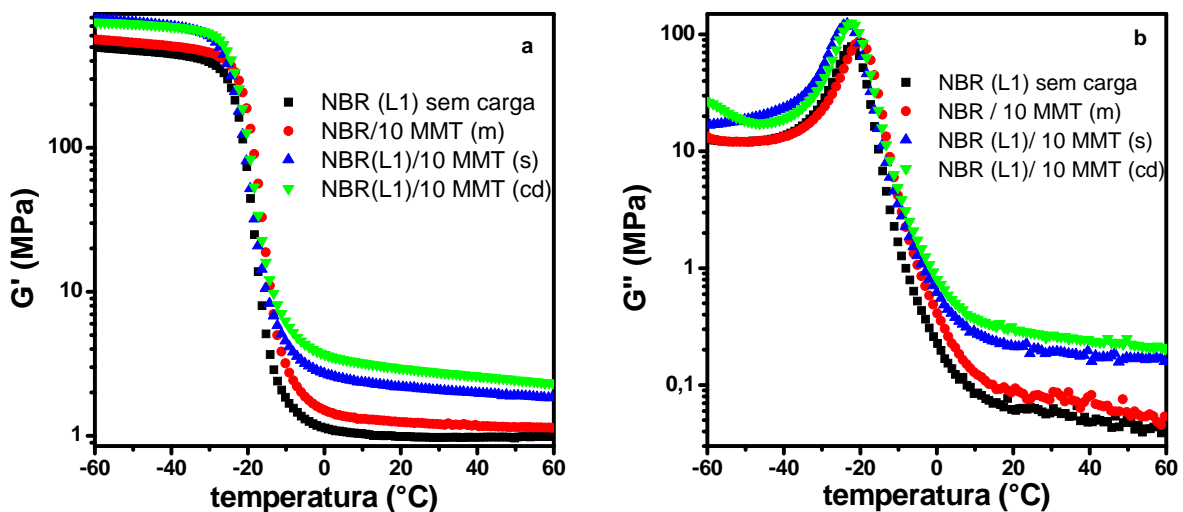


Figura 40. (a) módulo de armazenamento (G') e (b) módulo de perda (G'') vs. temperatura para NBR/MMT e NBR(L1)/MMT vulcanizadas

Figuras 41a e 41b mostram a dependência de G' e G'' em função da variação de temperatura, $G' = f_1(T)$ e $G'' = f_2(T)$. Como pode ser visto, a energia mecânica de ativação do módulo de armazenamento e de perda são diferentes.

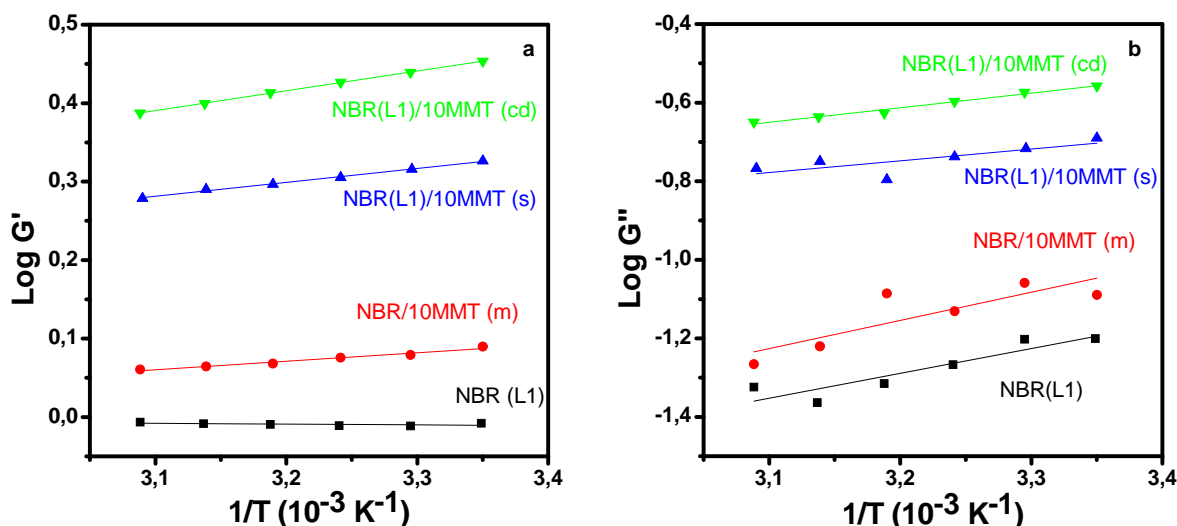


Figura 41. Log (a) módulo de armazenamento (G') e (b) módulo de perda (G'') vs. temperatura para misturas vulcanizadas NBR/MMT e NBR(L1)/MMT

A energia de ativação para G' nos nanocompósitos preparados por CDLC ou SLC é maior do que a dos nanocompósitos preparados em misturador aberto (Tabela III). Isto pode ser atribuído a melhor adesão interfacial nestas amostras. O oposto é observado no caso da energia de ativação de G'' , onde nanocompósitos preparados por CDLC demonstram uma dependência da temperatura menos pronunciada.

Tabela III. Energia de ativação calculada para os módulos de armazenamento e perda das misturas vulcanizadas NBR/MMT e NBR(L1)/MMT

Amostra	Ea para G' (kJ/mol)	Ea para G'' (kJ/mol)
NBR (L1)	0,18	-12,11
NBR/10MMT (m)	-2,07	-13,74
NBR(L1)/10MMT (s)	-3,41	-5,73
NBR(L1)/10MMT (cd)	-4,82	-7,11

A dependência da temperatura para G' e G'' nos nanocompósitos NBR(L2)/MMT preparados com diferentes tipos de argila é apresentada nas Figuras 42a e 42b. A melhoria dos módulos de armazenamento e perda é mais moderada abaixo da T_g , o que poderia ser compreendido com base no mecanismo de

transferência de stress dos compósitos¹²⁹. Pode ser observado também que os valores de G' para as amostras preparadas por CDLC, as quais possuem em sua composição argila natural, são levemente superiores àqueles preparados em solução, nos quais argila organicamente modificada é utilizada; enquanto que os valores de G'' são praticamente iguais.

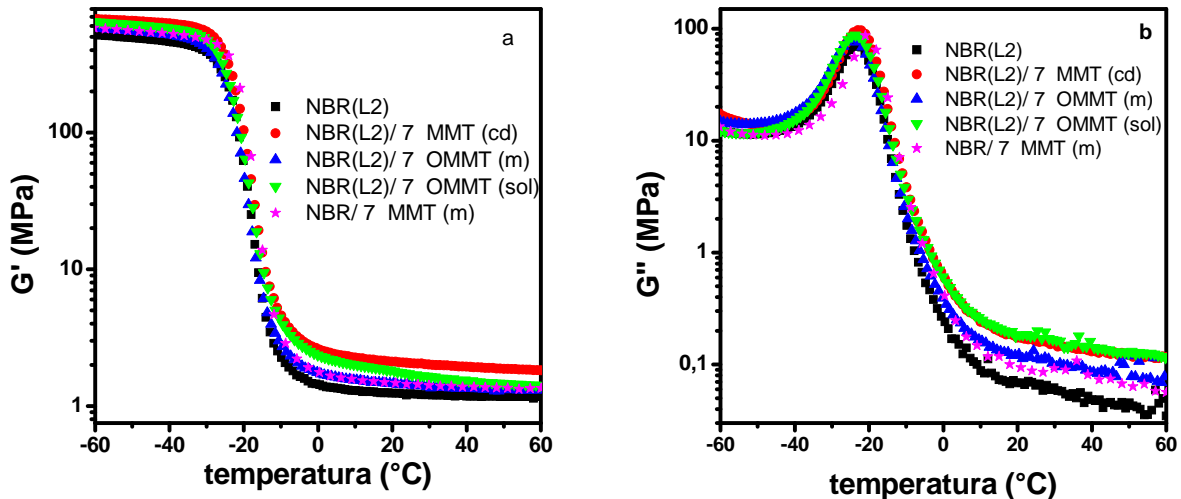


Figura 42. Propriedades mecânico-dinâmicas dos nanocompósitos vulcanizados NBR e NBR/L2 com argila: (a) módulo de armazenamento e (b) módulo de perda

As Figuras 43a e 43b mostram a dependência de G' , $G'=f_1(T)$, e G'' , $G''=f_2(T)$ em função da temperatura para amostras sem carga e com 7 phr de argila. Os valores de energia de ativação foram calculados a partir destes gráficos e são apresentados na Tabela IV. Tanto para G' como G'' , os valores de energia de ativação são maiores em processos capazes de promover melhor adesão interfacial (CDLC e solução), uma vez que possibilitam uma maior interação polímero-carga. Valores de energia de ativação a partir de G' similares àqueles encontrados para o processo CDLC e em solução foram descritos na literatura para um sistema HNBR com 5 phr de OMMT¹⁰². As amostras preparadas em misturador aberto independente do tipo de argila usada demonstram uma dependência de temperatura menos pronunciada.

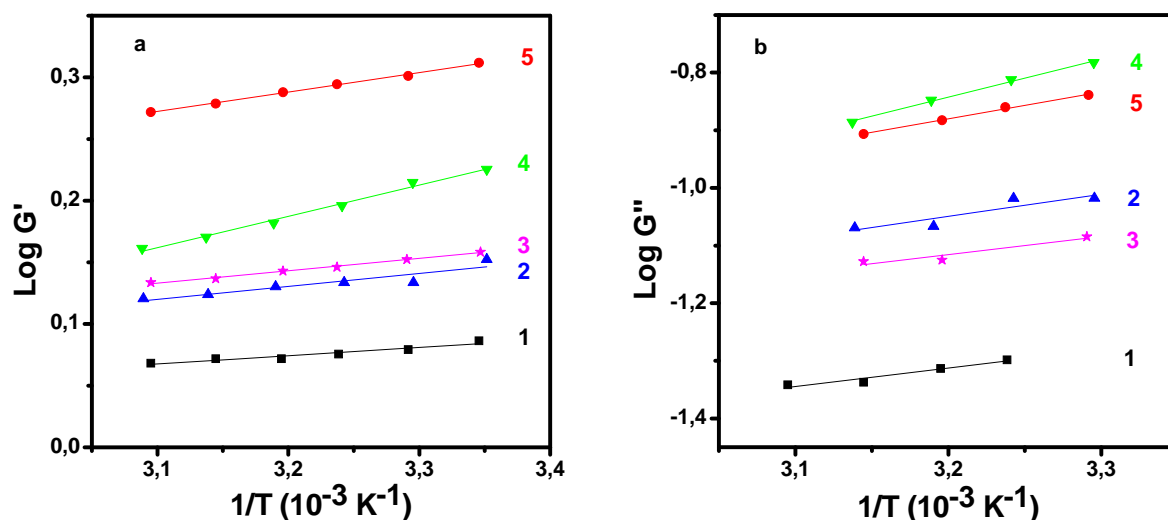


Figura 43. (a) Log G' e (b) log G'' vs. $1/T$ de: (1) NBR (L2) sem carga; (2) NBR(L2)/7 OMMT (m); (3) NBR/7 MMT (m); (4) NBR(L2)/7 OMMT (sol); (5) NBR(L2)/7 MMT (cd), vulcanizados

Tabela IV. Energia de ativação calculada em função dos módulos G' e G'' das amostras vulcanizadas NBR e NBR(L2) com MMT e OMMT

Amostra	Ea para G' (kJ/mol)	Ea para G'' (kJ/mol)
NBR(L2)	-1,29	-6,15
NBR(L2)/7MMT (cd)	-3,01	-8,96
NBR(L2)/7OMMT (m)	-2,00	-7,41
NBR(L2)/7OMMT (sol)	-4,86	-12,59
NBR/7MMT (m)	-1,92	-5,99

Quando a influência da carga no módulo de perda (G'') na região da T_g é observada em função da ϕ_{carga} (Figura 44), fica evidente que a energia de dissipação aumenta mais para as amostras preparadas a partir de látices do que com NBR sólida. Comportamento similar foi observado no caso da NBR/Si e NBR/CB¹³⁰, onde constatou-se que o aumento no módulo de perda relativo correlaciona com a atividade da superfície da carga. No presente caso, entretanto, não há diferença na atividade de superfície das partículas de carga, pois trata-se da mesma carga. Para uma mesma entalpia de adsorção das cadeias na superfície das placas de argila, o efeito neste caso deve estar correlacionado com a densidade das placas de argila, a

qual é dependente das condições de processo, ou seja, a forma na qual se desencadeiam os efeitos de energia de dissipação na interface polímero-carga.

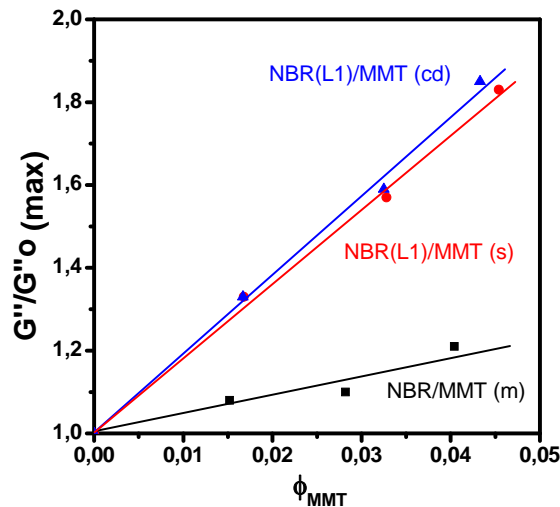


Figura 44. Módulo de perda máximo relativo vs. fração volumétrica de carga para as composições NBR/MMT vulcanizadas

A diferença entre o G'_0 no caso dos vulcanizados NBR/MMT(m) e NBR(L1)/MMT(cd) (Figura 45) é, dentro da margem de erro dos métodos mecânico-dinâmicos, menor do que no caso dos compostos não-vulcanizados (Figura 35). Esta convergência no nível dos valores pode ser devido ao processo de floculação, que pode ocorrer durante o processo de vulcanização, e que deve ser mais acentuado para sistemas com uma alta densidade de placas de argila e, portanto, com menor espaço entre as partículas (NBR(L1)/MMT (cd)). Assim, ocorrendo o processo de floculação, a contribuição da rede de carga ($G'_0 - G'_{\infty}$) deve ser mais forte para amostras preparadas por CDLC.

Uma comparação de valores de G'_0 dos nanocompósitos NBR/MMT estudados com aqueles para NBR/Si e NBR/CB revela o potencial de reforço que a argila dispersa a partir das misturas com látex apresenta (Figura 46). O reforço alcançado com MMT a $\phi=0,025$ (já acima do seu ponto de percolação) só é atingido com um fator de aproximadamente 3 vezes na dosagem de sílica e 5 vezes na dosagem com negro-de-fumo. Os nanocompósitos preparados em misturador aberto alcançam o seu máximo em reforço em aproximadamente 0,05 em fração volumétrica de argila.

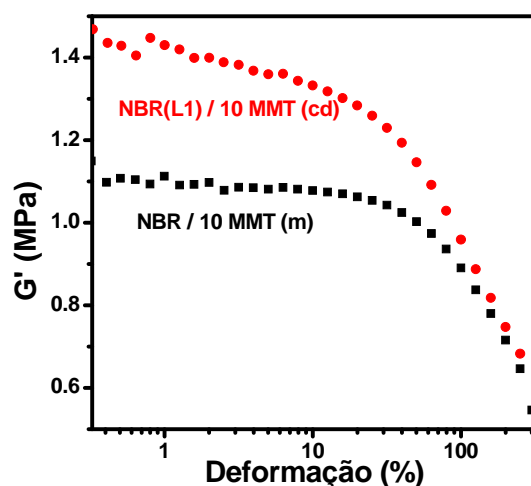


Figura 45. Módulo de armazenamento (G') vs. deformação das misturas vulcanizadas preparadas com NBR e 10 phr de MMT por diferentes métodos

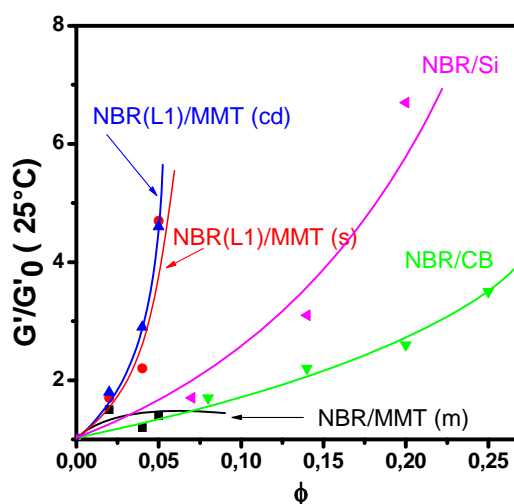


Figura 46. G' relativo a 25°C vs. fração volumétrica de carga das misturas vulcanizadas de NBR com diferentes cargas

Os módulos de armazenamento e perda dos vulcanizados XNBR/MMT são mostrados nas Fig. 47a e 47b. Os módulos dos nanocompósitos XNBR/MMT são mais altos do que a amostra sem carga e a temperatura na qual o módulo começa a decair está deslocada para valores mais altos, o que deve ser reflexo de um confinamento mais forte das moléculas de borracha entre as placas de argila dispersa. O deslocamento do máximo em G'' , que está relacionado a T_g dos materiais, para temperaturas mais altas mostra a melhor interação polímero-carga

promovida pela afinidade entre ambos os materiais de natureza polar. Estes resultados estão em concordância com os valores determinados por DSC.

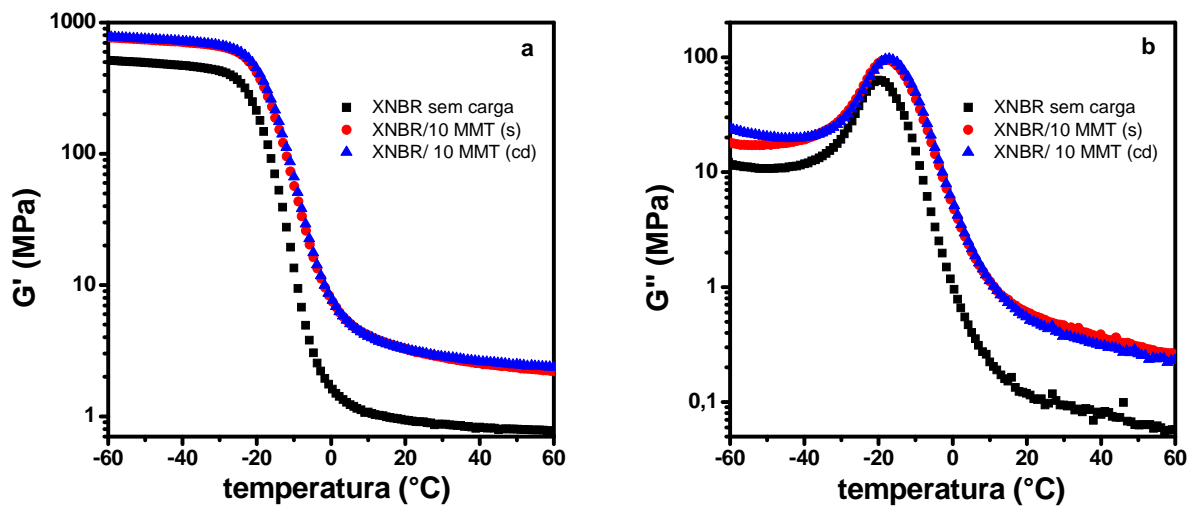


Figura 47. (a) Módulo de armazenamento e (b) módulo de perda como uma função da temperatura para misturas XNBR/MMT vulcanizadas

O fator de perda, conhecido como a tangente delta, em função da temperatura é apresentado na Figura 48. Os nanocompósitos XNBR/MMT mostram um máximo a uma temperatura mais alta, logo apresentam uma T_g mais alta, e um alargamento do pico da tangente delta. Isto pode ser atribuído a uma diminuição da mobilidade das moléculas de borracha aprisionadas entre as placas da argila. Na região acima da T_g , os valores de tangente delta dos nanocompósitos também são maiores, o que sugere a formação de uma rede mais forte e uma histerese interfacial originária do forte confinamento das moléculas de borracha entre as placas da argila. É interessante notar que da mesma forma que observado nos nanocompósitos não-vulcanizados, não é percebido influência significativa do processo de preparação.

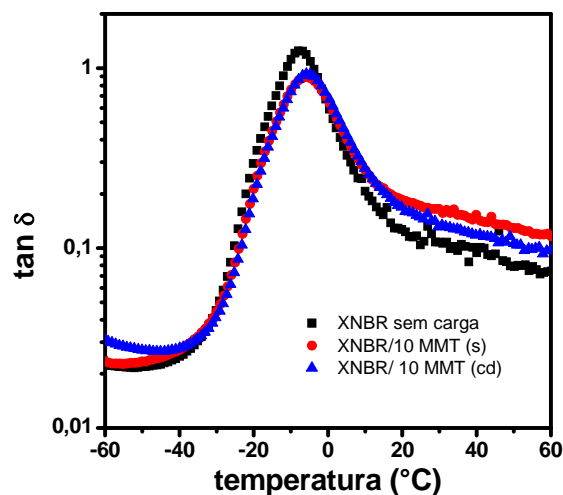


Figura 48. Tan δ vs. temperatura para misturas XNBR/MMT vulcanizadas

5.2.1.4 Resistência à tração

Os efeitos reforçantes detectados nas propriedades mecânico-dinâmicas se manifestam igualmente nas curvas tensão-deformação (Figura 49). No caso do NBR/10MMT (m) há um aumento no valor de alongamento na ruptura e um pequeno aumento na tensão de ruptura relacionado a amostra sem carga. NBR(L1)/10MMT(s) mostra uma significativa melhoria, com uma tensão de ruptura de aproximadamente 15 MPa, mas um menos significativo alongamento de ruptura (~400%). O mais considerável aumento pode ser observado para o nanocompósito NBR(L1)/10MMT (cd), que apresenta 19 MPa de tensão e ~600% de alongamento na ruptura. Uma peculiaridade destes sistemas é o aumento praticamente linear dos valores de módulo no intervalo de deformação de 150 a 400%.

A influência da natureza da argila sobre as propriedades mecânicas pode também ser detectada (Figura 50). No caso da NBR(L2)/7OMMT(m) há um aumento nos módulos a 200 e 300% de deformação em relação a amostra sem carga, entretanto o valor de alongamento na ruptura ficou comprometido, possivelmente pelos aglomerados presentes na amostra detectados nas imagens de MET(Figura 26c). NBR(L2)/7OMMT (sol) mostra um notável aumento na tensão de ruptura, registrando-se um fator de 1,7 em relação a amostra sem carga. Contudo a amostra preparada por CDLC, NBR(L2)/7MMT (cd), é a que apresenta os valores mais altos para tensão de ruptura (aumento de um fator 2,3) e módulo a 200% de deformação (aumento de 3,3).

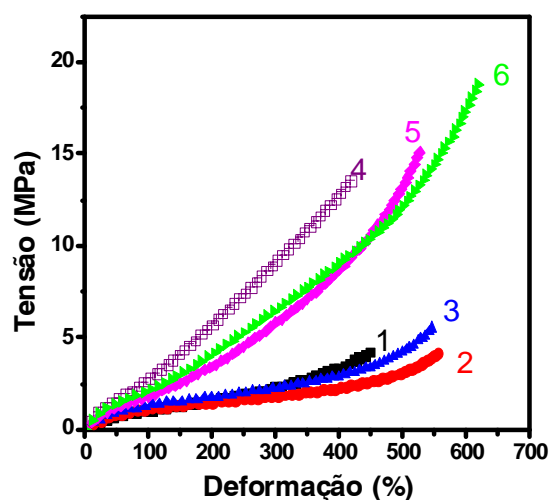


Figura 49. Curvas tensão-deformação das misturas NBR/MMT vulcanizadas: (1) NBR (L1); (2) NBR/5 MMT (m); (3) NBR/10 MMT(m); (4) NBR(L1)/10 MMT (s); (5) NBR(L1)/5 MMT (cd); e (6) NBR(L1)/10 MMT (cd)

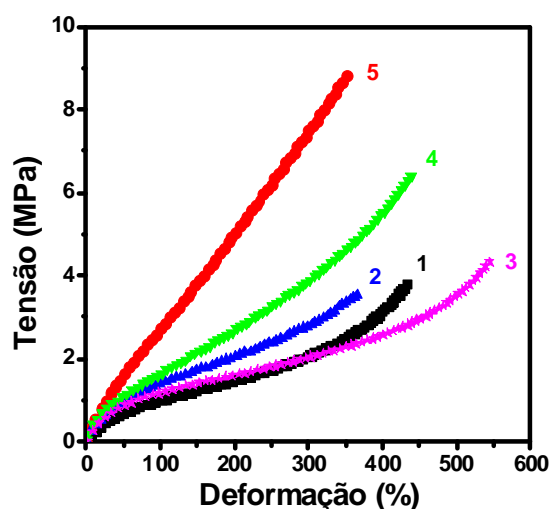


Figura 50. Curvas tensão-deformação de: (1) NBR(L2) sem carga; (2) NBR(L2)/7 OMMT(m); (3) NBR/7 MMT(m); (4) NBR(L2)/7 OMMT(sol); (5) NBR(L2)/7 MMT(cd)

As propriedades de resistência à tração da borracha de XNBR obtida por coagulação do látex e dos nanocompósitos XNBR/10MMT são listadas na Tabela V. Comparado a XNBR sem carga, independente do método de preparação, a adição da argila promove substancial aumento nos valores do módulo de Young, no módulo a 200% de deformação, na tensão de ruptura e na energia de ruptura. É interessante salientar que a tensão de ruptura dos nanocompósitos preparados por CDLC exhibe

um valor cerca de 3 vezes maior que a XNBR sem carga enquanto os nanocompósitos preparados por SLC exibem um valor de cerca de 2 vezes maior. O mesmo é observado para os valores de energia de ruptura. O módulo a 200% de deformação aumentou de um fator 4 nos nanocompósitos preparados por SLC e um fator 4,5 nos preparados por CDLC. Esta grande melhora no reforço pode ser atribuída a boa dispersão da carga e interação do polímero com a mesma nestas amostras.

Em um intervalo mais baixo de concentrações de MMT, uma tensão de ruptura e módulos a 200 e 300% de deformação maiores foram atingidos com os nanocompósitos obtidos a partir de látex de NBR em relação àqueles com sílica e negro-de-fumo. Deve ser salientado que os valores de módulos a 200% de deformação alcançados com MMT a $\phi=0,037$ são atingidos com aproximadamente um quinto da dosagem em negro de fumo e um sétimo da respectiva dosagem em sílica (Figura 51). Acima dos respectivos pontos de percolação ($\phi=0,15-0,20$), ambos sílica e negro-de-fumo exibem valores mais altos de tensão do que MMT a $\phi<0,05$.

Tabela V. Propriedades mecânicas para misturas XNBR/MMT

Amostra	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo a 200% de deformação (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Energia de ruptura (MPa/mm ²)
XNBR sem carga	4,8	459	1,7	2,1	9,6
XNBR/10 MMT (s)	12,0	333	6,9	5,1	19,7
XNBR/10 MMT (cd)	14,9	379	7,5	5,1	27,3

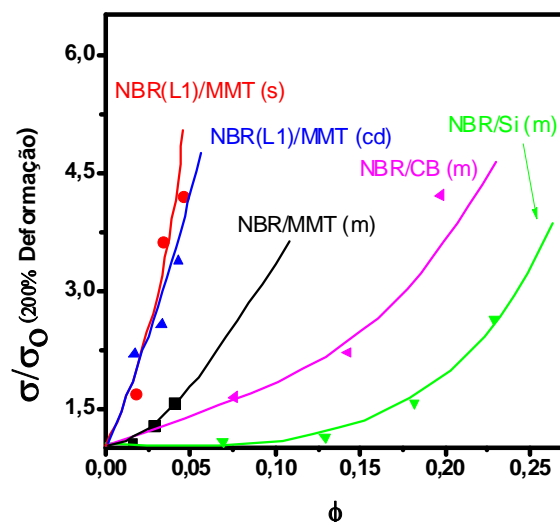


Figura 51. Módulo relativo a 200% de deformação das misturas NBR em função da natureza da carga

5.2.2 Nanocompósitos obtidos a partir de borrachas apolares: SBR/MMT e NR/MMT

As borrachas de SBR e NR podem ser consideradas do ponto de vista químico de natureza apolar e seus respectivos látices são facilmente encontrados comercialmente. Cabe ressaltar que a borracha natural é obtida na forma de látex e vários produtos são processados a partir do próprio látex. A obtenção de nanocompósitos a partir destes látices e de MMT torna-se, especialmente, atraente do ponto de vista tecnológico.

Nesta seção serão apresentadas as propriedades dos nanocompósitos obtidos a partir de látices SBR com diferentes teores de estireno: 23% (SBR 23), 33% (SBR 33) e 40% (SBR 40). Estes látices, como no caso da NBR, tiveram diferentes procedências, diferenciando-se não só pela composição, mas também pelos aditivos e teor de sólidos. Similarmente, ao executado para os látices de borrachas polares, testes preliminares para definir as condições mais adequadas para a preparação via CDLC foram realizados. Nesta etapa, os nanocompósitos de látices SBR23 e SBR33 foram preparados com MMT, em fluxo elongacional, 25 cm de comprimento na zona de coagulação e 5 bar de pressão. Os nanocompósitos obtidos a partir do látex SBR40 foram preparados com 10 phr MMT, fluxo elongacional, 10 cm e 5 bar de pressão. Paralelamente, prepararam-se nanocompósitos a partir de látices SBR 23 e 33 com OMMT em misturador aberto e via solução; bem como, amostras com látex

SBR 40 e MMT foram preparadas pelo processo SLC. Sempre que o processo em solução foi comparado com o CDLC, utilizou-se a OMMT, pois a MMT praticamente, não incha e não interage com solventes orgânicos.

A série de nanocompósitos a partir de látex de borracha natural (NR) via CDLC foi preparada utilizando-se 25 cm de comprimento para a zona de coagulação, 5 bar de pressão e fluxo elongacional. Para efeitos de comparação, preparou-se também, uma amostra com 7 phr de MMT por coagulação estática (SLC).

5.2.2.1 Morfologia

Nesta etapa, tanto quanto possível, analisou-se a influência do método de preparação assim como a influência do teor de estireno no caso dos nanocompósitos com SBR. Imagens de algumas amostras consideradas representativas encontram-se nas Figuras 52a a 52c. Nas amostras preparadas pelo processo da coagulação dinâmica, SBR33/7MMT(cd) e SBR40/10MMT(cd) (Figuras 52a e 52c) observa-se uma distribuição heterogênea da argila, independente do teor de estireno. O maior contraste acinzentado observado nos tactóides da Figura 52c, SBR40/10MMT(cd), em relação aos traços de coloração mais escura na Figura 52a, é indicação de uma esfoliação levemente superior. Na SBR33/7OMMT(sol) (Figura 52b), uma melhor dispersão e distribuição mais uniforme pode ser constatada o que pode estar relacionado com a melhor interação entre a matriz e a carga, OMMT, face a semelhança de polaridade entre as duas.

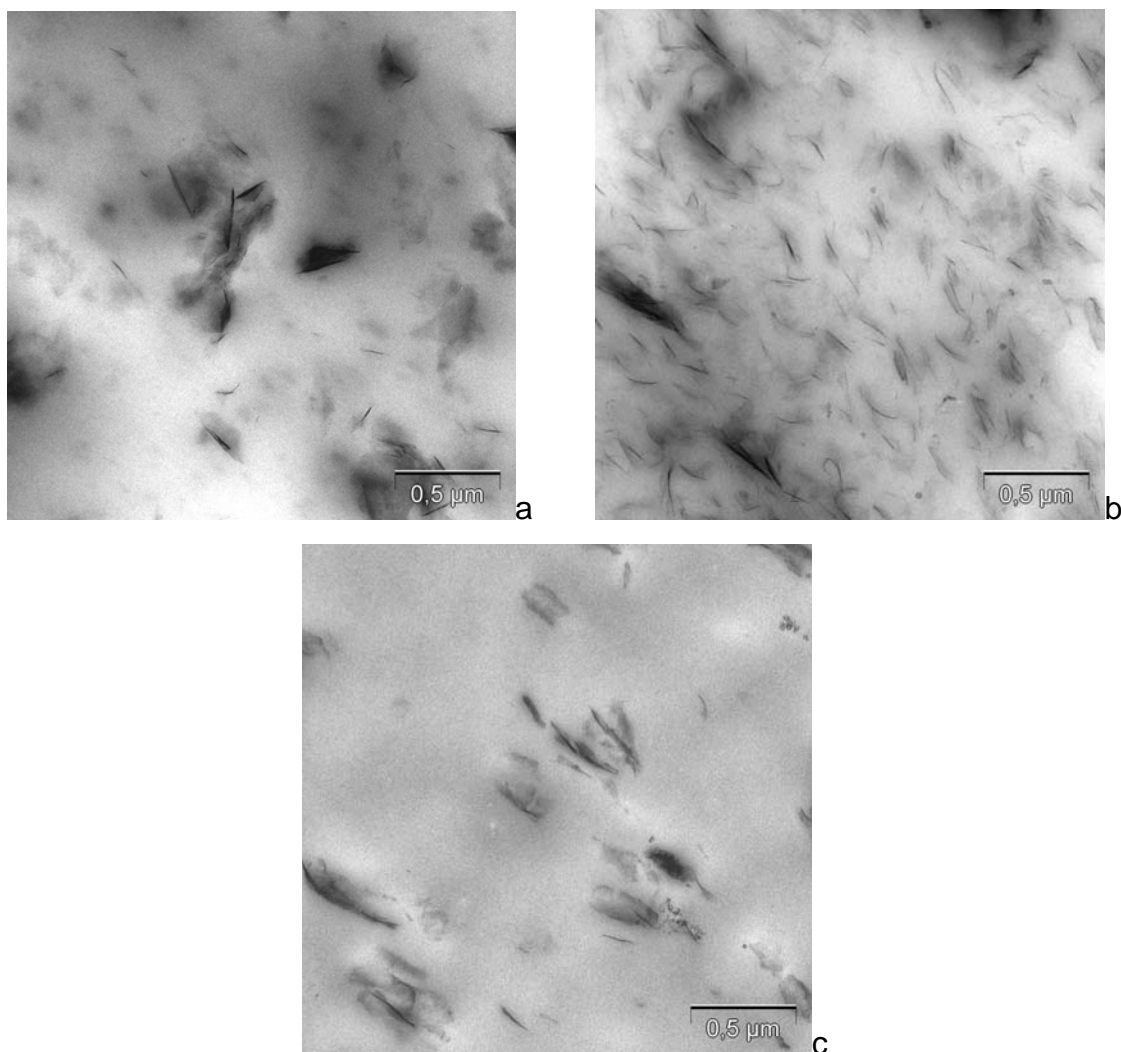


Figura 52. Micrografias MET das misturas SBR/argila: (a) SBR33/7MMT (cd); (b) SBR33/7OMMT(sol); (c) SBR40/10MMT(cd)

A fim de quantificar a influência do teor de estireno no espaçamento entre as placas de argila, difratogramas de raio-X dos nanocompósitos foram determinados (Fig. 53a e 53b). O nanocompósito SBR 40/MMT (cd) foi preparado com a MMT EXM 757; a SBR33/MMT(cd) e SBR23/MMT(cd) com Cloisite Na⁺, por isso os gráficos são apresentados separadamente. Comparado ao respectivo pico de difração da MMT, que corresponde a um espaçamento de 1,25 nm (Figura 53a) e 1,06 nm (Figura 53b), todos os nanocompósitos apresentam um deslocamento para ângulos menores, indicando um aumento no espaço médio entre as placas de aproximadamente 0,2 nm. O espaçamento obtido nas amostras com SBR 23 é 1,42 nm, enquanto que para as amostras com SBR 33 é 1,45 nm. Resultados similares são descritos na literatura^{96,131}. É interessante notar que , a intensidade do sinal da

amostra SBR 23 é bastante baixo. Variando-se os teores de argila, de 2 a 10 phr, no caso dos nanocompósitos de SBR33/MMT, os picos de difração localizam-se, praticamente, no mesmo ângulo, indicando os mesmos espaçamentos entre as placas de argila (ca. de 1,44 nm), contudo a intensidade dos picos varia significativamente, aumentando proporcionalmente com o teor de MMT (Figura 54). Isto pode estar relacionado a uma mais alta densidade de placas de MMT dispersas pela amostra, e assim um possível aumento no número de aglomerados (tactóides) de argila¹²⁸.

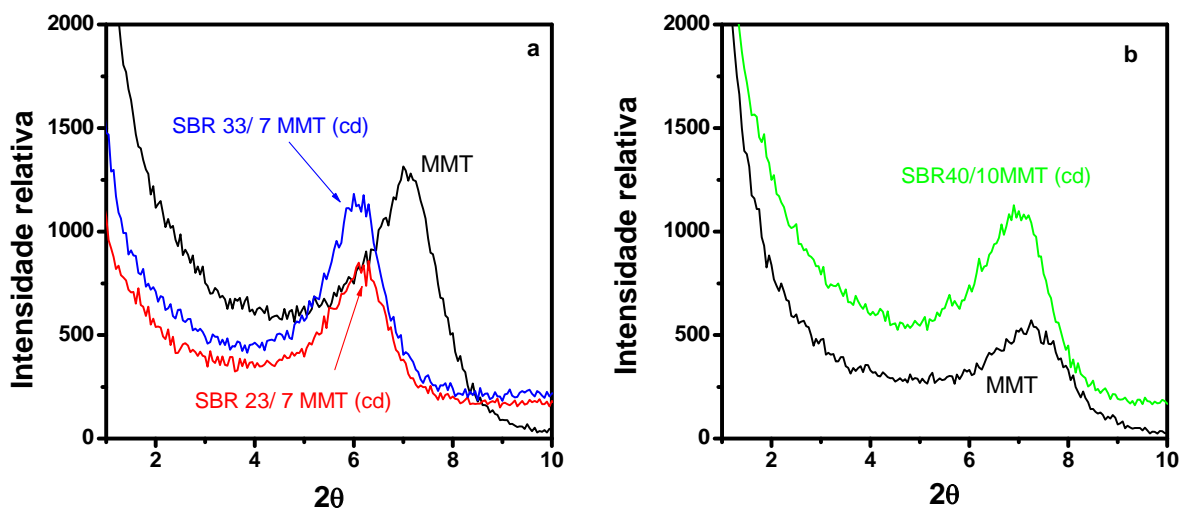


Figura 53. Difratomogramas de raio-X: (a) misturas SBR 23 e SBR 33 com MMT Cloisite Na+; (b) mistura SBR 40 com MMT EXM 757

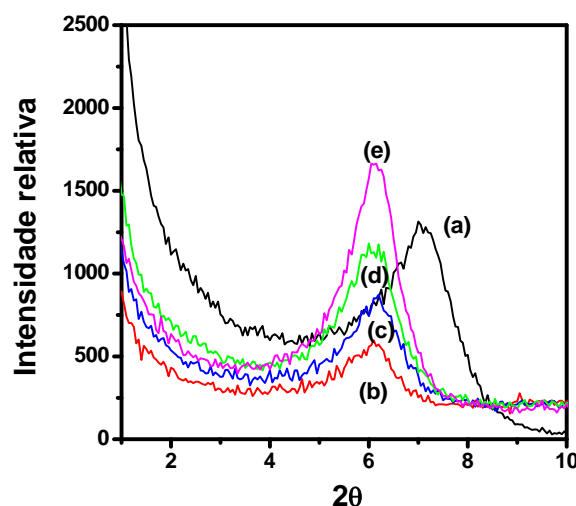


Figura 54. Difratomogramas de raio-X para nanocompósitos SBR 33 com diferentes teores de MMT: (a) MMT; (b) 2 phr; (c) 4 phr; (d) 7 phr; (e) 10 phr

Os difratogramas de raio-X dos nanocompósitos NR/MMT e argila MMT são apresentados nas Figuras 55a e 55b. Os espaçamentos entre as placas calculados pela equação de Bragg são de 1,25 nm para a argila pura, 1,47 nm para a NR/7MMT(cd) e de 1,45 nm para a NR/10MMT(cd) (Figura 55a). Apesar de aumentar o espaçamento entre as placas, observa-se, também, que o aumento do teor de carga implica no aumento da intensidade do pico de difração, possivelmente pela mais alta densidade de placas de argila, como descrito para os demais nanocompósitos estudados. Na amostra com 2 phr de MMT não há presença de um pico definido, enquanto que para a amostra com 4 phr a intensidade é bastante baixa e um espaçamento no valor de 1,59 nm pode ser calculado a partir do ângulo 2θ igual a 5,55. A princípio, a baixa intensidade seria consequência de uma total esfoliação das partículas. Mas, esta diminuição na intensidade do pico para quantidades bem pequenas de argila também foi encontrada por Abdollahi *et al*¹³², que estudou a preparação de nanocompósitos de látex com NR e MMT via coagulação estática. Em seu trabalho, ele diz que a diminuição na intensidade do pico não pode somente ser atribuída a uma possível esfoliação, mas também ao fato de que há uma menor concentração de argila no compósito.

Na Figura 55b é apresentado os difratogramas de raio-X para misturas NR/7MMT preparadas por CDLC e SLC. Ambas amostras deslocam o pico de difração para menores ângulos em relação a MMT pura. Apesar do espaçamento ser o mesmo para as duas amostras, observa-se que a intensidade da amostra preparada por CDLC é mais baixa que a preparada por SLC. Neste caso, semelhante ao descrito para os nanocompósitos com XNBR, isto pode ser atribuído a uma leve melhoria no grau de esfoliação e dispersão mais uniforme da MMT na amostra NR/7MMT(cd) confirmada pelas micrografias MET dos nanocompósitos (Figuras 56a e 56b). A micrografia referente a esta NR/7MMT(cd) apresenta contraste menos intenso, indicativo de mais partículas esfoliadas na amostra.

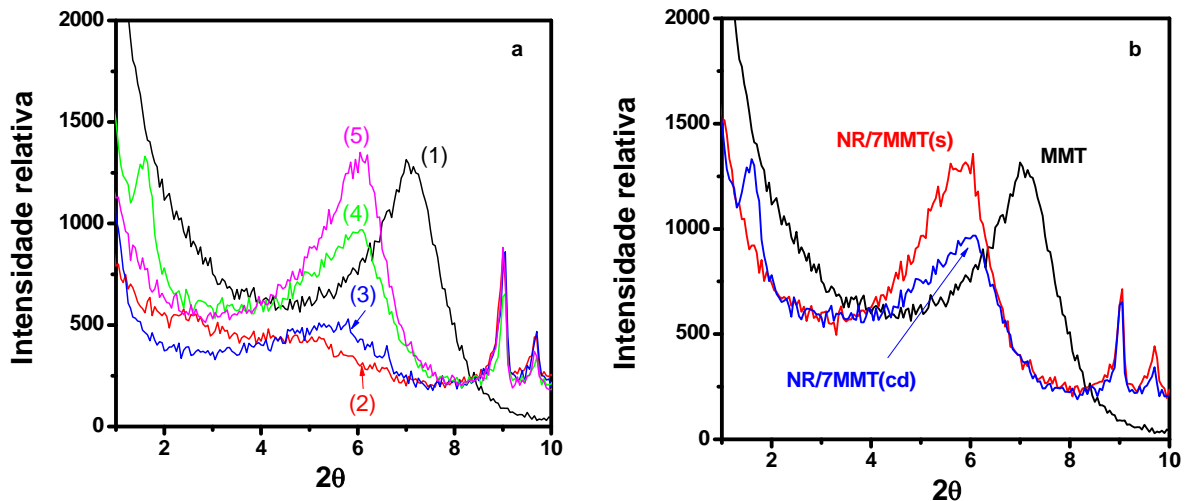


Figura 55. Difratoogramas de raio-X variando: (a) teor de MMT para NR/MMT(cd) - (1) MMT pura; (2) 2 phr ; (3) 4 phr; (4) 7 phr; (5) 10 phr e (b) método de obtenção para amostras NR/MMT

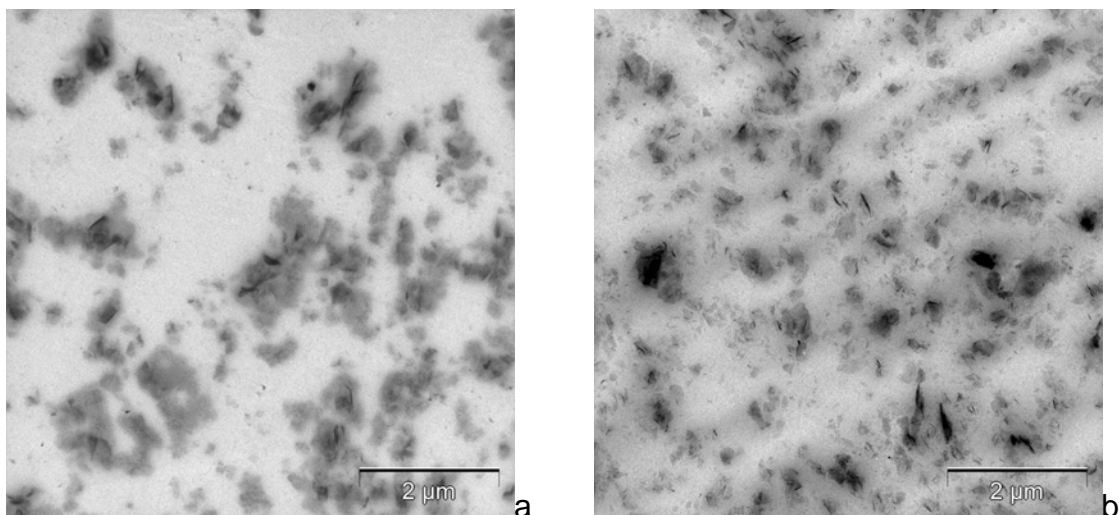


Figura 56. Micrografias MET de NR/7MMT preparada por (a) SLC e (b) CDLC

5.2.2.2 Propriedades viscoelásticas

A influência da adição de argila na viscosidade inicial dos nanocompósitos SBR33/MMT é mostrada na Figura 57 onde a viscosidade relativa em função da fração volumétrica de carga é registrada. Devido a alta viscosidade do composto e a limitação do equipamento, apenas a viscosidade inicial é discutida. A adição de até 4 phr de MMT ($\phi = 0,012$) provocou um considerável aumento na viscosidade. Acima desta quantidade não há influência significativa da adição da argila sendo a

viscosidade relativa bem maior que a calculada pelo modelo de modelo de Guth e Gold (eq. 4 adaptada para viscosidade), tomando como referência partículas isodimensionais³⁵.

O aumento relativo para G' dos diferentes sistemas encontra-se na Figura 58. Independente do teor de estireno, os incrementos mais significativos foram alcançados para os sistemas preparados pelo método CDLC. Nos nanocompósitos SBR/MMT (cd) o aumento em G' deve ser atribuído a formação da rede de carga, e não tanto ao poder reforçante advindo da interação matriz-carga. Isto é um indicativo que, apesar da análise morfológica não indicar uma grande esfoliação, o fato de uma pequena fração volumétrica de carga, provocar este aumento no módulo, só pode ser explicado por uma esfoliação relativamente alta gerando um grande número de partículas, homoganeamente distribuídas, ao longo de toda a matriz polimérica.

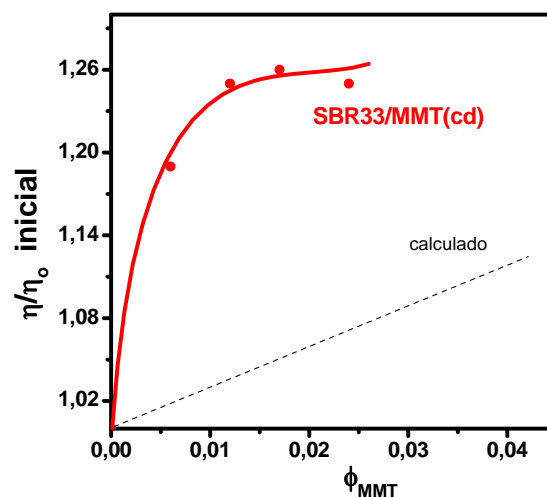


Figura 57. Viscosidade Mooney relativa inicial vs. fração volumétrica de carga dos nanocompósitos SBR33/MMT não-vulcanizados, experimental e calculada segundo Guth e Gold³⁵

Analisando-se a evolução do módulo G' relativo (0,56% de deformação) em função de ϕ , observa-se um significativo aumento do mesmo com o aumento no teor de carga, sendo mais pronunciado para o látex SBR40 do que para o SBR33 (Figura 59a). Os valores mais altos para as amostras com SBR 40 poderiam ser atribuídos a uma maior rigidez proveniente do estireno, o qual provoca maior cisalhamento e melhora a dispersão da carga.

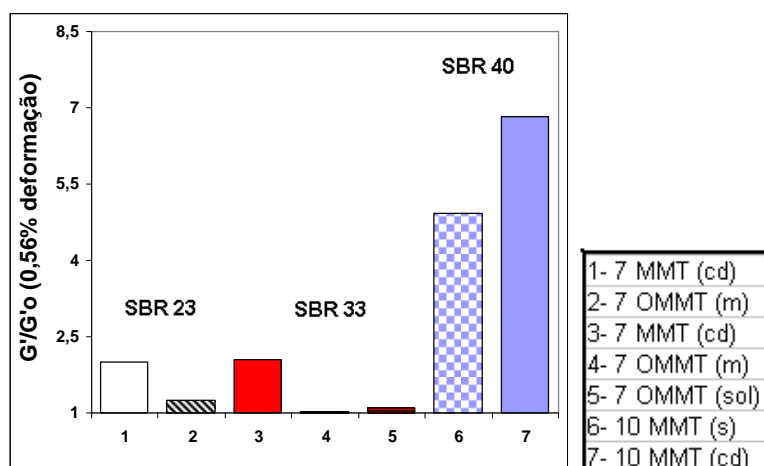


Figura 58. Módulo de armazenamento (G') relativo para nanocompósitos não-vulcanizados SBR com MMT e OMMT, teores 7 e 10 phr

Em um gráfico $\log G'$ em função da fração volumétrica de argila, em escala logarítmica (Figura 59b), novamente, detecta-se duas inclinações distintas, com a possível identificação do ponto de percolação da carga. Observa-se que a concentração crítica, ϕ_c , para o sistema SBR40 (0,011 \approx 1,1%) é inferior a do sistema SBR 33 (0,017 \approx 1,7%), ambos muito menores do que é comumente observado para cargas tradicionais como negro-de-fumo e sílica.

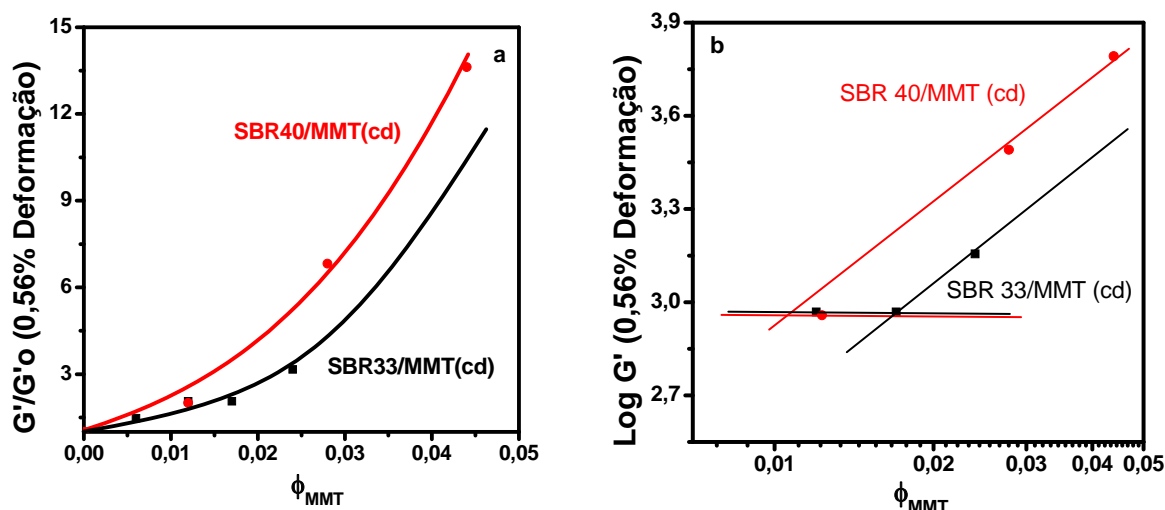


Figura 59. (a) G' relativo em função da fração volumétrica da carga; (b) $\log G'$ vs. fração volumétrica da carga para misturas SBR/MMT não-vulcanizadas

O módulo de armazenamento (G') para os nanocompósitos NR/MMT não-vulcanizados preparados com diferentes teores de argila é apresentado na Figura

60. O módulo de armazenamento aumenta com o aumento do teor de carga; no entanto, cabe salientar que este aumento torna-se significativo quando o teor aumenta de 4 para 7 phr. O valor encontrado para 10 phr é levemente maior que para 7 phr. O valor de G' para a amostra preparada pelo método estático, NR/7MMT(s), encontra-se entre os valores de 4 e 7 phr para o processo dinâmico, o que confirma o maior reforço promovido pelo processo dinâmico.

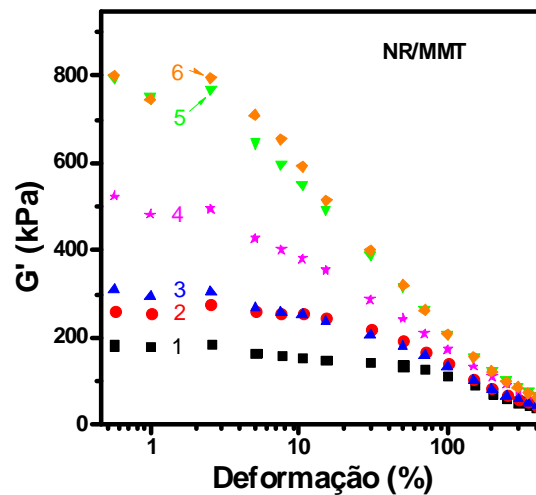


Figura 60. Módulo de armazenamento em função da amplitude de deformação para: 1- NR sem carga; 2- NR/2MMT (cd); 3- NR/4MMT (cd); 4- NR/7MMT (s); 5- NR/7MMT (cd); 6- NR/10MMT (cd), não-vulcanizados

5.2.2.3 Propriedades mecânico-dinâmicas

A Figura 61a mostra os valores de máximo da tangente delta dos nanocompósitos SBR/argila. Segundo Wrona¹³³, a largura da curva tangente delta na região da temperatura da transição vítrea e o valor máximo do fator perda nos sistemas carregados são fortemente influenciados pela carga. Cargas que apresentam melhor e mais eficiente interação com a matriz polimérica apresentam menores valores de $\tan \delta$. Como previsto, uma melhor interação polímero-carga é observada quando a OMMT é utilizada. Nestes nanocompósitos o valor máximo da $\tan \delta$ é menor do que nas amostras preparadas com MMT. Entretanto no caso da SBR 40, para a qual apenas MMT foi utilizado, diferenciando-se as amostras somente pelo método de preparação, a melhor interação polímero-carga, representada pela menor intensidade do pico máximo de $\tan \delta$, é observada para o

processo CDLC. Indicando mais uma vez a maior eficiência deste método na dispersão da MMT.

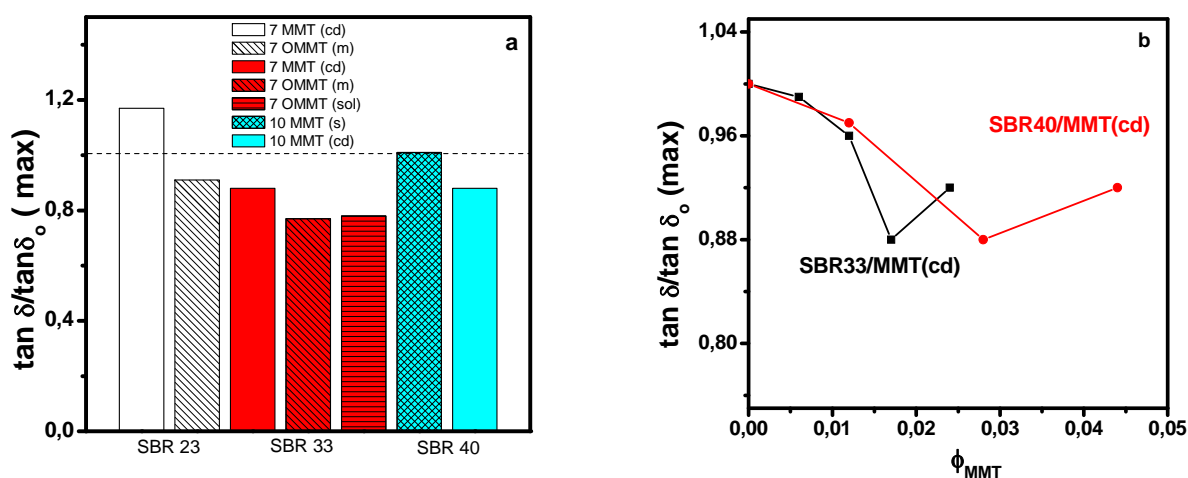


Figura 61. Máximo da tangente delta relativa para nanocompósitos SBR/argilla vulcanizados: (a) preparados por diferentes métodos e (b) com diferentes teores de estireno preparados via CDLC

Observando os nanocompósitos SBR/MMT preparados por CDLC com SBR 33 e SBR 40 (Figura 61b), pode ser visto que os máximos de tangente delta diminuem com o aumento do teor de carga. Resultados similares foram apresentados por Wrana¹³³ para compostos com negro-de-fumo e sílica. Possivelmente a explicação para nossos resultados possa ser a mesma descrita para o caso da sílica, ou seja, esta diminuição se deve ao fato das cadeias poliméricas imobilizadas pela formação de uma rede de carga mais forte não contribuírem mais para a dissipação de energia, considerando que com o aumento do teor de carga, a quantidade de borracha oclusa também aumenta. O aumento do máximo da tangente delta relativa para $\phi > 0,02$ poderia ser atribuído a maior quantidade de aglomerados de argila mal dispersos, os quais não permitem a formação de uma rede de carga tão forte como nos demais casos.

O aumento do teor de carga nos nanocompósitos NR/MMT provoca um aumento no módulo de armazenamento (G') (Figura 62a). Contudo é interessante notar que este aumento é mais significativo quando a concentração de MMT aumenta de 2 para 4 phr e acima desta quantidade não se pode perceber influência significativa do teor de MMT. Quando as amostras com 7 phr de MMT preparadas

por diferentes processos de coagulação são avaliadas (Figura 62b), pode-se perceber que abaixo da T_g não há diferença nos valores de G' para as diferentes amostras, contudo acima da T_g , a amostra preparada pela coagulação dinâmica mostra um aumento de cerca de 1,6 vezes em relação a amostra sem argila; para a amostra preparada via SLC este aumento é somente um fator 1,1.

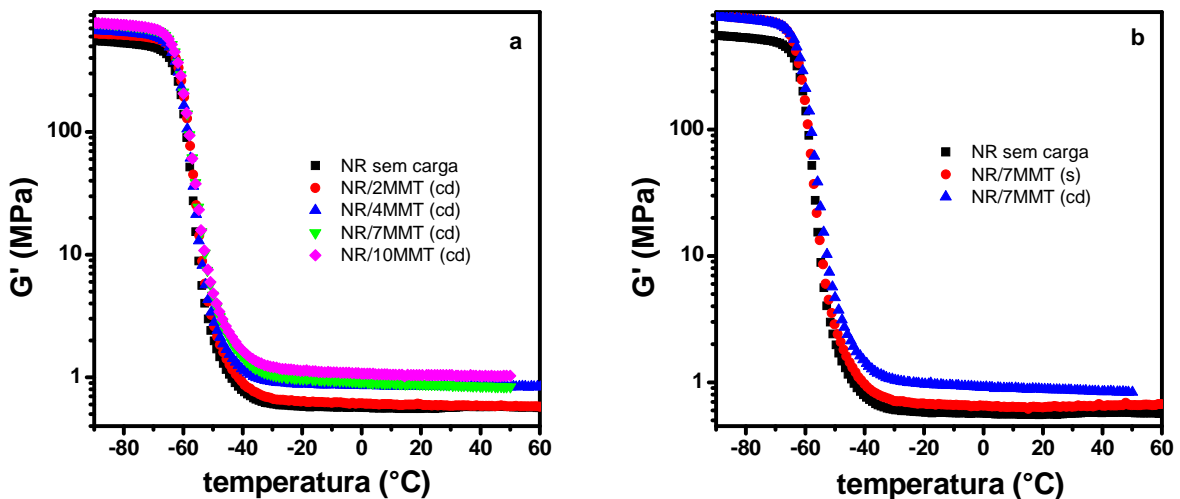


Figura 62. G' vs. temperatura para nanocompósitos NR/MMT vulcanizados (a) com diferentes teores de argila; (b) obtidos por diferentes métodos de preparação

5.2.2.4 Resistência à tração

As diferentes grandezas advindas das curvas de tensão-deformação dos nanocompósitos SBR/argila preparados por diferentes métodos encontram-se na Tabela VI. Uma melhoria no módulo a 200% e na energia de ruptura para SBR40/10MMT (cd), comprova que no processo de coagulação dinâmica contínua a dispersão e portanto, a interação interfacial entre o polímero e a carga é melhor. Quando o tipo de argila, MMT e OMMT, é comparado nos nanocompósitos com SBR 23 e 33, observa-se que valores mais altos foram obtidos para amostras contendo a OMMT, possivelmente isso se deve a melhor interação química entre SBR e OMMT. Pode ser também constatado que valores mais altos para o alongamento na ruptura são obtidos para os nanocompósitos com OMMT. Resultados similares foram encontrados por Sadhu e Bhowmick⁸⁷ em um estudo envolvendo nanocompósitos de SBR com diferentes teores de estireno nos quais a argila foi incorporada via solução.

Tabela VI. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos SBR/argila

Amostra		Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo 200% de deformação (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Energia de ruptura (MPa/mm ²)
SBR 23	sem carga	3,8	236	3,1	1,9	4,4
	7 MMT (cd)	6,2	350	3,0	2,3	10,0
	7 OMMT (m)	6,6	484	2,0	2,1	13,6
SBR 33	sem carga	6,6	373	2,4	2,2	9,8
	7 MMT (cd)	9,0	458	3,2	3,0	18,7
	7 OMMT (m)	9,1	474	2,5	3,3	17,3
	7 OMMT (sol)	8,5	470	3,3	3,8	19,0
SBR 40	sem carga	2,9	382	1,4	1,7	5,6
	10 MMT (cd)	10,2	346	5,1	3,2	19,8
	10 MMT (s)	9,0	389	3,8	3,0	15,8

A Figura 63 ilustra a influência do teor de argila no módulo a 200% de deformação dos nanocompósitos SBR/MMT(cd). Constata-se um aumento significativo, chegando a atingir valores de até 4 vezes maior, para teores de carga de 0,04 em fração volumétrica. Os mais altos valores observados para SBR 40 podem ser atribuídos ao mais alto teor de estireno que torna o material mais rígido, favorecendo também um mais alto cisalhamento e com isto uma melhor dispersão da MMT nestes nanocompósitos. A melhoria nas propriedades mecânicas para nanocompósitos com SBR contendo maiores teores de estireno também é descrita na literatura⁸⁷.

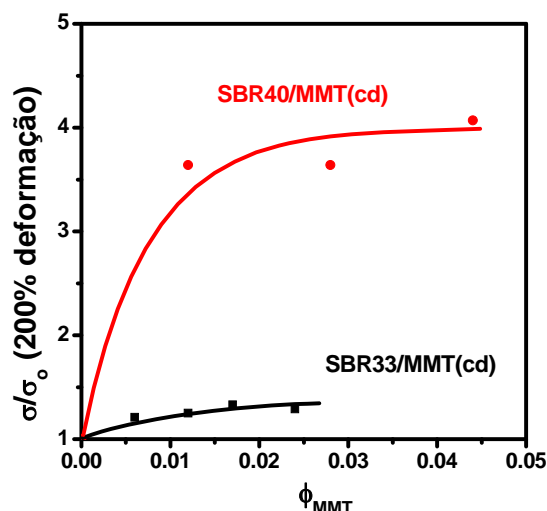


Figura 63. Módulo relativo para 200% de deformação para nanocompósitos SBR/MMT em função da fração volumétrica da argila

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos NR/MMT são apresentadas na Tabela VII. A incorporação de argila (de 2 a 10 phr) exerceu apenas um pequeno efeito na tensão e diminuiu a elongação na ruptura. Contudo é interessante salientar que, da mesma forma que ocorrido em outras propriedades já descritas, os maiores valores de tensão de ruptura e módulo são observados para as amostras com 4 e 7 phr de MMT preparados via CDLC. Possivelmente com apenas 2 phr de MMT não apresente melhorias por ser uma quantidade muito pequena, da mesma forma que a medida que esta quantidade é maior (10 phr), também apresente problemas, porém neste caso, por não ter se atingido uma boa dispersão, uma vez que não há uma boa compatibilidade entre NR e MMT. Se os valores para 7 phr em amostras preparadas por diferentes métodos de coagulação são avaliados, os valores para a amostra preparada via CDLC são levemente superiores, confirmando mais uma vez a melhor dispersão que este método proporciona. Os valores mais baixos observados para alongamento independente da quantidade de amostra ou processo utilizado poderiam ser atribuídos ao fato de que NR e MMT possuem uma baixa interação, ocorrendo a formação de aglomerados que atuam como falhas no material, causando a ruptura do mesmo a menores deformações.

Tabela VII. Propriedades mecânicas dos nanocompósitos NR/MMT

Amostra	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo 200% de deformação (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Energia de ruptura (MPa/mm ²)
NR sem carga	6,9	589	1,0	1,0	11,1
NR/2 MMT (cd)	6,8	489	1,4	1,1	11,1
NR/4MMT (cd)	8,2	486	1,5	1,2	13,4
NR/7MMT (cd)	8,4	494	1,5	1,2	13,9
NR/7MMT (s)	7,0	447	1,3	1,2	11,8
NR/10MMT (cd)	5,6	500	1,3	1,1	8,8

5.2.3 Influência da natureza química do látex nas propriedades dos nanocompósitos

Na tentativa de complementar a investigação sobre a influência da natureza química do látex em relação a metodologia da coagulação dinâmica contínua, neste item serão apresentados os resultados para os sistemas NBR(L2), XNBR, NR e SBR33 produzidos em uma série de 2 a 10phr de MMT, e nas mesmas condições de processo: fluxo elongacional, 25 cm de comprimento de zona de coagulação e 5 bar de pressão.

5.2.3.1 Morfologia

A Figura 64 apresenta os difratogramas de raio-X obtidos para a MMT e nanocompósitos obtidos a partir de diferentes matrizes poliméricas. Praticamente, não há diferença entre os valores de espaçamento basal do plano 001. Independente da natureza do polímero, o valor do espaçamento entre as placas de argila nos nanocompósitos situa-se entre 1,45 e 1,47 nm, enquanto a MMT pura apresenta um valor de 1,25 nm. Assim, pode-se dizer que o processo da coagulação dinâmica contínua dificulta, indiferente do tipo de polímero, a re-aglomeração das partículas de MMT. No entanto a intensidade dos picos é diferente. Isto deve estar relacionado a diferente concentração de tactóides nas amostras.

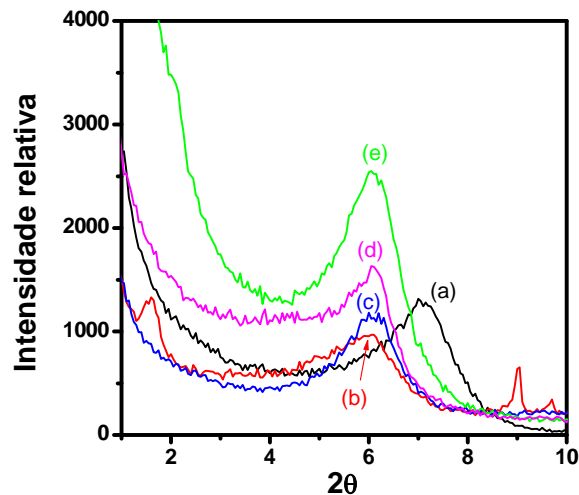


Figura 64. Difractogramas de raio-X de: (a)MMT; (b)NR/7MMT(cd); (c)SBR33/7MMT(cd); (d)XNBR/7MMT (cd); (e)NBR(L2)/7MMT(cd)

Possivelmente devido a uma melhor interação das borrachas polares com a argila natural, uma melhor e mais homogênea distribuição dos tactóides é alcançada. Desta forma uma alta densidade de partículas é registrada o que leva a uma maior intensidade nos difratogramas de raio-X. Contudo é interessante notar que as amostras XNBR e NR, apresentam um menor valor de intensidade, que poderia, neste caso, ser atribuído ao maior grau de esfoliação nestas amostras.

Calculando-se o valor médio de espessura dos tactóides de menor tamanho em cada um dos nanocompósitos representados pelas Figuras 65a a 65d, obtém-se valores de ≈ 6 nm para as borrachas apolares e ≈ 3 nm para as polares. Confirmando que devido a melhor interação matriz-carga foi possível a separação das placas de argila em um maior número de unidades simples aumentando assim a densidade de MMT na amostra.

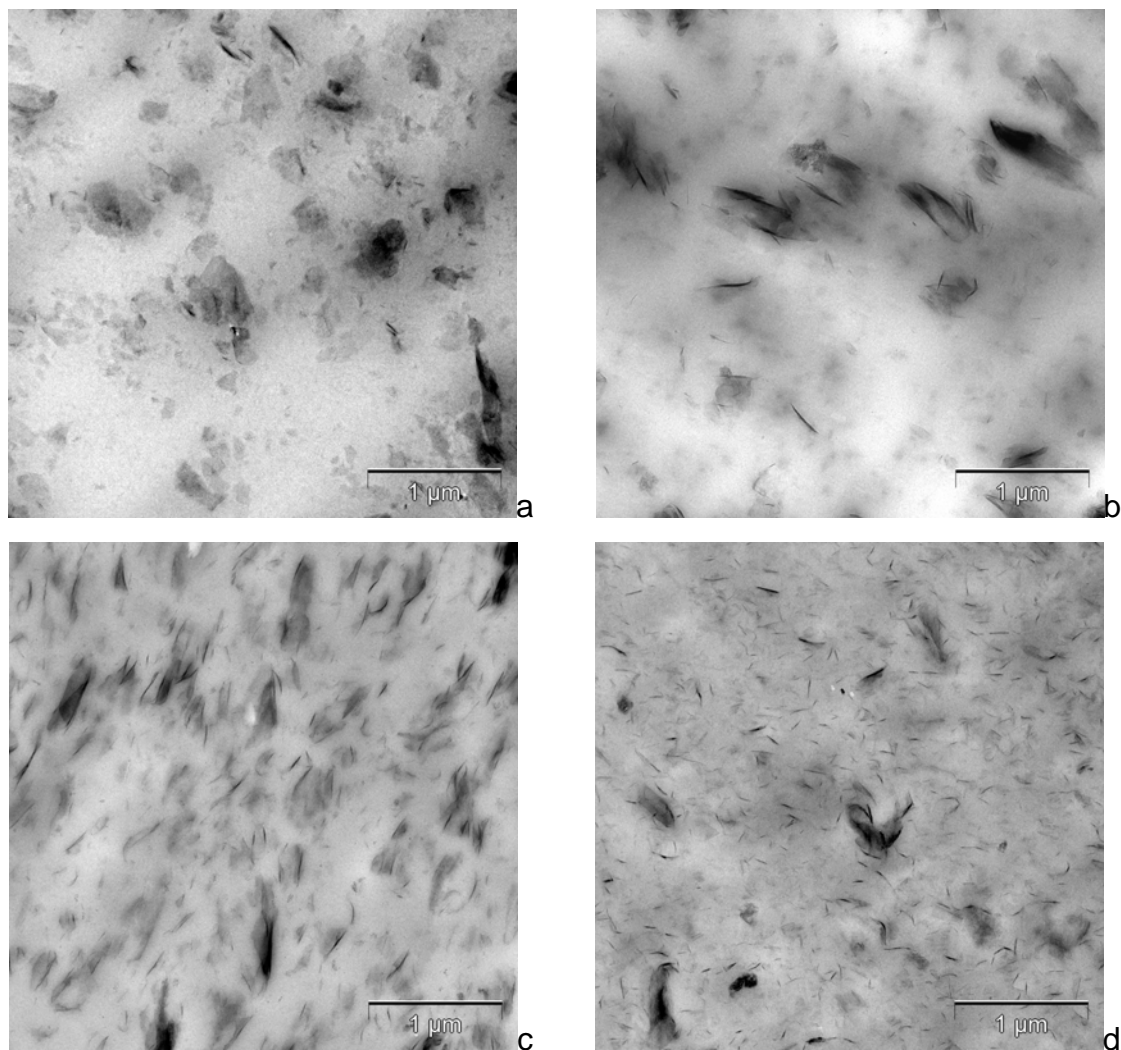


Figura 65. Micrografias MET de: (a) NR/7MMT(cd); (b) SBR33/7MMT(cd); (c) NBR(L2)/7MMT (cd); (d) XNBR/7MMT(cd)

5.2.3.2 Propriedades viscoelásticas

A Figura 66 compara o módulo de armazenamento relativo a 0,56% de deformação dos nanocompósitos não-vulcanizados obtidos por CDLC para diferentes polímeros. Observa-se que o nanocompósito de NR apresenta o maior aumento de G' em relação a amostra sem carga. Sabe-se que os maiores valores de G' a pequenas deformações são influenciados não somente por um maior efeito reforçante da carga mas também pela possibilidade de formação de uma rede de carga. Quando as interações polímero-carga são mais fortes que as interações carga-carga, um reforço do material é alcançado, mantendo a flexibilidade do mesmo. Assim o excessivo aumento do G' para a amostra de NR em relação as

demais poderia ser explicado como a soma de efeitos reforçantes e interações carga-carga mais fortes para esta amostra.

No caso das borrachas polares, seria esperado maior reforço elástico para o nanocompósito de XNBR, devido a presença do grupo carboxila que aumenta a polaridade desta borracha permitindo uma interação matriz-carga mais forte. Contudo, aqui também deve ser levado em conta as interações carga-carga que poderiam ser um pouco maiores para a amostra NBR(L2), bem como o mais alto teor de gel encontrado para este látex, causando um incremento maior no valor de G' em relação a amostra sem carga. Assim, pode-se dizer que a interação polímero-carga nos nanocompósitos SBR33/7MMT (cd) é mais fraca em relação aos nanocompósitos preparados com outras borrachas.

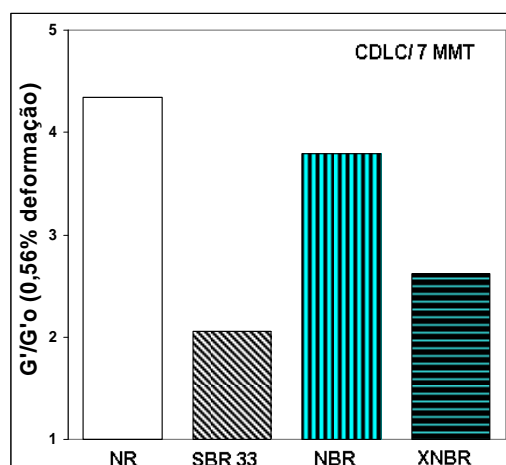


Figura 66. Módulo de armazenamento relativo a 0,56% de deformação para nanocompósitos borracha/7phrMMT não-vulcanizados preparados por CDLC

Em um gráfico $\log G'$, a pequenas deformações, em função da fração volumétrica de argila, em escala logarítmica (Figura 67), constata-se a influência da natureza química do polímero, mais precisamente a polaridade do polímero no ponto de percolação, resultando na sequência $NBR < NR < SBR$. O ponto de percolação da NR ser atingido a frações volumétricas de carga mais baixas do que a SBR pode estar relacionado a maior viscosidade da NR, a qual favorece o maior cisalhamento durante o processo de coagulação dinâmica contínua de látex, promovendo uma melhor dispersão da carga.

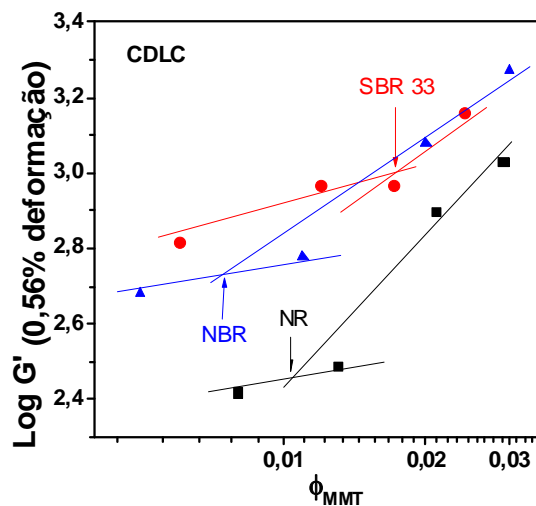


Figura 67. Log G' a 0,56% de deformação vs. fração volumétrica de carga para nanocompósitos não-vulcanizados com diferentes polímeros

5.2.3.3 Propriedades mecânico-dinâmicas

O aumento relativo no valor do módulo de armazenamento, a 25°C e o aumento relativo do máximo da $\tan \delta$ para as amostras em discussão encontra-se na Figura 68. Ocorre um aumento significativo do módulo de armazenamento acima do ponto de percolação, independente da borracha, sendo tanto maior quanto maior a polaridade do sistema, portanto na sequência $XNBR > NBR > NR > SBR$. A diferença pouco significativa observada entre NBR e NR pode estar relacionada a qualidade do látex de NBR, o qual era constituído de um alto teor de gel constituindo-se em um sistema microscopicamente heterogêneo, prejudicando desta maneira as propriedades finais deste nanocompósitos.

Como já discutido anteriormente, os valores máximos da curva de tangente delta indicam a qualidade da interação polímero-carga. Quanto menor este máximo melhor a interação. A Figura 68b apresenta os valores máximos da tangente delta para os sistemas preparados por CDLC com 7 phr de MMT. NR e XNBR apresentam os menores valores indicando que nestes nanocompósitos a interação foi melhor, possivelmente na XNBR, a presença dos grupamentos carboxilados seja responsável por esta afinidade matriz-carga enquanto na NR, a alta viscosidade do sistema deve ter contribuído para a boa dispersão aumentando-se desta forma o número de contatos matriz-carga.

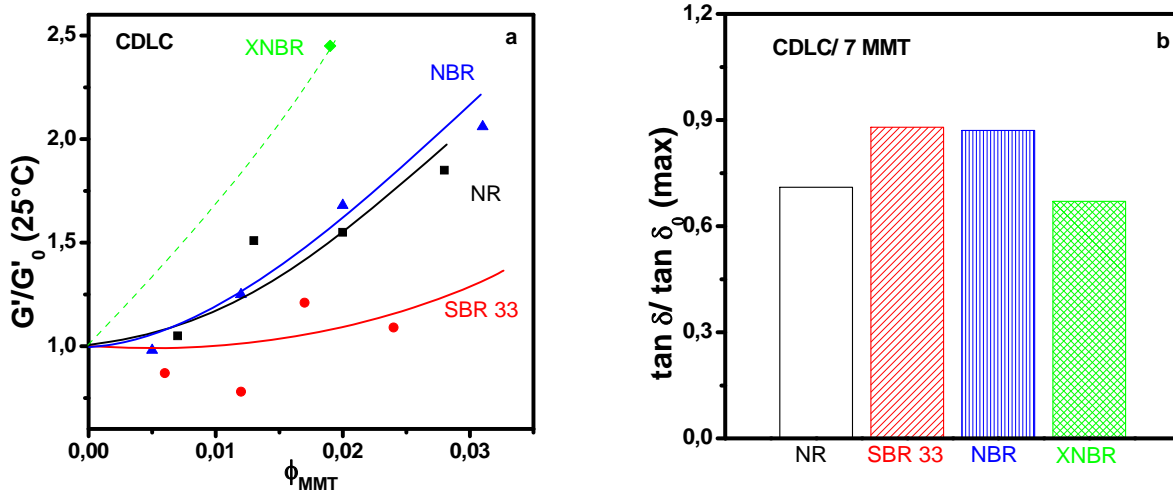


Figura 68. (a) Módulo de armazenamento relativo a 25°C em função da fração volumétrica de carga e (b) máximo da tangente delta relativo para composições vulcanizadas borracha/7MMT preparadas por CDLC

Similar ao que foi apresentado para o módulo de armazenamento, é possível que uma melhoria nas propriedades mecânico-dinâmicas para o nanocompósito NBR(L2)/MMT não tenha sido observada pelo alto teor de gel contido neste látex.

5.2.3.4 Resistência à tração

O comportamento tensão-deformação, da mesma forma que as demais propriedades estudadas, mostra a influência da natureza química e, conseqüentemente da polaridade da borracha nas propriedades finais dos nanocompósitos. Em concordância com os resultados já apresentados, os valores relativos de módulos a 200% de deformação e o alongamento na ruptura para os diferentes nanocompósitos são apresentados nas Figuras 69a e 69b. O grupo das borrachas polares (NBR e XNBR) mostra uma melhoria significativa em termos de módulo a 200% de deformação em relação as respectivas referências sem carga, sendo que esta melhoria é praticamente o dobro do valor da melhoria alcançada com as borrachas do grupo apolar (NR e SBR). Comprovando mais uma vez que a interação entre borrachas polares e a argila natural (MMT), também de natureza polar, possibilita a formação de nanocompósitos com melhores propriedades.

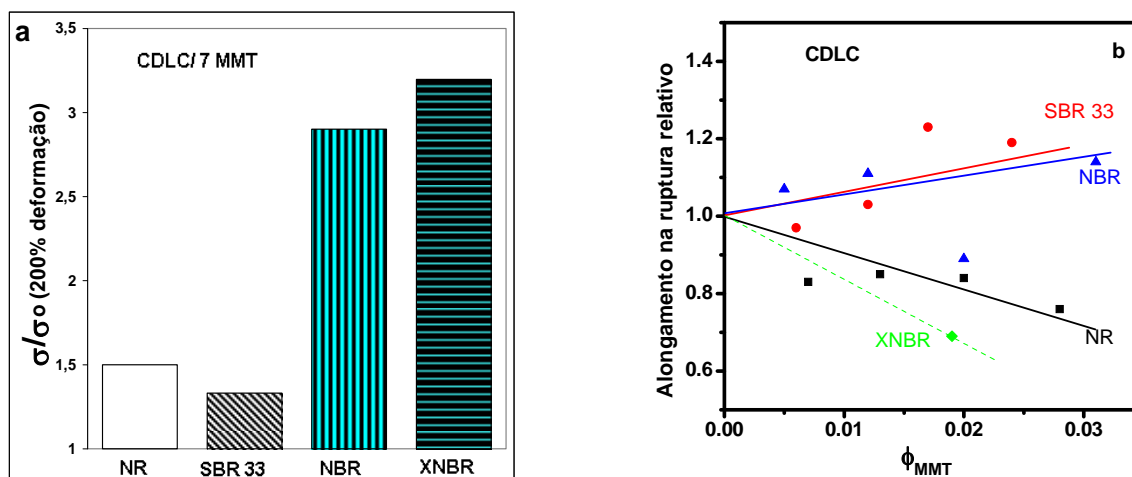


Figura 69. Propriedades mecânicas relativas para nanocompósitos com diferentes borrachas preparados por CDLC: (a) Módulo a 200% de deformação relativo para composições borracha/ 7 MMT (cd); (b) Alongamento na ruptura em função da fração volumétrica de MMT

O alongamento de ruptura relativo apresentado na Figura 69b mostra uma tendência de redução no alongamento para os nanocompósitos com maior módulo dentro de cada grupo de borracha estudado. Possivelmente devido aos altos módulos, um enrijecimento do material é provocado e com isso diminui a flexibilidade, rompendo a amostra a deformações menores.

5.3 NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DE POLIBUTADIENO EPOXIDADO E OMMT

5.3.1 Caracterização dos polímeros epoxidados

O progresso da reação de epoxidação foi monitorado através da determinação do grau de epoxidação via espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN de ^1H). O grau de epoxidação é determinado segundo a equação 30 no item 4.2.1.2. Um exemplo de espectro para borracha BR 55 não-epoxidada e epoxidada é apresentado no anexo II.

A introdução do anel epóxi modifica a flexibilidade da cadeia polimérica, aumentando linearmente a temperatura de transição vítrea (T_g) (Figura 70a). Devido a epoxidação consistir na substituição de uma ligação dupla entre carbonos por um anel epóxi, que contém um átomo de oxigênio, tem-se um aumento da polarização

da cadeia. Quanto maior o grau de epoxidação, maior a polarização. Assim, com o aumento das forças de atração intermoleculares, é necessário mais energia para manter a mobilidade das cadeias poliméricas e desta forma ocorre uma elevação na temperatura de transição vítrea¹³⁴.

O tempo de relaxação medido através da ressonância magnética nuclear de sólidos também permite uma investigação da mobilidade da cadeia polimérica. A fim de avaliar o comportamento das amostras epoxidadas frente a esta interessante técnica e comparar com os resultados de Tg encontrados por DSC, o tempo de relaxação (t_2) foi determinado para as amostras epoxidadas (Figura 70b). Pode ser visto que existe uma boa correlação entre os resultados obtidos por DSC e NMR. Como já discutido, a diminuição da mobilidade da cadeia provoca um aumento na Tg, consequentemente os tempos de relaxação são maiores.

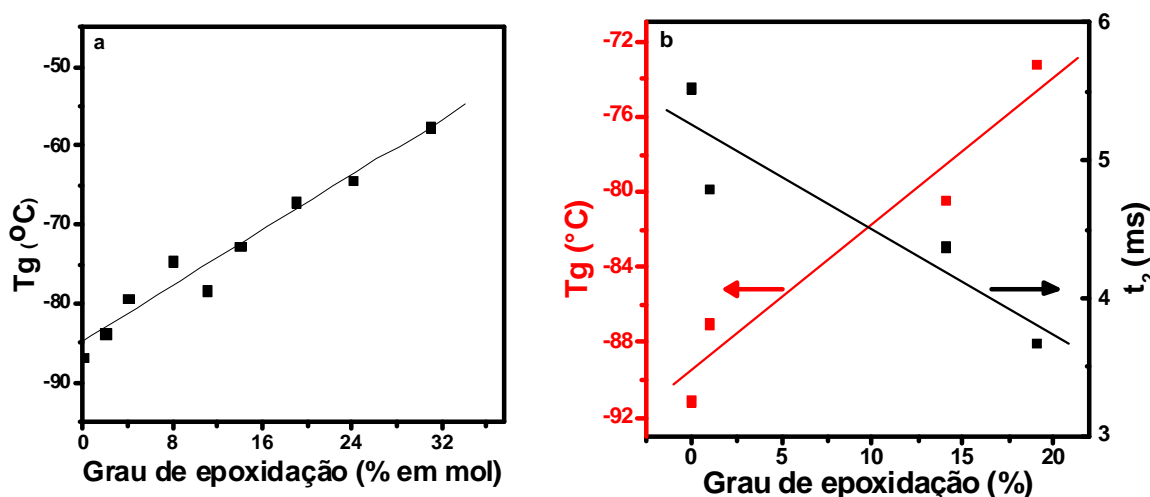


Figura 70. (a) Variação da Tg em relação ao grau de epoxidação para BR 55; (b) Tempos de relaxação determinados por RMN de sólido e Tg determinados por DSC em função do grau de epoxidação

5.3.2 Influência das condições reacionais sobre o avanço da epoxidação

A reação de epoxidação é influenciada diretamente pela proporção molar entre os reagentes. Assim, diferentes proporções molares foram aplicadas para avaliar o comportamento da borracha polibutadieno BR 55 frente a epoxidação.

A Figura 71 apresenta o grau de epoxidação vs. tempo obtido para reações com surfactante Tween 20 realizadas a 50°C e com diferentes proporções molares H₂O₂/C=C/HCOOH. Para os sistemas, nos quais a proporção molar usada permitia

alcançar graus de epoxidação maiores que 20%, foi observado a separação de fase e a coagulação da borracha, evidenciando que sistemas nos quais o solvente é ciclohexano, independente do uso de surfactante e da proporção molar entre os reagentes, não permitem obter valores de epoxidação muito maiores que 20%.

Pode-se observar também que a reação realizada na proporção molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}=\text{C}/\text{HCOOH}$ 1/1/1 (concentração molar 0,96/0,96/0,96) é a mais rápida. Assim, levando-se em conta os resultados da Figura 71, podemos dizer que quando a concentração de ácido é igual à concentração do peróxido de hidrogênio, a reação é muito rápida; evidenciando o mecanismo de reação de primeira ordem em relação ao peróxido de hidrogênio e ácido.

Com relação à Figura 71, ainda podemos observar que quando a concentração de peróxido de hidrogênio é maior que a concentração do ácido (sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}=\text{C}/\text{HCOOH}$ 3/2/1 e 3/3/1), o teor de epoxidação vai aumentando com o tempo reacional. No entanto, a velocidade da reação diminui com o tempo, o que pode ser atribuído a diminuição da concentração de duplas ligações e peróxido de hidrogênio com o aumento do tempo de reação¹²⁴.

Além disso, observamos que para os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}=\text{C}/\text{HCOOH}$ 0,2/2/0,2 (concentração molar 0,11/1,14/0,11) e 0,5/2/0,5 (concentração molar 0,28/1,10/0,28), nos quais a relação da concentração de ácido e peróxido de hidrogênio é um para um e bem menores que a concentração de duplas ligações, as reações são lentas e o grau de epoxidação tende a estabilizar após duas horas de reação. Isto pode ser atribuído ao fato que toda quantidade de peróxido de hidrogênio foi consumida, sendo suficiente para um grau máximo de 18% de epoxidação, no caso da proporção 0,5/2/0,5 (calculada para epoxidar no máximo 25% das ligações duplas) e 7% no caso da proporção 0,2/2/0,2 (calculada para epoxidar no máximo 10% das ligações duplas).

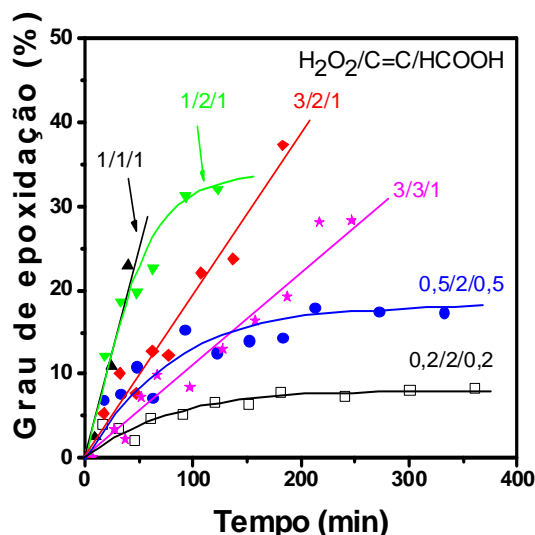


Figura 71. Grau de epoxidação vs. tempo para reações realizadas com BR 55, surfactante Tween 20, a 50°C e diferentes proporções molares $H_2O_2/C=C/HCOOH$

5.3.3 Influência da epoxidação nos nanocompósitos poliméricos

Como citado no item 4.3.4 os nanocompósitos foram obtidos em solução utilizando-se a OMMT, face a sua melhor compatibilidade com o solvente orgânico e a BR apolar.

5.3.3.1 Morfologia

A Figura 72 mostra os difratogramas de raio-X para OMMT e nanocompósitos polibutadieno não-epoxidado e epoxidado em diferentes graus. Pode ser observado que ocorre um deslocamento a menores ângulos em relação a OMMT, indicando possivelmente a intercalação de algumas cadeias poliméricas. Apesar da borracha epoxidada apresentar praticamente os mesmos valores de espaçamento que a não-epoxidada, observa-se uma diferença na intensidade dos picos de difração. A presença de borracha epoxidada reduz significativamente a altura do pico.

Considerando a dificuldade de preparação para a microscopia eletrônica de transmissão que estas amostras apresentaram, análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as respectivas análises da composição qualitativa das amostras foram realizadas (Anexo III e IV). As imagens mostraram que os aglomerados de OMMT são maiores na matriz não-epoxidada. As análises de composição confirmam que estes tactóides, dispersos pela amostra, são

provenientes da argila e não simplesmente resultado de uma possível má dispersão do sistema de cura. Isto poderia explicar a maior intensidade observada para esta amostra nos difratogramas de raio-X, pois a cristalinidade dos aglomerados com tamanhos maiores implicariam na maior intensidade revelada no difratograma.

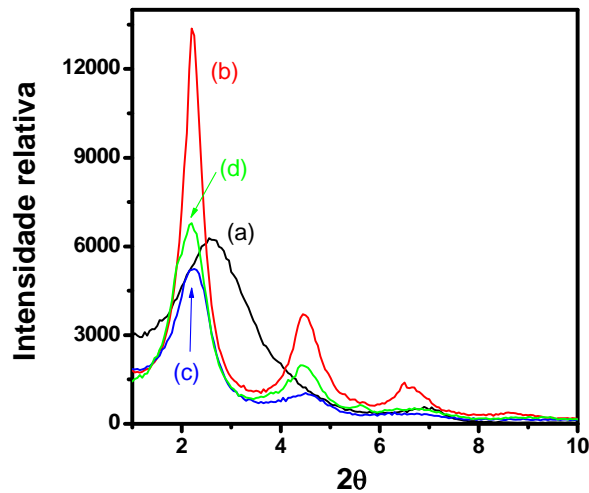


Figura 72. Difratogramas de raio-X de: (a) OMMT; (b) BR/7OMMT(sol); (c) BR 14ep/7OMMT(sol); (d) BR 19ep/7OMMT(sol)

5.3.3.2 Propriedades viscoelásticas

As curvas do módulo de armazenamento (G') vs. amplitude de deformação para os nanocompósitos BR/OMMT são apresentadas nas Figuras 73a e 73b. Da mesma forma que os resultados encontrados para outros nanocompósitos já apresentados neste trabalho, a adição de argila a polibutadienos provoca um reforço no material. Contudo é interessante salientar que o aumento provocado no módulo pela incorporação de 7 phr de OMMT na BR sem epoxidação é cerca de 1,3 vezes em relação a respectiva referência sem carga (Figura 73a), enquanto que para a BR 14% epoxidada este fator sobe para 1,7. Pode-se atribuir este aumento a formação de uma rede de carga mais forte na presença de borracha epoxidada. O efeito Payne é claramente evidenciado através da queda brusca do módulo com o aumento da deformação na Figura 73b. Pode-se atribuir este aumento a formação de uma rede de carga mais intensa na presença de borracha epoxidada. Na Figura 73b, pode ainda ser observado que o aumento do teor de carga promove um pequeno incremento no módulo a pequenas deformações, semelhante ao que o aumento do grau de epoxidação proporciona.

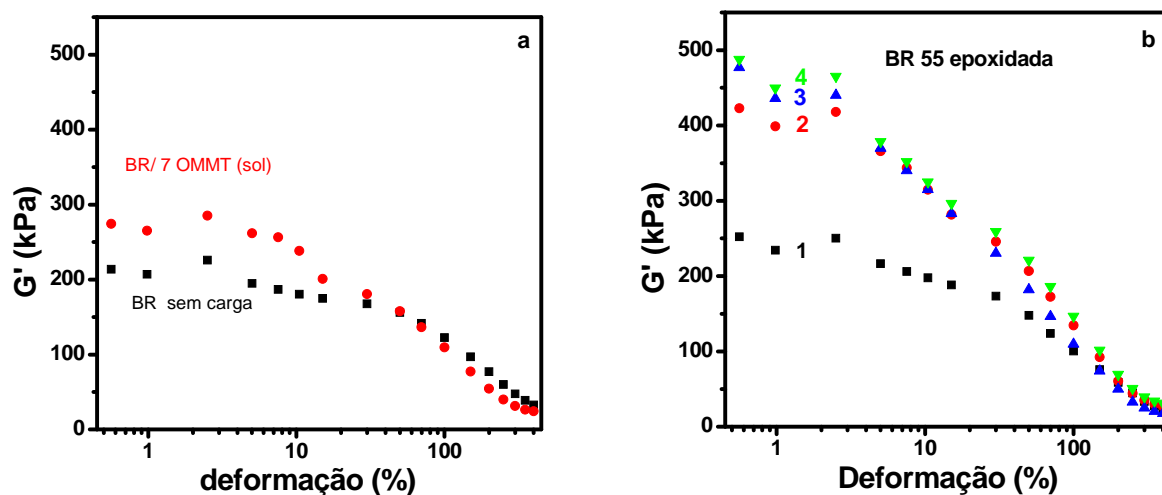


Figura 73. Módulo de armazenamento vs. deformação para nanocompósitos não-vulcanizados (a) BR não epoxidada e (b) BR epoxidada: (1) BR55 14ep; (2) BR55 14ep/ 7 OMMT (sol); (3) BR55 14ep/ 15OMMT (sol); (4) BR55 19p/ 7OMMT

5.3.3.3 Propriedades mecânico-dinâmicas

Os módulos de armazenamento (G') para nanocompósitos BR não epoxidados e epoxidados vulcanizados são apresentados nas Figuras 74a e 74b. Os valores de G' acima da T_g aumentam consideravelmente com a adição da OMMT. No caso das amostras epoxidadas este aumento também é percebido abaixo da T_g (Figura 74b).

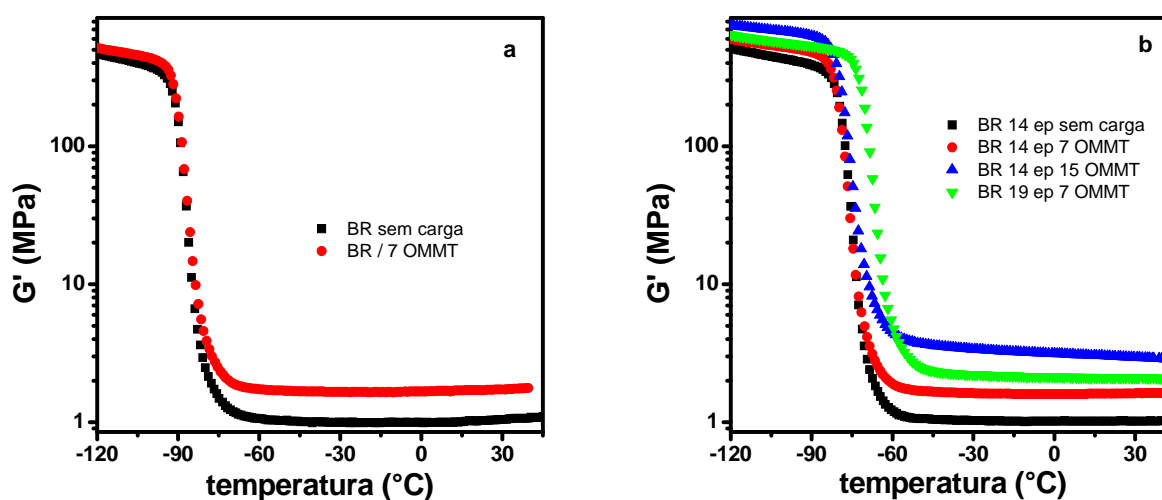


Figura 74. Módulo de armazenamento vs. temperatura para nanocompósitos vulcanizados (a) BR não epoxidada e (b) BR epoxidada

Pode ser observado que o aumento do G' em relação a respectiva referência sem carga é mais significativo quando o teor de epoxidação é maior ou quando o

teor de argila é maior. Estes resultados poderiam ser associados a maior rigidez quando o teor de argila ou grau de epoxidação são maiores.

Como discutido para os resultados dos nanocompósitos preparados a partir de látices, a diminuição no valor máximo de tangente delta indica a interação matriz-carga. A partir da Figura 75, pode ser visto que o valor do máximo na tangente delta reduz na presença da argila devido a imobilização das cadeias poliméricas adsorvidas na superfície da carga, diminuindo assim a quantidade de energia dissipada. O uso da borracha 14% epoxidada nos nanocompósitos com 7 phr OMMT não mostra significativas melhorias com relação a BR não epoxidada, porém se o grau de epoxidação ou o teor de argila são aumentados, pode-se perceber uma maior redução nos valores do pico máximo de tangente delta, tendo em vista que a mobilidade da cadeia diminui e a energia dissipada é menor.

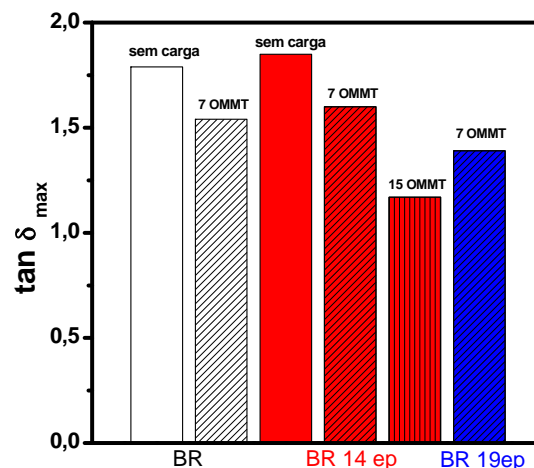


Figura 75. Máximo de tangente delta para nanocompósitos BR/OMMT vulcanizados

5.3.3.4 Resistência à tração

A fim de complementar o estudo das propriedades dos nanocompósitos BR/OMMT, curvas tensão-deformação para os mesmos com e sem epoxidação são apresentadas nas Figuras 76a e 76b. Como esperado, as propriedades mecânicas confirmam os resultados mostrados anteriormente. O uso de BR 14% epoxidada mostra pequenas melhorias nas propriedades finais dos nanocompósitos, sendo necessário para um aumento do módulo o uso de grau de epoxidação ou teor de argila maiores. Os resultados dos valores de módulo a 200% de deformação da amostra 14% epoxidada com 15 phr de OMMT são similares àqueles encontrados para a amostra 19% epoxidada preparada com 7 phr OMMT, o mesmo foi verificado

nos resultados de módulo de armazenamento dos nanocompósitos não-vulcanizados. O maior alongamento observado em todos nanocompósitos pode ser atribuído à alta flexibilidade que a argila confere ao composto, já descrito na literatura¹³⁵. Da mesma forma que a diminuição do mesmo quando o grau de epoxidação é aumentado, estaria associada a menor flexibilidade da borracha devido aos grupos epóxi.

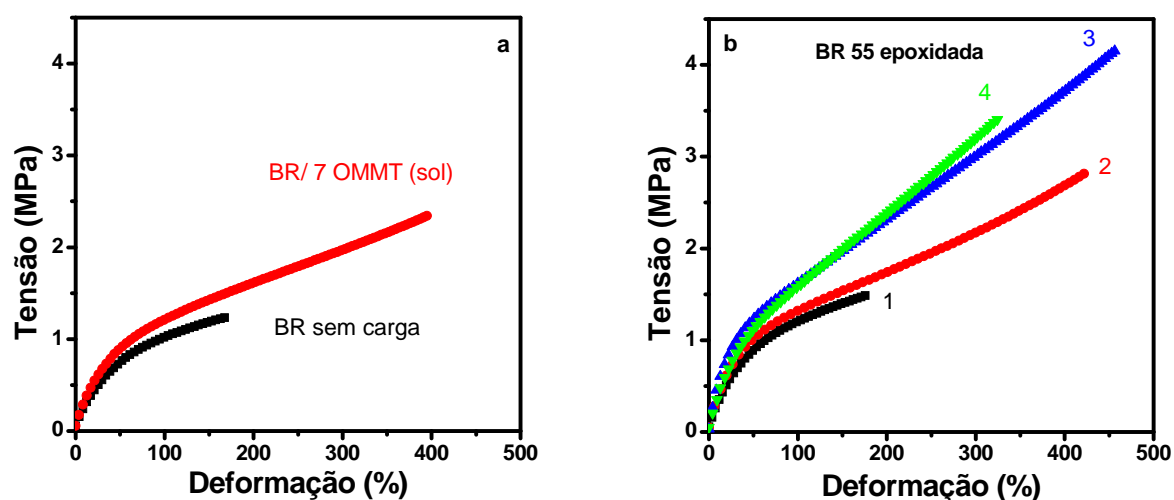


Figura 76. Curvas tensão-deformação para: (a) BR não-epoxidada e (b) BR epoxidada: 1- BR 14ep; 2- BR14ep/7OMMT(sol); 3- BR14ep/15OMMT(sol); 4- BR19ep/7OMMT(sol)

5.4 COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS NANOCOMPÓSITOS

Os resultados da caracterização térmica para nanocompósitos preparados a partir de borrachas polares e argila encontram-se na Tabela VIII. Um leve aumento na T_g em função da fração volumétrica da argila é encontrado para o grupo NBR/MMT (m), preparados em misturador aberto, embora nenhuma influência é observada para o grupo NBR(L1)/MMT (cd). No caso do látex coagulado (NBR(L1)), bem como para a série preparada por SLC, a pequena diminuição na T_g pode ser causada pela presença de compostos de massa molecular baixa não completamente removidos durante a purificação da amostra, podendo os mesmos causarem um efeito plastificante na mesma.

Na decomposição térmica, ambas, temperatura inicial de decomposição (T_{d0}) e temperatura de decomposição máxima ($T_{d_{max}}$) da amostra sem carga preparada a partir de látex NBR(L1) são, sistematicamente, mais altas do que os respectivos

valores obtidos para a NBR sólida. Isto pode ser atribuído ao efeito estabilizante de componentes residuais na NBR(L1), que podem estar sendo incorporados durante a coagulação e não completamente removidos durante a purificação (lavagem) da borracha coagulada. Tendo-se como referência a amostra sem carga, a adição de MMT resulta numa redução na temperatura inicial de decomposição e no aumento da temperatura de decomposição máxima, independente do processo utilizado para a incorporação da MMT. Nas amostras preparadas por CDLC, ocorre, sistematicamente, um aumento linear da $T_{d_{max}}$ com o aumento do teor de carga. Para 10 phr de MMT, a $T_{d_{max}}$ aumentou cerca de 5°C. Este resultado também confirma a tendência observada em nanocompósitos de terpolímero estireno-isopreno-butadieno (SIBR) e epícloridrina (ECO) com OMMT preparados via solução^{89,114}. A mais alta estabilidade térmica foi atribuída a diminuição na permeabilidade ao oxigênio e produtos de decomposição¹¹⁴. Contudo, a maior condutividade térmica das placas, o movimento térmico restrito das moléculas nas galerias e o impacto das placas inorgânicas com uma reação alcalina pode ter um efeito anti-oxidativo e reduzir a cisão homolítica das cadeias de borracha durante o aquecimento. Os nanocompósitos produzidos com OMMT mostram ambas temperaturas, T_{d_0} e $T_{d_{max}}$, menores do que a referência sem carga. Isto poderia ser atribuído a presença de radicais orgânicos na OMMT, que apresenta T_{d_0} igual a 120°C e $T_{d_{max}}$ igual a 315°C, conduzindo assim a uma redução nos respectivos valores dos nanocompósitos. Vários pesquisadores reportaram que a MMT intercalada com uma longa cadeia alifática de um cátion amônio quaternário é instável a temperaturas acima de 180 ou 200°C⁶⁰.

No que se refere aos valores de T_g dos nanocompósitos NBR(L2) preparados com OMMT, não observa-se alteração significativa se comparados ao látex NBR(L2) sem carga; o que pode possivelmente estar associado a presença dos radicais orgânicos que conferem maior mobilidade a cadeia apesar do teor de carga presente.

Os nanocompósitos XNBR/MMT apresentam valores de T_g semelhantes ao látex puro coagulado. Contudo, a estabilidade térmica é melhorada pela adição da MMT, o que é evidenciado no aumento de ca. 10°C na temperatura de decomposição máxima. Estes resultados indicam, que dependendo do tipo de matriz, portanto da interação polímero-argila, a estabilidade térmica do

nanocompósito pode ser maior do que a correspondente matriz polimérica. Os resultados mostram pouca influência do método de obtenção.

Tabela VIII. Características térmicas das misturas não-vulcanizadas preparadas a partir de borrachas polares e argila

Amostra	T _g (±2°C)	T _{d₀} (°C)	T _{d_{max}} (°C)
NBR	-25	328	458
NBR 5 MMT (m)	-24	334	469
NBR 10 MMT (m)	-22	336	465
NBR 15 MMT (m)	-24	334	470
NBR (L1)	-26	346	483
NBR (L1)/ 5 MMT (s)	-26	345	493
NBR (L1)/ 10 MMT (s)	-27	344	483
NBR (L1)/ 15 MMT (s)	-29	340	482
NBR (L1)/ 5 MMT (cd)	-26	342	488
NBR (L1)/ 10 MMT (cd)	-26	333	486
NBR (L1)/ 15 MMT (cd)	-26	341	492
NBR (L2)	-26	306	462
NBR(L2)/ 7 OMMT (m)	-26	245	454
NBR(L2)/ 7 OMMT (sol)	-27	233	458
XNBR sem carga	-23	310	459
XNBR/10 MMT (s)	-23	314	469
XNBR/10 MMT (cd)	-22	311	471

Os resultados de caracterização térmica dos nanocompósitos SBR/argila com diferentes teores de estireno são apresentados na Tabela IX. Quanto a estabilidade térmica, os resultados revelam que a temperatura inicial de decomposição e a temperatura de decomposição máxima não sofrem alterações significativas. No caso dos valores de T_g, praticamente, não há alteração no caso da SBR 23. Contudo, os valores de T_g para nanocompósitos com SBR 33 são levemente superiores se comparados a referência sem carga, indicando a possibilidade de uma melhor

interação devido a maior polaridade promovida pelo mais alto teor de estireno em sua composição.

Tabela IX. Características térmicas para nanocompósitos não-vulcanizados SBR/argila preparados a partir de diferentes metodologias

Amostra		Tg (±2°C)	T d _o (°C)	T d _{max} (°C)
SBR 23	Sem carga	-53	262	462
	7 MMT (cd)	-54	308	460
	7 OMMT (m)	- 52	282	453
SBR 33	Sem carga	-54	286	453
	7 MMT (cd)	- 52	295	458
	7 OMMT (m)	- 52	288	450
	7 OMMT (sol)	- 52	217	462

A Tabela X apresenta as características térmicas para os nanocompósitos NR/MMT com diferentes teores de argila. Nenhuma influência significativa da adição de argila sobre as propriedades térmicas pode ser constatada. O fato da argila não afetar as propriedades térmicas dos nanocompósitos preparados com borrachas apolares (SBR e NR) pode ser atribuído a uma mais fraca interação matriz-carga.

Tabela X. Propriedades térmicas dos nanocompósitos não-vulcanizados NR/MMT

Amostra	Tg (±2°C)	T d _o (°C)	T d _{max} (°C)
NR sem carga	-64	275	378
NR/2MMT (cd)	-63	264	379
NR/4MMT (cd)	-63	284	377
NR/7MMT (cd)	-63	281	367
NR/10MMT (cd)	-63	247	363

Os resultados da caracterização térmica para as amostras de borracha polibutadieno com e sem argila, bem como com e sem epoxidação são apresentados na Tabela XI. Aqui constata-se que a epoxidação reduz a estabilidade

térmica dos compostos, consequência da introdução do anel oxirano, porém a adição da argila provoca um aumento na temperatura de decomposição máxima. O nanocompósito BR14ep/7OMMT(sol) apresentou o maior incremento no valor de temperatura de decomposição máxima (ca. de 70°C). É interessante notar que o aumento do teor argila não contribuiu no aumento da estabilidade térmica.

Como já apresentado anteriormente, a epoxidação aumenta os valores de Tg, entretanto a adição de argila em ambas composições, com e sem epoxidação, não afetou a Tg.

Tabela XI. Propriedades térmicas das amostras BR/OMMT não-vulcanizadas

Amostra	Tg (±2°C)	Td ₀ (°C)	Td _{max} (°C)
BR sem carga	-91	379	511
BR /7 OMMT	-92	373	516
BR 14 ep sem carga	-80	330	463
BR 14 ep/ 7 OMMT	-82	349	537
BR 14 ep/ 15 OMMT	-79	307	473
BR 19 ep sem carga	-73	271	458
BR 19 ep/ 7 OMMT	-73	267	474

5.5 COMPORTAMENTO FRENTE À VULCANIZAÇÃO

As isotermas de vulcanização, também chamadas de isotermas de cura, dos nanocompósitos NBR/MMT preparados por CDLC e SLC mostram um comportamento típico com curtos tempos de indução e aumento no torque com o tempo de aquecimento, ou seja, com a vulcanização (Figura 77). Composições obtidas em misturador aberto, a partir da borracha sólida, mostram, mais nitidamente, a queda típica no valor do torque causado por uma diminuição na viscosidade com o aquecimento. Além disso, o tempo de segurança (t_{2S} - tempo de scorch) observado para o látex coagulado (NBR(L1)) é consideravelmente menor do que o da NBR sólida. Isto pode ser devido a uma quantidade de resíduos

provenientes do sistema emulsificante, como ácidos graxos¹³⁶. A influência da MMT na cinética de cura resulta numa diminuição do tempo de segurança, além disso, uma pequena redução na taxa de cura pode ser observada em relação a amostra sem carga. Ambos efeitos são mais pronunciados para os nanocompósitos preparados por CDLC comparados com os preparados pelos dois outros métodos. O baixo valor de t_{2S} pode ser atribuído ao ambiente alcalino gerado pela Na-MMT, enquanto certas reações secundárias no complexo processo de cura com enxofre poderiam ser responsáveis pela diminuição na taxa de vulcanização.

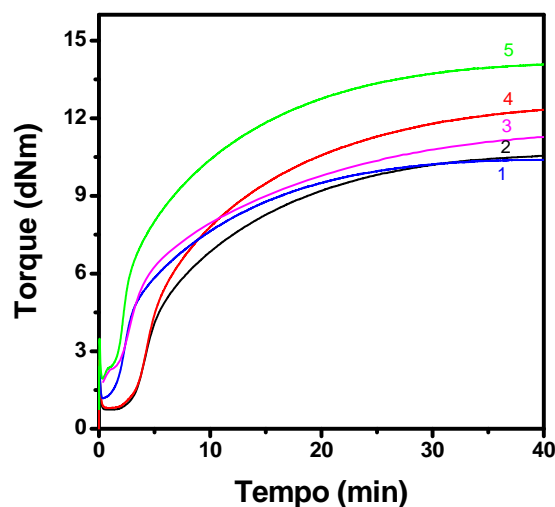


Figura 77. Evolução do torque em função do tempo de vulcanização para: (1) NBR (L1) sem carga; (2) NBR sólida sem carga; (3) NBR(L1)/10MMT (cd); (4) NBR/10MMT (m); (5) NBR(L1)/10MMT (s)

As isotermas e características de cura de nanocompósitos de NBR com diferentes tipos de argila em função do método de obtenção são apresentadas na Figura 78, enquanto a Tabela XII apresenta a influência do teor de carga. Um comportamento oposto ao observado para as amostras com MMT é notado para aquelas com OMMT, o qual é caracterizado por uma velocidade de reação consideravelmente mais alta, fenômeno atribuído aos sais quaternários de amônio presentes na MMT modificada organicamente⁷⁸.

Como esperado, os nanocompósitos mostram um efeito reforçante, que fica evidente no aumento da variação do torque, ΔS , a medida que o teor de argila aumenta. O aumento menos acentuado de ΔS no caso dos nanocompósitos NBR(L2) produzidos por CDLC poderia ser explicado por um residual de compostos

de baixo peso molecular não removido no processo de lavagem e que atuariam como plastificantes.

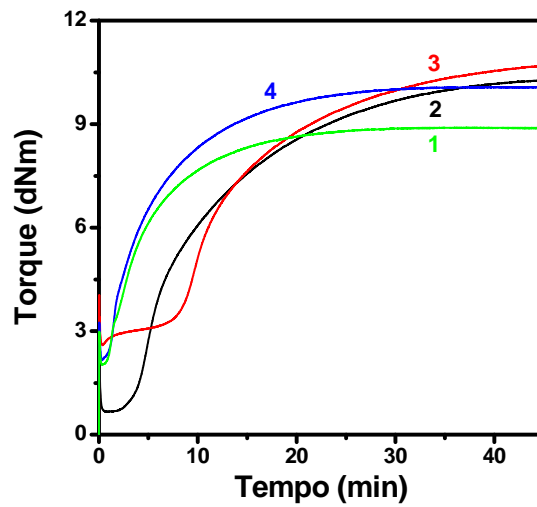


Figura 78. Torque em função do tempo para: (1) NBR(L2)/7 OMMT (sol); (2) NBR/7 MMT (m); (3) NBR(L2)/7 MMT (cd); (4) NBR(L2)/7 OMMT (m)

Tabela XII. Características de vulcanização das misturas NBR e NBR(L2) com MMT

Método de preparação	Teor de MMT (phr)	ΔS (dNm)	t_{2s} (min)	t_{90} (min)
NBR (L2)/MMT (cd)	0	7,44	0,7	21,7
	2	7,40	1,2	28,0
	4	7,22	1,4	30,7
	7	8,33	0,9	31,4
	10	8,74	0,8	31,1
NBR/MMT (m)	0	8,81	2,8	23,8
	2	8,79	2,8	26,2
	4	9,09	2,9	26,4
	7	9,69	2,7	26,6
	10	10,26	2,5	26,7

Os nanocompósitos XNBR/MMT mostram comportamento similar àqueles com NBR (Tabela XIII). A adição de MMT provocou um apreciável aumento no torque mínimo, indicativo de que ocorreu um aumento na viscosidade das composições. Este comportamento é compatível com a formação de uma estrutura parcialmente esfoliada da argila, capaz de formar uma reticulação física com a matriz de borracha, imobilizando uma fração da mesma, dificultando o escoamento das cadeias e resultando em um aumento na viscosidade. A diferença entre o máximo e o mínimo do torque (ΔS), aumentou significativamente pela presença de MMT, e se o valor do torque está relacionado com a densidade de cura, pode-se dizer que a MMT contribui para um aumento na densidade total de cura. Resultados similares foram observados para nanocompósitos NBR/MMT estudados por Nah e seu grupo⁹³. Varghese *et al*¹³⁷ também observou um maior ΔS nas curvas reométricas para nanocompósitos preparados com diferentes argilas incorporadas em misturador aberto, em relação a compósitos tendo sílica como carga. Ele atribuiu este aumento a um maior reforço alcançado com os silicatos quando estes estão esfoliados ou intercalados na borracha. Quanto a velocidade de cura, uma leve redução nos valores de t_{2S} pode ser observada, porém quando os valores da constante de velocidade (k) são avaliados percebe-se que praticamente não há influência da MMT, bem como do processo utilizado na preparação.

Tabela XIII. Parâmetros de cura das misturas XNBR/MMT

Amostra	ΔS (dNm)	t_{2S} (min)	t_{90} (min)	k (min^{-1})
XNBR sem carga	6,14	0,7	30,0	0,07
XNBR/10 MMT (s)	9,52	0,5	35,8	0,06
XNBR/10 MMT (cd)	10,37	0,5	28,8	0,08

As Figuras 79a e 79b mostram a influência do teor de MMT sobre a variação do torque (ΔS) e o tempo ótimo de cura (t_{90}) para os sistemas com SBR33 e SBR40, respectivamente. Para o SBR33 o t_{90} aumentou enquanto a diferença entre o máximo e o mínimo torque (ΔS) diminuiu com o teor de MMT (Figura 79a). Resultados similares são reportados na literatura para nanocompósitos de SBR¹³⁸ e EPDM¹³⁹ preparados em misturador fechado. Este comportamento é atribuído a uma

parcial absorção dos agentes de cura pela superfície da carga. O oposto pode ser observado no sistema SBR 40 onde o t_{90} diminuiu e o ΔS aumentou (Figura 79b). Mousa e Karger-Kocsis¹⁴⁰ reportaram a redução do t_{90} bem como o aumento do ΔS para nanocompósitos SBR/OMMT preparados em misturador aberto e atribuíram isto a uma mais alta densidade de cura e melhor dispersão da carga. Assumindo que o ΔS pode ser associado a densidade de cura, deduz-se que a densidade de cura dos nanocompósitos SBR40/MMT aumenta com o teor de carga enquanto que a densidade de cura dos nanocompósitos SBR33/MMT diminui. Isto está em acordo com os resultados obtidos na determinação do grau de inchamento a serem discutidos posteriormente.

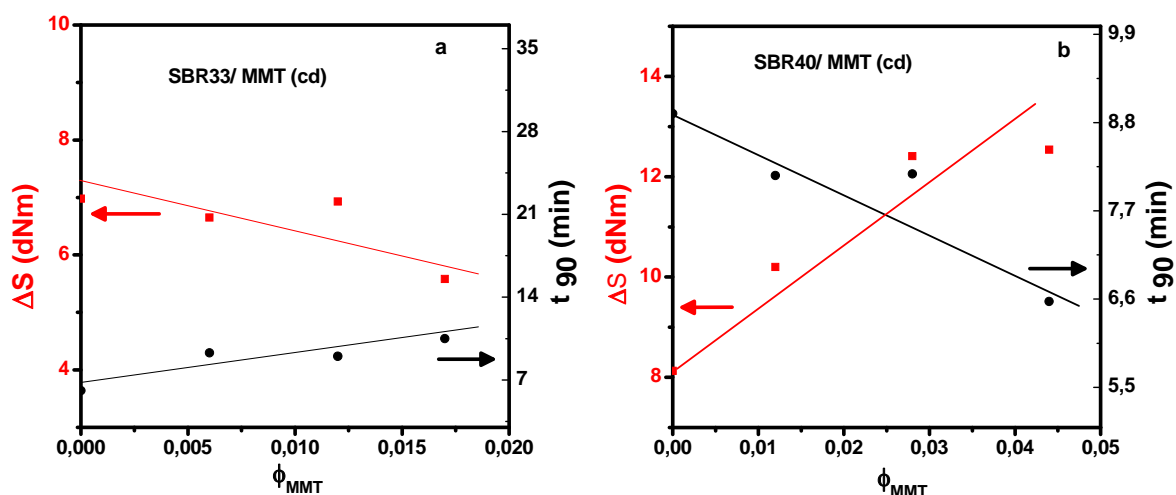


Figura 79. ΔS e t_{90} determinados a partir das curvas reométricas em função da fração volumétrica de carga nas composições (a) SBR33/MMT e (b) SBR40/MMT

As características de cura para os nanocompósitos NR/MMT são reportadas na Tabela XIV. A partir destes resultados, pode ser visto que a presença de argila diminui tanto o t_{2S} como o t_{90} , tornando a velocidade de reação de vulcanização mais rápida, o que pode ser confirmado pelos valores mais altos da constante k . Os valores de ΔS aumentaram na presença de MMT, contudo para a amostra com 10 phr, uma leve redução pode ser observada. Isto poderia ser explicado por uma pobre interação na interface matriz-carga, devido a uma pior dispersão provocada pela maior quantidade de carga. López-Manchado *et al*⁷⁹ encontrou resultados similares para nanocompósitos NR com 10 phr de MMT preparados em misturador aberto. Se comparadas as características de cura para os nanocompósitos com 7 phr MMT preparados via CDLC e SLC, observa-se que o nanocompósito preparado

via SLC apresenta menor ΔS e t_{90} levemente maior, confirmando uma dispersão não tão uniforme e interação polímero-carga mais fraca quando o processo estático é utilizado.

Tabela XIV. Características de cura para nanocompósitos NR/MMT

Amostra	ΔS (dNm)	t_{2S} (min)	t_{90} (min)	k (min ⁻¹)
NR sem carga	4,26	3,0	4,6	1,67
NR/2MMT (cd)	4,82	3,2	5,0	2,10
NR/4MMT (cd)	4,79	1,5	4,6	2,62
NR/7MMT (cd)	4,81	2,2	3,5	2,39
NR/7MMT (s)	4,31	2,3	3,9	2,11
NR/10MMT (cd)	4,04	1,5	3,8	1,69

As Figuras 80a e 80b mostram o comportamento do torque e do tempo ótimo de cura (t_{90}) dos nanocompósitos obtidos a partir de diferentes látices preparados nas mesmas condições de processo (fluxo elongacional, 25 cm de comprimento de reator e pressão 5 bar) em relação a suas respectivas referências sem carga. Nos dois parâmetros observa-se a influência da carga. Em ambos casos pode-se perceber que a adição de MMT influencia no torque, que é consequência da densidade de cura e da presença da carga. Para os nanocompósitos onde uma maior e melhor dispersão foi observada em sua morfologia, um aumento do ΔS com o aumento do teor de carga é observado. Como já descrito anteriormente, no caso dos nanocompósitos com SBR, o menor ΔS poderia ser atribuído a mais pobre interação polímero-carga. Da mesma forma, que no caso dos nanocompósitos NR/MMT com 10 phr, possivelmente a redução esteja associada a uma má dispersão quando teores mais altos de argila são empregados, sugerindo a necessidade de uma re-adequação dos parâmetros de processo para estas situações. O aumento nos valores de t_{90} , como anteriormente citado, podem ser atribuídos a certas reações secundárias do complexo processo de cura com enxofre, bem como a interações mais fortes entre os agentes de cura e a argila do

que as interações agente de cura-polímero. No caso da NR, o efeito da argila foi menos significante.

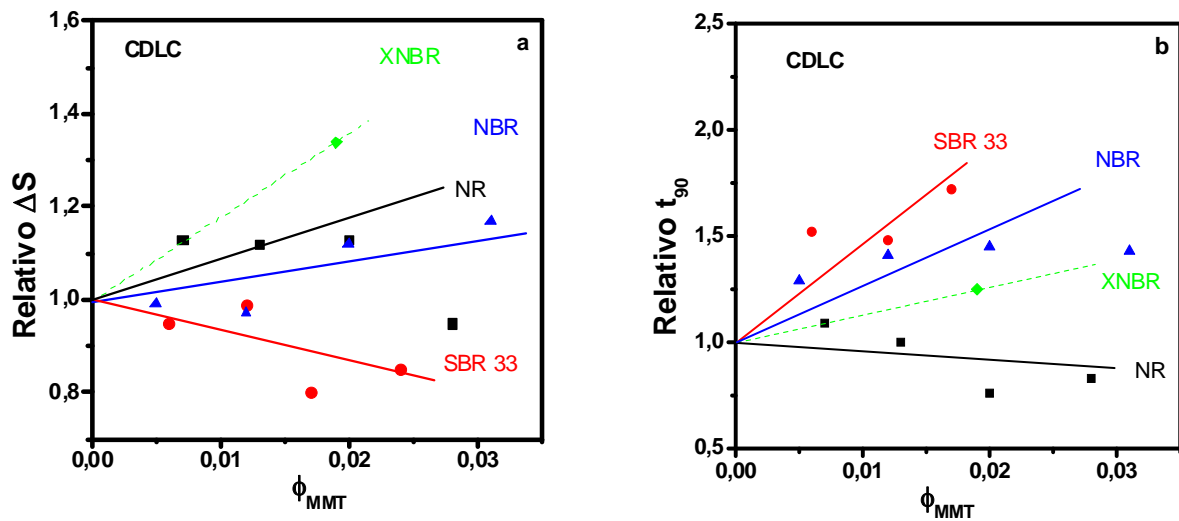


Figura 80. (a) ΔS relativo e (b) t_{90} relativo vs. fração volumétrica de carga para nanocompósitos de diferentes polímeros preparados por CDLC

Os efeitos da epoxidação e da argila nos nanocompósitos BR/OMMT podem ser vistos nas Figuras 81a e 81b. Pode ser visto que tanto nas amostras não epoxidadas como nas epoxidadas, a adição da argila resulta num aumento do torque máximo. Avaliando os nanocompósitos com BR epoxidada e 7 phr OMMT (Figura 81b), observa-se que a amostra com grau de epoxidação 14% mostra um torque máximo um pouco maior que a com 19%. Teh e seu grupo¹⁴¹ em seu estudo de nanocompósitos de NR/OMMT usando borracha natural epoxidada como compatibilizante associou o aumento do torque máximo a um maior teor de esfoliação. Em nosso caso, isto poderia estar relacionado ao fato que a maior polaridade da borracha epoxidada em maior grau dificulta a interação com a argila organicamente modificada, prejudicando a dispersão da carga. Como esperado e já observado ao longo deste trabalho, a adição de OMMT reduz o tempo de segurança. Este efeito foi também observado por Teh e seu grupo¹⁴¹. Entretanto, é interessante perceber na Figura 81b que a adição de OMMT em sistemas nos quais a borracha epoxidada é usada como principal componente e não como compatibilizante que a forma da curva reométrica é bastante alterada.

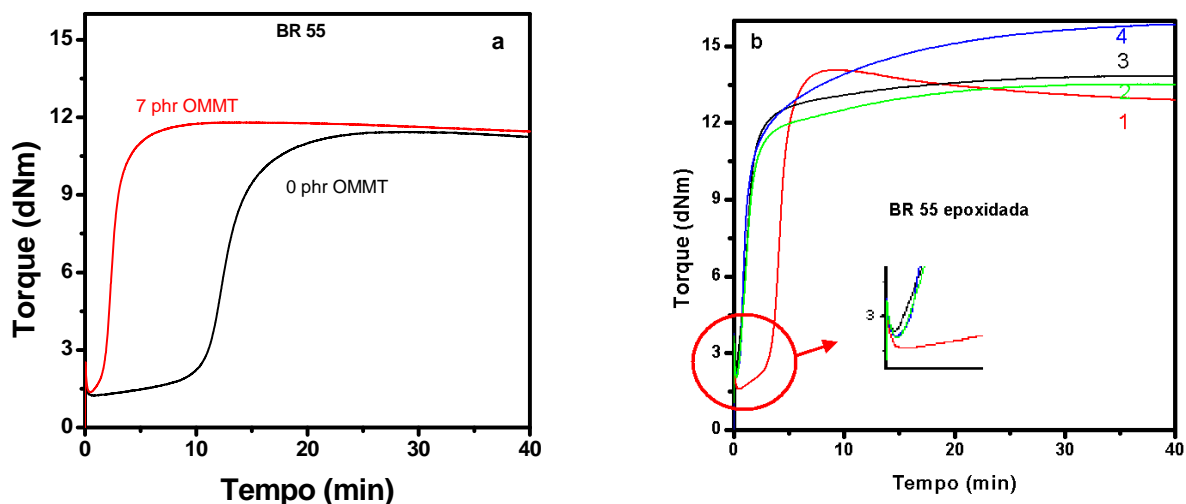


Figura 81. Torque vs. tempo para: (a) BR não epoxidada e (b) BR epoxidada: (1) BR55 14ep; (2) BR55 19ep/ 7 OMMT (sol); (3) BR55 14ep/ 7OMMT (sol); (4) BR55 14ep/ 15OMMT

5.6 INTERAÇÃO POLÍMERO-CARGA

As micrografias da NBR/MMT preparada em misturador aberto, NBR(L1)/MMT preparada via SLC e CDLC (Figuras 23 e 24) sugerem que a dispersão da argila e, conseqüentemente, a formação de uma maior superfície de contato polímero-carga são determinadas pelas condições de síntese dos nanocompósitos. O teor de polímero firmemente aderido, ligado a MMT (“bound rubber”), foi determinado por exaustiva extração em um bom solvente (2-butanona) sob condições idênticas de temperatura, tempo e razão amostra/solvente. A fração mássica do polímero não extraído pode, assim, ser considerada um indicativo da área de contato, interface polímero-carga formada. Os resultados indicam que a fração em peso aumenta no sentido dos nanocompósitos preparados por misturador aberto (9,3%) para os obtidos por SLC (10,8%) alcançando o valor máximo (17,3%) para os preparados por CDLC. Esta seqüência confirma o discutido acima em relação as imagens de MET e a correlação da intensidade dos difratogramas de raio-X com a morfologia dos nanocompósitos.

Espectros de infravermelho realizados no resíduo de borracha/argila (“bound rubber”) revelaram uma interação molecular entre os grupos acrilonitrila do polímero e a argila (Figura 82). Um deslocamento para números de onda maiores da vibração –CN na fração “bound rubber” dos nanocompósitos foi observado. Enquanto no

látex coagulado NBR(L1) a vibração –CN ocorreu em 2237 cm^{-1} , nas amostras preparadas por SLC foi observado em 2241 cm^{-1} e nas amostras preparadas por CDLC em 2244 cm^{-1} . Este deslocamento do número de onda indica uma evidente perturbação nas interações dipolo-dipolo da borracha pura e reforça que tenha ocorrido um aumento na força da interação polímero-carga. Devido a atividade de superfície que as placas de argila exibem, pode ser assumido que o efeito observado indica que o método CDLC resulta em um encobrimento mais intenso de um grande número de partículas polares do silicato.

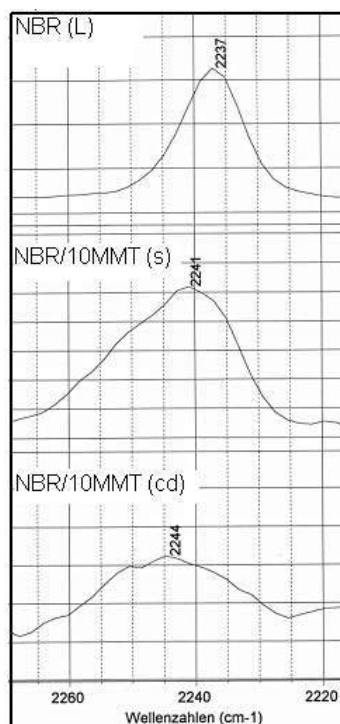


Figura 82. Deslocamento da vibração –CN nas misturas NBR(L1)/MMT em função do método de preparação

A interação polímero-carga pode ser avaliada, além do “bound rubber”, por técnicas tais como: inchamento e ressonância magnética nuclear em estado sólido. Nos resultados de inchamento, espera-se inicialmente uma diminuição do mesmo quando uma carga é adicionada, uma vez que a quantidade de polímero no sistema total seria menor e que a carga não absorve solvente. O tempo de relaxação (t_2), obtido a partir de medidas de RMN em estado sólido, também pode mostrar indicativos da qualidade da interação polímero-carga. O t_2 está associado a mobilidade das cadeias, dessa forma, espera-se que na presença de uma forte interação polímero-carga, os valores de t_2 diminuam, uma vez que as partículas da

carga reduzem o movimento das cadeias. As Figuras 83a e 83b apresentam, respectivamente, o grau de inchamento e os valores de tempo de relaxação para os nanocompósitos NBR/MMT preparados por CDLC e misturador aberto, como uma função da fração volumétrica de MMT. O inchamento para os nanocompósitos preparados em misturador aberto sofre um pequeno aumento em relação a borracha sem carga, o que poderia ser atribuído a presença de agregados, confirmados pelas imagens de MET. No caso dos nanocompósitos obtidos pelo método CDLC, a tendência de redução do inchamento com o aumento do teor de carga é confirmada. Na Figura 83b constata-se que há uma tendência linear de redução dos tempos de relaxação em ambos os grupos de nanocompósitos, contudo para o grupo preparado a partir de látex a inclinação é mais acentuada, indicativo de uma maior interação polímero-carga.

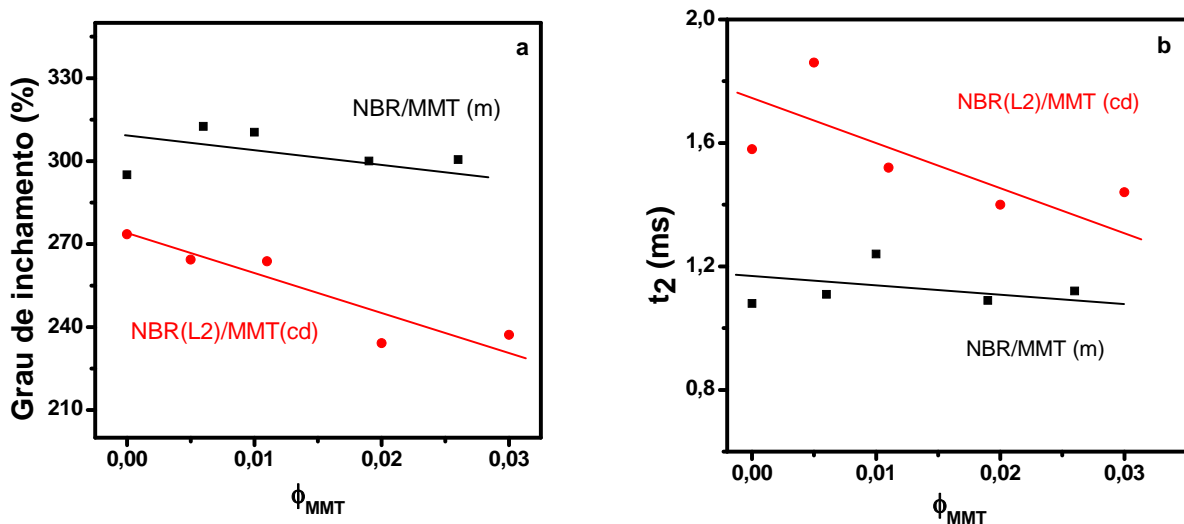


Figura 83. (a) Grau de inchamento e tempo de relaxação determinado por RMN aplicado ao estado sólido para misturas NBR e NBR(L2) com MMT

Nas Figuras 84a e 84b encontram-se os resultados das medidas de inchamento e tempo de relaxação para nanocompósitos SBR/argila. No caso da SBR 33 os menores valores de inchamento são encontrados para a amostra preparada por CDLC e para amostra preparada pelo processo via solução, indicando uma interação polímero-carga mais intensa, o que pode ser consequência de uma melhor distribuição das partículas de argila alcançada nestes processos. O grau de inchamento levemente inferior do nanocompósito produzido via solução pode ser atribuído a uma melhor interação da argila orgânica (menos polar) com a borracha, além da boa dispersão da carga. A SBR 40 apresenta valores de grau de

inchamento menores para o processo CDLC, confirmando a importância do método de preparação dos nanocompósitos na dispersão da argila e, conseqüentemente, na interação polímero-carga.

Como já descrito anteriormente, a melhor interação polímero-carga diminui a mobilidade da cadeia e, desta forma, o tempo de relaxação (t_2) é menor. Assim, os menores valores de t_2 encontrados para as amostras cujos processos de preparação possibilitam melhor dispersão (CDLC e solução), independente do tipo de argila incorporada e do teor de estireno presente na borracha, confirmam a melhor interação polímero-carga para estes nanocompósitos e estão em concordância com os resultados de inchamento.

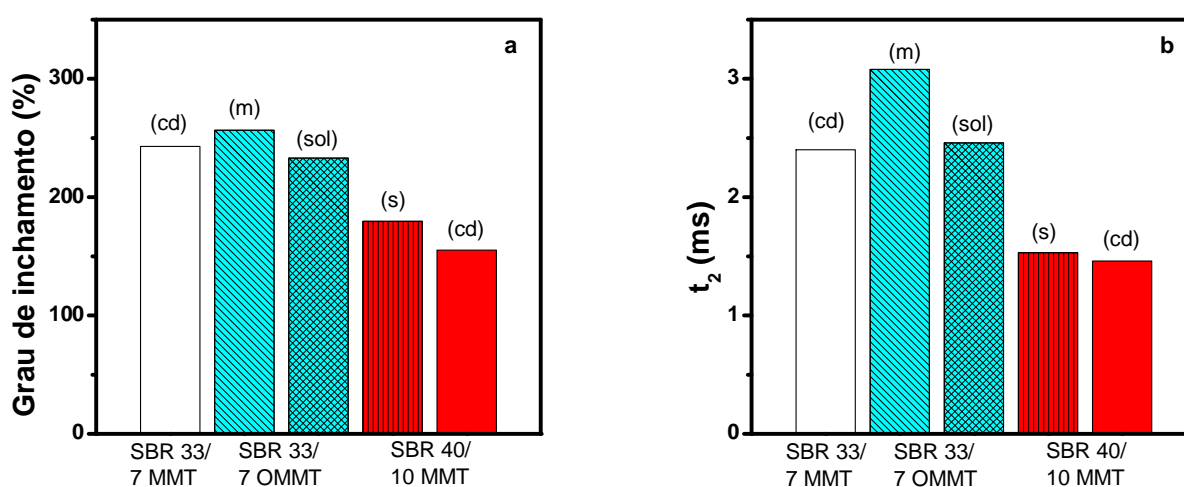


Figura 84. (a) Grau de inchamento e (b) tempo de relaxação para nanocompósitos SBR/argila

A equação de Kraus descrita no item 3.2.3.2 permite através do gráfico V_{r0}/V_{r1} versus $\phi/1-\phi$ determinar a interação polímero-carga através da inclinação da reta (m). A Figura 85 mostra tal gráfico para os nanocompósitos preparados a partir de diferentes látices. Pode ser observado que os nanocompósitos com SBR 33 apresentam uma inclinação positiva indicando que a interação polímero-carga é muito fraca ou não existe. As demais borrachas apresentam inclinações negativas confirmando a melhor interação polímero-carga. Os valores de coeficiente encontrados para nanocompósitos com NR, NBR(L2) e XNBR, respectivamente, são 0,36; 0,48 e 0,24. A maior inclinação registrada para a NBR(L2) poderia ser relacionada com o maior teor de gel encontrado para este látex. Isto poderia ter

aumentado a densidade de cura total dos nanocompósitos provocando uma diminuição mais intensa no grau de inchamento dos mesmos.

O efeito da carga pouco significativo sobre o inchamento dos nanocompósitos pode ser atribuído ao uso de concentrações de argila muito baixas. Valores semelhantes para compostos com baixos teores de negro-de-fumo são descritos na literatura⁴⁵.

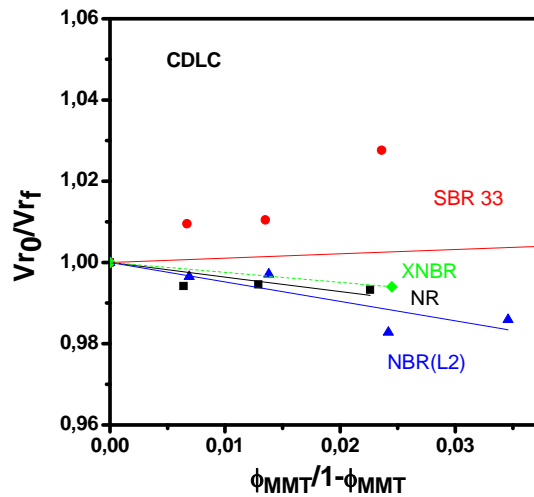


Figura 85. V_{r0}/V_{rf} versus $\phi/1-\phi$ para nanocompósitos preparados a partir de diferentes látices comerciais e MMT via CDLC

As borrachas epoxidadas são conhecidas por sua maior resistência a solventes apolares e combustíveis. Isto pode ser claramente observado na Figura 86, na qual observa-se uma significativa redução do grau de inchamento para os nanocompósitos preparados a partir de borracha epoxidada. A adição de argila à borracha polibutadieno, bem como o aumento do teor desta nos nanocompósitos de BR 14% epoxidada, da mesma forma que para os nanocompósitos preparados a partir de látex, diminui os valores de inchamento.

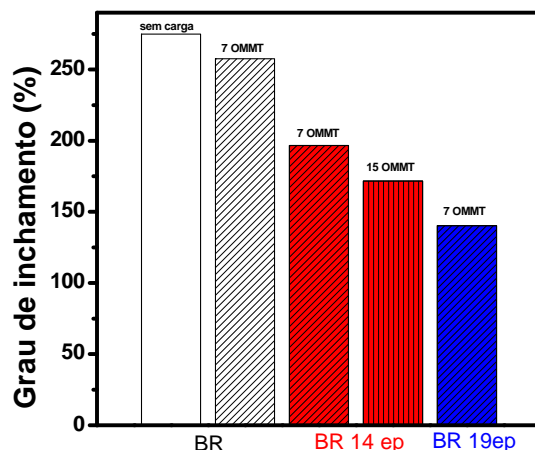


Figura 86. Grau de inchamento para nanocompósitos BR/OMMT

5.7 PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

As excelentes propriedades de barreira dos nanocompósitos poliméricos com argila são apresentadas como uma das grandes vantagens descritas pela literatura para estes nanocompósitos^{60,70,84}. Acredita-se que a grande razão de aspecto promovida pelas placas de argila reduz grandemente a permeabilidade a gases por criar um caminho “tortuoso” que dificulta e retarda o avanço de moléculas pequenas através da matriz.

Com o objetivo de complementar o estudo para os nanocompósitos borracha/argila preparados pela nova metodologia, CDLC, descrita neste trabalho, assim como para os preparados com borracha epoxidada serão apresentados os resultados em comparação com outras metodologias; além de avaliar a influência da natureza química do polímero nos resultados de permeação e difusão.

Através de uma célula especial construída para estudar o transporte de substâncias acoplada a um cromatógrafo gasoso, o qual permite pelo uso de um detector de ionização de chama a detecção de traços de qualquer hidrocarboneto volátil (neste caso, t-butil-benzeno), podem ser obtidas curvas de volume do gás permeado vs. tempo necessário para o transporte das moléculas. A partir da inclinação linear destas curvas, o coeficiente de permeação pode ser determinado pela equação 28, citada na seção 3.3.3.3.

A Figura 87a mostra as curvas de volume do gás permeado vs. tempo para os experimentos de permeação dos nanocompósitos NBR preparados com MMT e OMMT a partir de diferentes metodologias. Fica evidente que os melhores

resultados foram alcançados com as composições obtidas pelo processo de coagulação dinâmica contínua de látex. O início da permeação para amostra preparada por CDLC se dá aproximadamente 8 horas depois das demais amostras. Em relação ao tipo de argila, utilizando-se o processo do misturador aberto, nenhuma significativa redução é observada. Contudo comparando-se os processos de misturador aberto e de solução para a OMMT, uma leve redução na permeabilidade é alcançada pelo método via solução.

A influência do teor de carga na permeabilidade para os nanocompósitos NBR/MMT é apresentada na Figura 87b. Independente do método de preparação aplicado constata-se que a medida que o teor de carga aumenta a permeabilidade diminui. Esta mesma tendência é reportada na literatura para diferentes sistemas^{92,142-144}. Wu *et al*⁹² reportou valores de redução na permeabilidade (ca. de 30%) para nanocompósitos preparados por coagulação estática com 10 phr de MMT similares aos nossos resultados considerando o mesmo teor de argila e semelhante método de preparação. Contudo, para este mesmo teor de argila, pela coagulação dinâmica, encontramos reduções de permeabilidade da ordem de 40%. As melhorias nas propriedades de barreira encontradas para nanocompósitos com argila em relação a negro-de-fumo e sílica publicadas por nosso grupo¹⁴⁵, estão em acordo com o que a literatura registra^{92,142}. Todos estes resultados são atribuídos a fase impermeável constituída pela argila, bem dispersa e com alta razão de aspecto, a qual dificulta a permeação.

Se os dados de permeabilidade são analisados pelo modelo de Nielsen¹²⁰, o qual prediz a redução relativa da permeabilidade em função da razão de aspecto da carga bem como de sua fração volumétrica na matriz (Figura 87b), pode ser observado que este modelo consegue descrever bem melhor o efeito do teor de MMT na permeabilidade de nanocompósitos preparados em misturador aberto para uma razão de aspecto igual a 5. No caso dos nanocompósitos preparados por SLC, esta razão estaria entre 20 e 35 e, para os preparados por CDLC estaria acima de 35, assumindo inclusive valores maiores que 70 para frações volumétricas de 1% de MMT. Wang *et al*.¹⁴³ reportou para nanocompósitos preparados a partir de látex de NR e rectorita natural, a previsão pelo modelo de Nielsen na ordem de 20 a 30 para suas amostras. No caso das amostra de NBR(L2)/MMT(cd), para uma fração volumétrica de 2% de MMT, equivalente a 7 phr, o valor da razão de aspecto calculada a partir do modelo mostrou um valor de 57, enquanto que o valor médio

calculado a partir das medidas de largura e espessura registradas a partir das micrografias de MET para a mesma amostra foi de 55. Isto demonstra a boa concordância para os cálculos da razão de aspecto aplicando o modelo de Nielsen para os dados de permeabilidade e os dados encontrados a partir da microscopia eletrônica de transmissão.

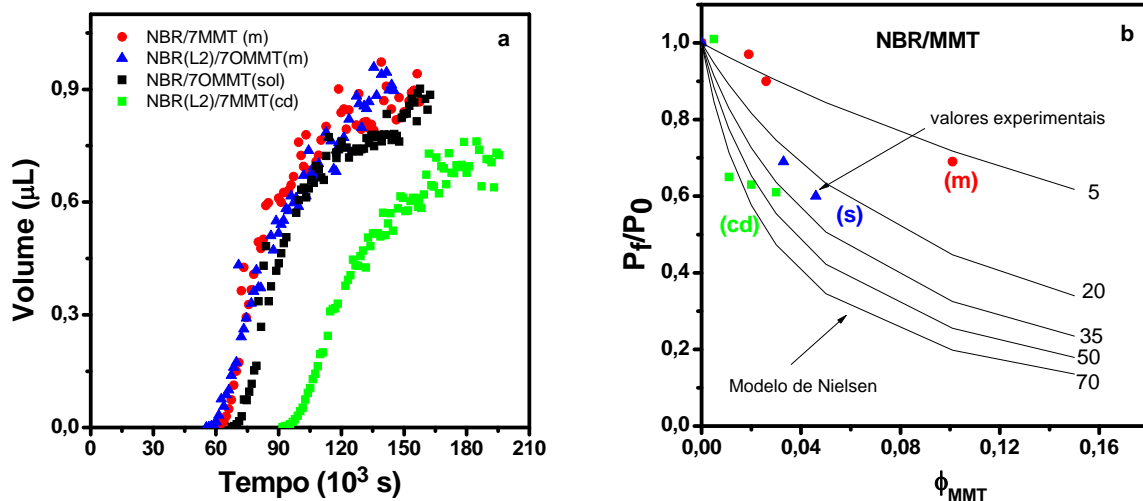


Figura 87. (a) Perfil concentração-tempo (curvas de permeação) do t-butil-benzeno; (b) Permeabilidade relativa vs. fração volumétrica de MMT para nanocompósitos NBR/argila

As diferenças observadas nas diversas propriedades dos nanocompósitos com MMT preparados por CDLC com diferentes tipos de borrachas e associadas a polaridade das mesmas, bem como a eficiência do processo devido as características específicas de cada material possibilitando a melhor dispersão da argila e com isso, a parcial esfoliação verificada na microscopia eletrônica de transmissão, pode mais uma vez ser detectada nas propriedades de barreira. A Figura 88 apresenta os resultados da permeabilidade relativa para os nanocompósitos preparados com 7 phr MMT e diferentes polímeros pelo método CDLC. Pode ser visto que a redução da permeabilidade para os nanocompósitos segue a ordem $SBR < NBR < NR < XNBR$, o que está em concordância com os resultados mostrados anteriormente na seção 5.3, na qual os nanocompósitos a base de NR e XNBR destacam-se por sua melhoria nas propriedades, o que foi associado a melhor interação polímero-carga e melhor distribuição e exfoliação das placas de argila na matriz, promovida pelo processo de preparação utilizado. Os valores de razão de aspecto encontrados a partir do modelo de Nielsen para estas

amostras foram 1, 57, 90 e 152 para nanocompósitos SBR/7MMT (cd), NBR/7MMT (cd), NR/7MMT (cd) e XNBR/7MMT (cd), respectivamente.

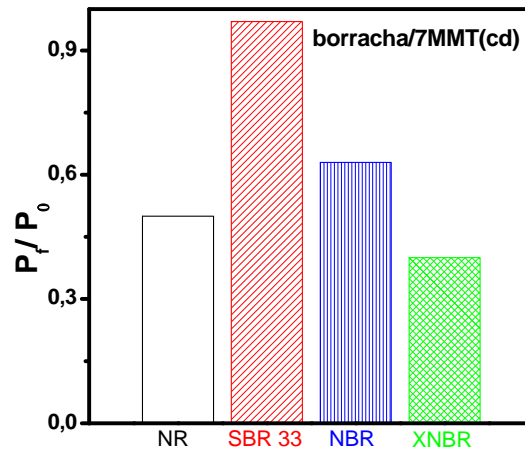


Figura 88. Permeabilidade relativa para nanocompósitos preparados por CDLC, 7 phr de MMT e diferentes tipos de borracha

O aspecto físico das amostras antes e depois do teste de permeação para nanocompósitos com diferentes polaridades é apresentado nas Figuras 89a e 89b. Pode ser visto claramente que a amostra pós-teste preparada com SBR (apolar) apresenta-se bem mais inchada e deformada em relação a amostra pré-teste do que aquela preparada com XNBR (polar). Cabe salientar que o tempo total de teste para a XNBR foi maior que 90 horas e para SBR foi de 22 horas.

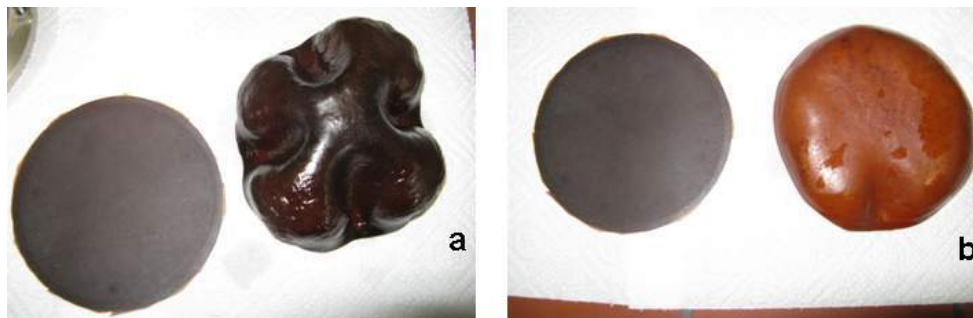


Figura 89. Aspecto físico dos nanocompósitos borracha/argila antes e depois do teste de permeação: (a) SBR; (b) XNBR

Na Figura 90 são apresentadas as curvas de permeação para as amostras preparadas com borracha BR 14% epoxidada pura e seus respectivos nanocompósitos com 7 phr de MMT e OMMT preparados em solução. Observa-se que houve redução de aproximadamente 30% na permeabilidade relativa para a

amostra com OMMT, confirmando, mais uma vez, que a presença de argila em nanocompósitos poliméricos melhora as propriedades de barreira. A fim de investigar o comportamento da borracha epoxidada com MMT, uma vez que a natureza química è semelhante entre ambas, uma amostra foi preparada nas mesmas condições (método solução) usado para argila OMMT; entretanto, esta foi previamente inchada em água. Pode ser percebido uma redução na permeabilidade também em relação a amostra sem carga, porém não melhor que a amostra preparada com OMMT. Isto indica que o método via solução não é o mais apropriado para incorporar argila natural, uma vez que esta necessita água para aumentar o espaçamento entre as placas e o solvente usado no método via solução é normalmente um solvente apolar, tornando assim difícil a miscibilidade entre as fases. Micrografias MEV confirmam a melhor dispersão para a amostra com OMMT (anexos IV e V).

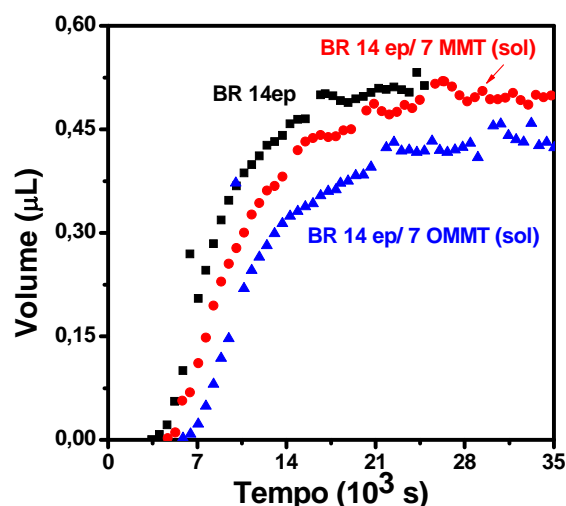


Figura 90. Perfil concentração-tempo (curvas de permeação) do t-butil-benzeno em nanocompósitos com borracha polibutadieno 14% epoxidada

Através dos experimentos de permeação, segundo a equação 26, citada na seção 3.3.3.3, o coeficiente de difusão dos nanocompósitos pode também ser determinado. Contudo sabe-se que qualquer processo de inchamento inclui a permeação e a difusão do solvente na matriz polimérica. Assim muitos esforços tem sido feitos para encontrar uma solução numérica para tais casos. Algumas soluções encontradas para determinar o coeficiente de difusão a partir de inchamento foram determinadas por Crank¹⁴⁶ e são adaptadas a forma do corpo-de-prova. Em nosso

trabalho foram utilizados corpos-de prova no formato placa, para os quais segundo os cálculos de Crank, a equação que melhor se adapta é

$$\frac{M_t}{M_\infty} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D.t}{a^2}} \quad \text{eq. 33}$$

onde : M_t = quantidade de solvente absorvido em um determinado tempo

M_∞ = quantidade de solvente absorvido após o equilíbrio

a = espessura do corpo-de-prova dividida por 2

Assim, o coeficiente de difusão, D , pode ser determinado pela inclinação linear inicial da função M_t/M_∞ vs. \sqrt{t} . Os resultados encontrados neste trabalho mostraram, levando em consideração os erros de cada técnica, que o coeficiente de difusão calculado a partir do inchamento segue a mesma tendência e apresenta valores próximos aqueles encontrados no experimento de permeação. Os resultados de coeficiente de difusão obtidos a partir destes dois métodos para os nanocompósitos NBR/MMT (cd) preparados com diferentes teores de argila são mostrados na Tabela XV. A difusividade mostra a mesma tendência encontrada nos resultados de permeabilidade, registrando uma redução nos valores de coeficiente de difusão a medida que aumenta o teor de carga. Stephen *et al*⁹⁸ também reportou esta tendência a redução da difusividade a partir de experimentos de inchamento para nanocompósitos preparados a partir de látex de NR, XSBR e NR/XSBR misturados com fluorhectorita e bentonita.

Tabela XV. Coeficientes de difusão para nanocompósitos NBR(L2)/MMT obtidos a partir de experimentos de inchamento e permeação em t-butil-benzeno

Amostra	$D_{\text{inchamento}} (10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s})$	$D_{\text{permeação}} (10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s})$
NBR(L2) sem carga	5,24	5,59
NBR(L2)/2MMT (cd)	4,91	6,20
NBR(L2)/4MMT (cd)	4,45	3,18
NBR(L2)/7MMT (cd)	4,01	3,30
NBR(L2)/10MMT (cd)	3,60	2,96

O comportamento frente a difusão em um bom solvente vs. teor de MMT para os nanocompósitos preparados por CDLC com diferentes borrachas calculado a

partir de experimentos de inchamento é mostrado na Figura 91. Independente do tipo de borracha, é visto a redução da difusividade relativa a medida que aumenta o teor de carga. Mais uma vez, é possível observar claramente, que a polaridade da borracha favorece a interação polímero-carga, uma vez que os valores de difusividade relativa são significativamente menores para nanocompósitos NBR do que para NR e SBR. Da mesma forma, uma menor difusão é registrada para nanocompósitos de NR quando comparados aos de SBR.

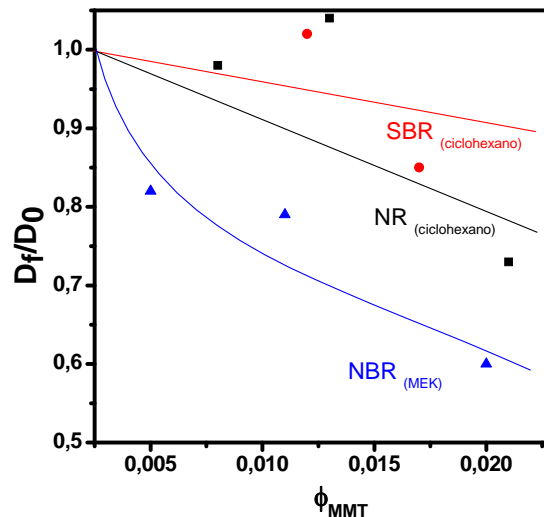


Figura 91. Difusividade relativa para os nanocompósitos com MMT preparados por CDLC a partir de diferentes borrachas usando um bom solvente

5.8 DUREZA E DENSIDADE

A dureza dos materiais pode indicar o grau de reforço alcançado. Assim, a medida que uma carga é adicionada a um determinado material, se a dispersão da mesma for adequada pode-se esperar um aumento na respectiva dureza. A Figura 92a mostra os valores de dureza encontrados para o látex NBR (L2) sem carga e para os nanocompósitos produzidos com 7 phr de argila a partir de diferentes métodos de preparação. Observa-se que a adição de argila provocou um significativo aumento para a amostra preparada por CDLC, indicando a melhor dispersão da carga neste processo e confirmando a melhor interação da NBR com a argila natural. No caso das amostras com OMMT, as durezas são similares a amostra sem carga. Isto poderia ser causado pela parte orgânica presente na OMMT, que estaria causando um efeito plastificante; assim como no caso da amostra preparada em solução, poderia também ser atribuído a um eventual resíduo de tolueno na amostra.

Os resultados para as amostras SBR/argila (Figura 92b) são similares. Os maiores valores de dureza são para os nanocompósitos preparados com OMMT no caso da SBR33, confirmando que a similar natureza química entre a argila e a borracha é fator determinante na melhor dispersão da carga e, assim, no reforço do material. Contudo, é interessante salientar que quando MMT é usada na SBR40, apesar da natureza química de ambas ser diferente, um reforço mais significativo do que aquele observado na SBR33 é registrado. Isto poderia ser atribuído ao maior teor de estireno que promove o melhor cisalhamento, levando a uma melhor dispersão.

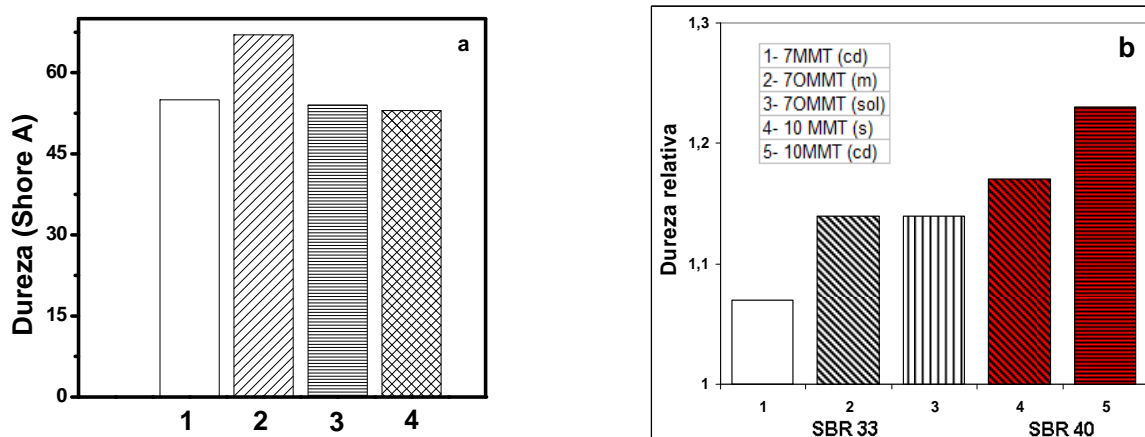


Figura 92. (a) Dureza de: 1- NBR(L2) sem carga; 2- NBR(L2)/7MMT (cd); 3- NBR(L2)/7OMMT (m); 4- NBR(L2)/7OMMT (sol) e (b) Dureza relativa para amostras SBR/argila

A Figura 93a apresenta o efeito da incorporação de MMT em função da fração volumétrica de carga sobre a dureza para nanocompósitos NBR/MMT. No caso da NBR/MMT(m), o efeito observado é bastante leve, contudo no caso das NBR(L1)/MMT(s) e NBR(L1)/MMT(cd), a dureza aumenta significativamente, 42 e 36%, respectivamente, para um teor de argila de 15 phr ($\phi=0,04$).

A densidade dos compósitos poliméricos está diretamente relacionada a seus componentes. Dessa forma, sempre que uma carga é adicionada a uma composição espera-se que a densidade final do composto aumente. Na Figura 93b a dureza e a densidade em função da fração volumétrica de carga para os nanocompósitos SBR40/MMT são mostradas. Ambas as propriedades aumentam com o aumento do teor de MMT. Resultados similares são descritos na literatura^{96,129,147} e eles são

atribuídos a morfologia, devido a dispersão da argila e a alta ação interfacial entre a matriz e a carga.

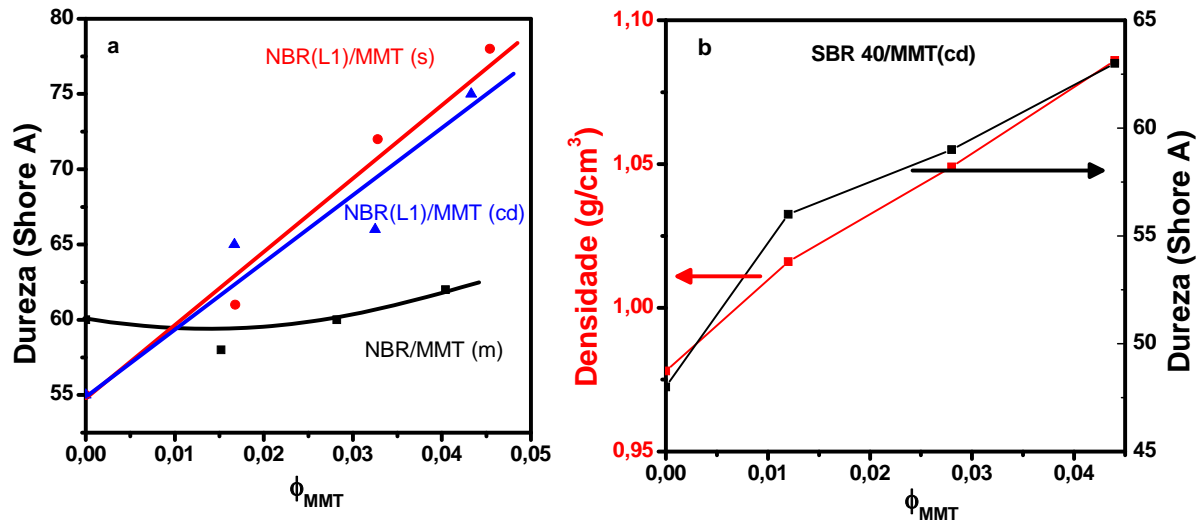


Figura 93. (a) Dureza das composições NBR/MMT e NBR(L1)/MMT vulcanizadas; (b) Dureza e densidade da SBR40/MMT em função da fração volumétrica de carga

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apresentamos o efeito da incorporação de argila, montmorilonita, em materiais elastoméricos através de um processo novo desenvolvido para a incorporação de cargas nanométricas via látex, desenvolvido e patenteado no DIK, denominado “Continuous Dynamic Latex Compounding”, CDLC¹²³.

O processo foi aplicado a diferentes látices, envolvendo borrachas polares e apolares. A morfologia foi analisada por Difractometria de Raio-X e Microscopia Eletrônica de Transmissão e as propriedades das composições resultantes foram analisadas antes e depois da vulcanização. Para fins de comparação das propriedades, prepararam-se nanocompósitos similares através de metodologias consideradas clássicas.

Tendo em vista que este é o primeiro trabalho realizado com este equipamento, envolvendo como nanocarga, a argila, e que vários parâmetros precisam ser ajustados para alcançar-se eficiência máxima, acreditamos que o processo, para os sistemas aqui descritos, ainda não está totalmente otimizado, mesmo assim, de uma maneira geral, os resultados mostraram que o método é sempre superior, sendo em algum caso, no mínimo, igual, mas nunca inferior, aos já desenvolvidos e descritos na literatura. A sua grande vantagem sobre os demais reside no fato de que utiliza a matéria prima na sua forma de obtenção, ou seja, a borracha em látex, matéria prima disponível comercialmente, de fácil aquisição, com processos de síntese bem estabelecidos, envolvendo um solvente, ecologicamente correto, a água, e com baixo consumo energético. Paralelamente, também, utiliza a argila na sua forma original e não organicamente modificada. A argila natural tem grande afinidade por água e por isso, a sua soltavação na mesma, como primeira etapa do processo favorece a incorporação no látex. A modificação química da argila envolve etapas adicionais no processo que demandam tempo, energia, reagentes químicos e geram resíduos.

O processo CDLC, até o presente momento, está em escala laboratorial, mas pela sua característica pode ser, facilmente, aplicado em escala industrial.

Pelas razões acima expostas, estamos convictos que este trabalho está contribuindo para o desenvolvimento da nanotecnologia aplicada à área de materiais elastoméricos e mostrando que existem ainda muitas oportunidades para os nanocompósitos poliméricos, em especial, nanocompósitos elastoméricos.

7 CONCLUSÕES

- O processo “Continuous Dynamic Latex Compounding” (CDLC) permite, através de um processo simples e com consumo de energia inferior ao processo mecânico convencional, preparar nanocompósitos elastoméricos a base de montmorilonita com as vantagens de não necessitar a modificação da argila nem uso de solventes orgânicos, como no caso do método via solução;
- Os nanocompósitos preparados a partir de látices de borracha de natureza química polar e argila natural através do processo CDLC apresentam propriedades mecânicas e de barreira superiores aos dos preparados pelo processo tradicional em misturador aberto, bem como, melhores propriedades a dos compósitos preparados com as cargas tradicionais, sílica e negro-de-fumo, necessitando-se sempre frações volumétricas de carga, consideravelmente menores, para se atingir propriedades similares;
- A melhoria das propriedades dos nanocompósitos borracha polar/argila natural deve-se ao maior grau de esfoliação e dispersão da carga alcançados devido a melhor interação polímero-carga promovida pela natureza química similar, assim como, ao maior cisalhamento do material alcançado no reator de fluxo contínuo, sob determinada pressão aplicada e comprimento da zona de coagulação;
- O incremento alcançado nas propriedades dos nanocompósitos borracha/argila preparados a partir de látices comerciais depende fortemente de fatores tais como: tipo de estabilizadores utilizado na produção dos látices e condições de conservação dos mesmos, natureza química da borracha e da argila e parâmetros definidos para coagulação dinâmica no reator;

- A técnica simples e não-destrutível de ressonância magnética nuclear aplicada a corpos sólidos usada na determinação dos tempos de relaxação apresenta boa correlação com os valores de Tg e grau de inchamento no que diz respeito a mobilidade das cadeias, tanto das borrachas epoxidadas como dos nanocompósitos;
- É possível epoxidar polibutadieno comercial alto teor cis, diretamente a partir da solução reacional de polimerização, usando o método do ácido perfórmico gerado *in situ*. A baixa solubilidade do polímero epoxidado causa a coagulação e gelificação do sistema quando um grau de epoxidação superior a 30mol% é atingido, independente das concentrações iniciais dos reagentes;
- Os nanocompósitos a base de polibutadieno epoxidado e OMMT apresentam resultados similares àqueles encontrados para nanocompósitos preparados com borracha polibutadieno não epoxidada. O aumento do grau de epoxidação e da quantidade de argila incorporada provocam um maior aumento dos módulos;
- O processo CDLC favoreceu consideravelmente a redução da permeabilidade dos nanocompósitos a base de borracha polar e argila natural. A determinação do coeficiente de difusão através da técnica de permeação e do inchamento mostra uma boa correlação entre os dois métodos.

8 TRABALHOS FUTUROS

Dentro da perspectiva de que o processo ainda não está completamente otimizado, seguem aqui algumas sugestões para a continuidade do trabalho:

1. Provocar uma maior instabilidade e delaminação da argila, durante a solvatação em água, durante a sua mistura com o látex, e aplicando métodos como o ultrassom, uso de agentes surfactantes para evitar a re-aglomeração das lâminas durante o fluxo.
2. Estudar a influência do tamanho da partícula do látex sobre o processo de intercalação e relacionar as características do látex às condições do processo.
3. Aumentar a distância a ser percorrida desde a saída do recipiente até o início da coagulação, adaptando pontos estratégicos que propiciem maior turbulência.
4. Provocar a orientação das partículas durante a obtenção dos nanocompósitos, bem como, através de um pós-tratamento pelo uso de calandragem.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Lawton, G.; *Chemistry & Industry*, It's a small world, **2001**, 6, 174.
- ² Vaia, R.; Krishnamoorti, R. In *Polymer Nanocomposites – Synthesis, Characterization, and modeling*; Krishnamoorti, R.; Vaia, R. (Edt.); American Chemical Society: Washington, 2001, p 1.
- ³ Collister, J. In *Polymer Nanocomposites – Synthesis, characterization, and modeling*; Krishnamoorti, R.; Vaia, R. (Edt.); American Chemical Society: Washington, 2001, p 7.
- ⁴ Brandt, K.; Elastomer-Nanokomposite auf Basis nachwachsender und natürlicher Rohstoffe. 2008. 169 f. Tese de doutorado, Leibniz Universität, Hannover.
- ⁵ Brandt, K.; Schuster, R. H.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Polare Kautschuklatices und “in situ” gebildete biologisch abbaubare Nanofasern – Herstellung und Eigenschaften von nanostrukturierten Verbundwerkstoffen, **2008**, 61, 322.
- ⁶ Patente DE 10 2007 033 098 A1(2009) Dt. Inst. f. Kautschuktechnologie
- ⁷ Silva, P. A.; Jacobi, M. M.; Schneider, L. K. A.; Barbosa, R.; Coutinho, P. A.; Oliveira, R. V. B.; Mauler, R. S. *Polym. Bull.*, SBS nanocomposites as toughening agent for polypropilene, publicado online em 18 de setembro de 2009.
- ⁸ Rocha, T. L. A.; Jacobi, M. M.; Schuster, R. H.; Samios, D. ; Meier, J.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Study of the epoxidation of polydiene rubbers III – Influence of epoxidation on viscoelastic behaviour of SBR and BR melts, **2004**, 57, 377.
- ⁹ Jacobi, M. M.; Schneider, L. K.; Freitas, L. L.; Schuster, R. H.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Properties and morphology of thermoplastic vulcanizates based on PP/SBR and PP/EpSBR, **2006**, 59, 49.
- ¹⁰ Jacobi, M. M.; Braum, M.; Rocha, T. L. A.; Schuster, R. H.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Lightly epoxidized polybutadiene with efficient interaction to precipitated silica, **2007**, 60, 460.
- ¹¹ Blackley, D. C.; *Polymer Latices – Science and technology*; Chapman & Hall: London, 1997, v. 1, p 1.
- ¹² Calvert, K. O.; *Polymer Latices and their applications*; Applied Science Publishers LTD: London, 1982, p 1.

- ¹³ Blackley, D. C.; *Polymer Latices – Science and technology*; Chapman & Hall: London, 1997, v. 3, p 1.
- ¹⁴ Blackley, D. C.; *Polymer Latices – Science and technology*; Chapman & Hall: London, 1997, v. 2, p 1.
- ¹⁵ Hofmann, W.; Gupta, H.; *Handbuch der Kautschuk-Technologie*; Gupta: Ratingen, 2001, p 1.
- ¹⁶ Catálogo de produtos da Lanxess AG
- ¹⁷ Brydson, J. A.; *Rubbery materials and their compounds*; Elsevier Science Publishers tld.: London, 1988, p 1.
- ¹⁸ Nickaf, J. B.; Burford, R. P.; Chaplin, R. P. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, Kinetics and molecular weights distribution study of neodymium-catalyzed polymerization of 1,3-butadiene, **1995**, 33, 1125.
- ¹⁹ Sanjoy, R. T.; Gupta, B. R.; De, S. K. In *Elastomer Technology Handbook*; Cheremisinoff, N. P. (Edt.); CRC Press: Boca Raton, 1993, p 635.
- ²⁰ Jacobi, M. M., Neto, C. P., Schneider, C. G., Rocha, T.L.A.C., Schuster, R.H. *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Study of the epoxidation of polydiene rubbers I – Influence of the microstructure on the epoxidation of SBR with performic acid, **2002**, 55, 590.
- ²¹ Gnecco, S.; Pooley, A.; Krause, M. *Polym. Bull.*, Epoxidation of low-molecular-weight Euphorbia lactiflua natural rubber with “in situ” formed performic acid, **1996**, 37, 609.
- ²² Santin, C.; Jacobi, M. M.; Vigância, E. M.; Schuster R. H.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Study of the epoxidation of polydiene rubbers II – Influence of the microstructure on the epoxidation of BR with performic acid, **2004**, 57, 82.
- ²³ Rocha, T. L. A.; Jacobi, M. M.; Schuster, R. H.; Samios, D. ; Meier, J.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Study of the epoxidation of polydiene rubbers III – Influence of epoxidation on viscoelastic behaviour of SBR and BR melts, **2004**, 57, 377.
- ²⁴ Rocha, T. L. A.; Jacobi, M. M.; Schuster, R. H.; Samios, D. ; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Influence of epoxidation on physical properties of SBR and its interaction with precipitated silica, **2004**, 57, 656.

- ²⁵ Jacobi, M. M.; Schneider, L. K.; Freitas, L. L.; Schuster, R. H.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Properties and morphology of thermoplastic vulcanizates based on PP/SBR and PP/EpSBR, **2006**, 59, 49.
- ²⁶ Jacobi, M. M.; Braum, M.; Rocha, T. L. A.; Schuster, R. H.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Lightly epoxidized polybutadiene with efficient interaction to precipitated silica, **2007**, 60, 460.
- ²⁷ Margaritis, A. G.; Kalfoglou, N. K.; *Eur. Polym. J.*, Compatibility of poly(vinyl chloride) with epoxidized polybutadiene, **1988**, 24, 1043.
- ²⁸ Mukhopadhyay S.; De, S. K.; *Polymer*, Miscibility of self-vulcanizable rubber blend based on epoxidized natural rubber and chlorosulfonated polyethylene- Effect of blend composition, epoxy content of epoxidized natural rubber and reinforcing black filler, **1991**, 32, 1223.
- ²⁹ Bussi, P.; Ishida, H.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Partially miscible blends of epoxy resin and epoxidized rubber: Structural characterization of the epoxidized rubber and mechanical properties of the blends, **1994**, 53, 441.
- ³⁰ Sotiropoulou, D. D.; Gravalos, K. G.; Kalfoglou, N. K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Modification of chlorinated poly(vinyl chloride) by blending with epoxidized polybutadiene, **1992**, 45, 273.
- ³¹ Margaritis, A. G.; Kallitsis, J. K.; Kalfoglou, N. K.; *Polymer*, Compatibility of poly(vinyl chloride) with epoxidized copolymers of butadiene styrene, **1989**, 30, 2253.
- ³² Vu, Y. T.; Mark, J. E.; Pham, L. H.; Engelhardt, M.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Clay nanolayer reinforcement of cis-1,4-polyisoprene and epoxidized natural rubber , **2001**, 82, 1391.
- ³³ Bokobza, L.; *Macromol. Mater. Eng.*, The reinforcement of elastomeric networks by fillers, **2004**, 289, 607.
- ³⁴ Wolff, S.; Donnet, J.-B.; *Rubber Chem. Technol.*, Characterization of fillers in vulcanizates according to the Einstein-Guth-Gold equation, **1990**, 63, 32.
- ³⁵ Guth, E.; Gold, O.; *Phys. Rev.* **1938**, 53, 322.
- ³⁶ Hess, W. M.; McDonald, G. C.; Urban, E.; *Rubber Chem. Technol.*, Specific shape characterization of carbon black primary units, **1973**, 46, 204.

- ³⁷ Wolff, S.; Wang, M.-J. In *Carbon black*; Donnet, J.-B.; Bansal, R. C.; Wang, M.-J. (Edt.); Marcel Dekker, Inc.: New York, 1993, p 289.
- ³⁸ Huber, G.; Vilgis, T. A.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Universal properties of filled rubbers: mechanisms for reinforcement on different length scales, **1999**, 52, 102.
- ³⁹ Wang, M.-J.; *Rubber Chem. Technol.*, The role of filler networking in dynamic properties of filled rubber, **1999**, 72, 430.
- ⁴⁰ Klüppel, M.; Schuster, R. H.; Heinrich, G.; *Rubber Chem. Technol.*, Structure and properties of reinforcing fractal filler network in elastomers, **1997**, 70, 243.
- ⁴¹ Skelhorn, D. In *Particulate-filled polymer composites*; Rother, R. N.(Edt.); Rapra Technology: Shrewsbury, 2003, p 303.
- ⁴² Wolff, S.; *Rubber Chem. Technol.*, Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers, **1996**, 69, 325.
- ⁴³ Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. *Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica*; E-papers: Rio de Janeiro, 2001, p1.
- ⁴⁴ Lorenz, O.; Parks, C. R.; *J. Polym. Sci.*, The crosslinking efficiency of some vulcanizing agents in natural rubber, **1961**, L, 299.
- ⁴⁵ Kraus, G.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Swelling of filler-reinforced vulcanizates, **1963**, 7, 861.
- ⁴⁶ Stephen, R.; Ranganathaiah, C.; Varghese, S.; Joseph, K.; Thomas, S.; *Polymer*, Gas transport through nano and micro composites of natural rubber (NR) and their blends with carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latex membranes, **2006**, 47, 858.
- ⁴⁷ Stephen, R.; Varghese, S.; Joseph, K.; Oommen, Z.; Thomas, S.; *J. Memb. Sci.*, Diffusion and transport through nanocomposites of natural rubber (NR), carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) and their blends, **2006**, 282, 162.
- ⁴⁸ Kim, J.-t.; Oh, T.-s.; Lee, D.-h.; *Polym Int*, Morphology and rheological properties of nanocomposites based on nitrile rubber and organophilic layered silicates, **2003**, 52, 1203.
- ⁴⁹ Kuhn, W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, NMR Microscopy – Fundamentals, limits and possible applications, **1990**, 29, 1.

- ⁵⁰ Manual do espectrofotômetro de ressonância magnética nuclear XLDS – 15, elaborado por IIC Inovative Imaging Corp. KG, 2005.
- ⁵¹ Fatricova, M.; Schwarzer, P.; Kuhn, W.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, ¹H-NMR relaxation study of crosslinking and aging processes in polyurethane coatings, **2006**, 59, 229.
- ⁵² Beck, K.; Voda, A.; Bescher, M.; Peterseim, V.; Viol, M.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, The potential of the NMR-method within the rubber industry, **2007**, 60, 100.
- ⁵³ Fei, Z.; Shugao, Z.; Ping, Z.; Kuhn, W.; Jian, Y.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Characterization of elastomer networks by NMR parameters Part III – influence of activators on the network dynamics of NR vulcanizates, **2008**, 61, 28.
- ⁵⁴ Gotlib, Y.; Lifshits, M. I.; Shevelev, V. A.; Lishanskii, I. S.; Balanina, I. V.; *Vysokomol. soyed.*, The influence of the chemical crosslinking network on the spin-spin relaxation of crosslinked and swelling polymer systems, **1976**, A18, 2299.
- ⁵⁵ Menge, H.; Hotopf, S.; Schneider, H.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Characterization of elastomeric polymer by transversal NMR relaxation, **1997**, 50, 268.
- ⁵⁶ Gronski, W.; Hoffmann, U.; Simon, G.; Wutzler, A.; Straube, E.; *Rubber Chem. Technol.*, Structure and density of crosslinks in natural rubber vulcanizates. A combined analysis by NMR spectroscopy, mechanical measurements, and rubber-elastic theory, **1992**, 65, 63.
- ⁵⁷ Menge, H.; Hotopf, S.; Pönitzsch, S.; Richter, S.; Arndt, K.-F.; Schneider, H.; Heuert, U.; *Polymer*, Investigation on the swelling behaviour in poly(dimethylsiloxane) rubber networks using NMR and compression measurements, **1999**, 40, 5303.
- ⁵⁸ Zhao, F.; Zhao, S.; Weina, B.; Kuhn, W.; Jian, Y.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Characterization of elastomer networks by NMR parameters Part I – Sulfur-cured NR networks , **2007**, 60, 554.
- ⁵⁹ Maiti, M.; Bhattacharya, M.; Bhowmick, A. K.; *Rubber Chem. Technol.*, Elastomer nanocomposites, **2008**, 81, 384.
- ⁶⁰ Utracki, L. A.; *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*; Rapra Technology: Shropshire, 2004, v. 1, p 1.

- ⁶¹ Ke, Y. C.; Stroeve, P.; *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*; Elsevier: Amsterdam, 2005, p 1.
- ⁶² Giannelis, E. P.; *Adv. Mater.*, Polymer Layered Silicate Nanocomposites , **1996**, 8, 29.
- ⁶³ Alexandre, M.; Dubois, P.; *J. Materials Science and Engineering*, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, **2000**, 28, 1.
- ⁶⁴ Barlow, F. W.; *Rubber Compounding – Principles, materials, and techniques*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1988, p 1.
- ⁶⁵ International Standard ISO 1382:1982 – Rubber Vocabulary.
- ⁶⁶ Montenegro, R.; Pan, S.; *Complexo Químico BNDES – Informe setorial*, Negro de Fumo, **1998**, 9, 1.
- ⁶⁷ www.rubberpedia.com/negro-carbono.php
- ⁶⁸ Sadhu, S. D.; Maiti, M.; Bhowmick, A. K.; In *Current Topics in elastomers research*; Bhowmick, A. K. (Edt.); CRC Press: Boca Raton, 2008, p 23.
- ⁶⁹ Okamoto, M.; In *Rapra Review Reports – Report 163*; Rapra Technology: Shropshire, 2003, v. 14, p 1.
- ⁷⁰ Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid, **1993**, 31, 2493.
- ⁷¹ LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J.; *Appl. Clay Sci.*, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, **1999**, 15, 11.
- ⁷² Messersmith, P. B.; Giannelis, E. P.; *Chem. Mater.*, Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites, **1994**, 6, 1719.
- ⁷³ Brunner, A. J.; Neola, A.; Rees, M.; Gasser, Ph.; Kornmann, X.; Thomann, R.; Barbezat, M.; *Engineering Fracture Mechanics.*, The influence of silicate-based nano-filler on the fracture toughness of epoxy resin, **2006**, 73, 2336.
- ⁷⁴ Hackman, I.; Hollaway, L.; *Composites: Part A*, Epoxy-layered silicate nanocomposites in civil engineering, **2006**, 37, 1161.
- ⁷⁵ Gârea, S.-A.; Iovu, H.; Bulearca, A.; *Polymer Testing*, New organophilic agents of montmorillonite used as reinforcing agent in epoxy nanocomposites, **2008**, 27, 100.

- ⁷⁶ Nah, C.; Ryu, H. J.; Kim, W. D.; Chang, Y.-W.; *Polym Int*, Preparation and properties of acrylonitrile-butadiene copolymer hybrid nanocomposites with organoclays, **2003**, 52, 1359.
- ⁷⁷ Kim, J.-t.; Oh, T.-s.; Lee, D.-h.; *Polym Int*, Morphology and rheological properties of nanocomposites based on nitrile rubber and organophilic layered silicates, **2003**, 52, 1203.
- ⁷⁸ Choi, D.; Kader, M. A.; Cho, B.-H.; Huh, Y.-i.; Nah, C. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vulcanization kinetics of nitrile rubber/layered clay nanocomposites, **2005**, 98, 1688.
- ⁷⁹ López-Manchado, M. A.; Arroyo, M.; Herrero, B.; Biagiotti, J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Vulcanization kinetics of natural rubber-organoclay nanocomposites, **2003**, 89, 1.
- ⁸⁰ Carretero-González, J.; Retsos, H.; Verdejo, R.; Toki, S.; Hsiao, B. S.; Giannelis, E. P.; López-Manchado, M. A.; *Macromolecules*, Effect of nanoclay on natural rubber microstructure, **2008**, 41, 6763.
- ⁸¹ Liu, L.; Qi, Z.; Zhu, X.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process, **1999**, 71, 1133.
- ⁸² Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Sorption of water in nylon 6-clay hybrid, **1993**, 49, 1259.
- ⁸³ Kawasumi, M.; Hasegawa, N.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A.; *Macromolecules*, Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids, **1997**, 30, 6333.
- ⁸⁴ Pospiech, D.; Kretschmar, B.; Willeke, M.; Leuteritz, A.; Jehnichen, D.; Janke, A.; Omastová, M.; *Polym. Eng. Sci.*, Exfoliation behaviour of montmorillonite modified by poly(oxyalkylene)s in polypropylene and the properties of the resulting nanocomposites, **2007**, 47, 1262.
- ⁸⁵ Karger-Kocsis, J.; Wu, C.-M.; *Polym. Eng. Sci.*, Thermoset rubber/layered silicate nanocomposites. Status and future trends, **2004**, 44, 1083.
- ⁸⁶ Ganter, M.; Gronski, W.; Semke, H.; Zilg, T.; Thomann, C.; Mühlhaupt, R.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Surface-compatibilized layered silicates. A novel class of nanofillers for rubbers with improved mechanical properties, **2001**, 54, 166.

- ⁸⁷ Sadhu, S.; Bhowmick, A. K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Preparation and properties of styrene-butadiene rubber based nanocomposites: the influence of the structural and processing parameters, **2004**, 92, 698.
- ⁸⁸ Sridhar, V.; Tripathy, D. K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Barrier properties of chlorobutyl nanoclay composites, **2006**, 101, 3630.
- ⁸⁹ Lim, S. K.; Kim, J. W.; Chin, I.-J.; Choi, H. J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Rheological properties of a new rubbery nanocomposite: polyepichlorohydrin/organoclay nanocomposites, **2002**, 86, 3735.
- ⁹⁰ Varghese, S.; Karger-Kocsis, J.; In *Polymer composites. From nano- to macroscale*; Friedrich, K.; Fakirov, S.; Zhang, Z.; Springer: New York, 2005, p 77.
- ⁹¹ Valadares, L. F.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F.; *Polymer*, Preparation of natural rubber-montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer-platelet adhesion, **2006**, 47, 672.
- ⁹² Wu, Y.-P.; Jia, Q.-X.; Yu, D.-S.; Zhang, L.-Q.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Structure and properties of nitrile rubber (NBR)-clay nanocomposites by co-coagulating NBR latex and clay aqueous suspension, **2003**, 89, 3855.
- ⁹³ Kader, M. A.; Kim, K.; Lee, Y.-S.; Nah, C.; *J. Mater. Sci.*, Preparation and properties of nitrile rubber/montmorillonite nanocomposites via latex blending, **2006**, 41, 7341.
- ⁹⁴ Wu, Y.-P.; Zhang, L.-Q.; Wang, Y.-Q.; Liang, Y.; Yu, D.-S.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Structure of carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber (CNBR)-clay nanocomposites by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension, **2001**, 82, 2842.
- ⁹⁵ Zhang, L.; Wang, Yizhong; Wang, Yiquing; Sui, Y.; Yu, D.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Morphology and mechanical properties of clay/styrene-butadiene rubber nanocomposites, **2000**, 78, 1873.
- ⁹⁶ Wang, Y.; Zhang, L.; Tang, C.; Yu, D.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Preparation and characterization of rubber-clay nanocomposites, **2000**, 78, 1879.
- ⁹⁷ Stephen, R.; Ranganathaiah, C.; Varghese, S.; Joseph, K.; Thomas, S.; *Polymer*, Gas transport through nano and micro composites of natural rubber (NR) and their blends with carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latex membranes, **2006**, 47, 858.

- ⁹⁸ Stephen, R.; Varghese, S.; Joseph, K.; Oommen, Z.; Thomas, S.; *J. Memb. Sci.*, Diffusion and transport through nanocomposites of natural rubber (NR), carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) and their blends, **2006**, 282, 162.
- ⁹⁹ Schön, F.; Gronski, W.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Filler networking of silica and organoclay in rubber composites: reinforcement and dynamic-mechanical properties, **2003**, 56, 166.
- ¹⁰⁰ Kader, M. A.; Nah, C.; *Polymer*, Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites, **2004**, 45, 2237.
- ¹⁰¹ Wang, S.; Zhang, Y.; Peng, Z.; Zhang, Y.; *J. Appl. Polym. Sci.*, New method for preparing polybutadiene rubber/clay composites, **2005**, 98, 227.
- ¹⁰² Herrmann, W.; Uhl, C.; Heinrich, G.; Jehnichen, D.; *Polym. Bulletin*, Analysis of HNBR-Montmorillonite nanocomposites: morphology, orientation and macroscopic properties, **2006**, 57, 395.
- ¹⁰³ Wu, Y.-P.; Ma, Y.; Wang, Y.-Q.; Zhang, L.-Q.; *Macromol. Mater. Eng.*, Effects of characteristics of rubber, mixing and vulcanization on the structure and properties of rubber/clay nanocomposites by melt blending, **2004**, 289, 890.
- ¹⁰⁴ Bokobza, L.; Diop, A. L.; Fournier, V.; Minne, J.-B.; Bruneel, J.-L.; *Macromol. Symp.*, Spectroscopic investigations of polymer nanocomposites, **2005**, 230, 87.
- ¹⁰⁵ Gedde, U. W.; *Polymer Physics*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1999, p 1.
- ¹⁰⁶ Vaia, R. A. In *Polymer-clay nanocomposites*; Pinnavaia, T. J.; Beall, G. W. (Edt.); John Wiley & Sons, LTD.: Chichester, 2000, p 229.
- ¹⁰⁷ Wu, Y.-P.; Jia, Q.-X.; Yu, D.-S.; Zhang, L.-Q.; *Polym. Test.*, Modeling Young's modulus of rubber-clay nanocomposites using composite theories, **2004**, 23, 903.
- ¹⁰⁸ Hiemenz, P. C.; *Polymer Chemistry – The basic concepts*; Marcel Dekker: New York, 1984, p1.
- ¹⁰⁹ Ferry, J. D.; *Viscoelastic properties of polymers*; John Wiley & Sons: New York, 1980, p1.
- ¹¹⁰ Kramer, O.; Hvidt, S.; Ferry, J.D. In *Science and Technology of Rubber*, Mark, J. E.; Erman, B.; Eirich, F. R. (Edts.); Academic Press Inc.: Orlando, 1978, p 211.
- ¹¹¹ Callister Jr., W. D.; *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*; LTC: Rio de Janeiro, 2002, p79.

- ¹¹² Canevarolo Jr., S. V.; *Ciência dos Polímeros - um texto básico para tecnólogos e engenheiros*; Artliber: São Paulo, 2002, p1.
- ¹¹³ Smith, L. P.; *The Language of Rubber – An introduction to the specification and testing of elastomers*; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1993, p1.
- ¹¹⁴ Zhang, Z.; Zhang, L.; Li, Y.; *Macromol. Mater. Eng.*, Effect of the addition of toluene on the structure and properties of styrene-isoprene-butadiene rubber/montmorillonite nanocomposites , **2005**, 290, 430.
- ¹¹⁵ Vu, Y. T.; Mark, J. E.; Pham, L. H.; Engelhardt, M.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Clay nanolayer reinforcement of cis-1,4-polyisoprene and epoxidized natural rubber , **2001**, 82, 1391.
- ¹¹⁶ Comyn, J.; *Polymer permeability*; Elsevier Applied Science Publishers: New York, 1985, p1.
- ¹¹⁷ Kreiselmaier, R.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Permeationsverhalten von Elastomerwerkstoffen, **2002**, 55, 316.
- ¹¹⁸ Vieth, W. R.; *Diffusion in and through polymers*; Hanser Publishers: New York, 1991, p1.
- ¹¹⁹ Utracki, L. A.; *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*; Rapra Technology: Shropshire, 2004, v. 2, p 1.
- ¹²⁰ Nielsen, L. E.; *J. Macromol. Sci. Part A*, Models for the permeability of filled polymer systems, **1967**, A1, 929.
- ¹²¹ Messersmith, P. B.; Giannelis, E. P.; *J. Polym. Sci.-Part A: Polym.-Chem.*, Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites, **1995**, 33, 1047.
- ¹²² Yang, X.; Giese, U.; Schuster, R. H.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Characterization of permeability of elastomers. Part I HNBR , **2008**, 61, 294.
- ¹²³ Patente DE 10 2007 048 995 A1(2009) Dt. Inst. f. Kautschuktechnologie
- ¹²⁴ Jian, X.; Hay, A. S.; *J. Polym. Sci.-Polym. Chem.*, Catalytic epoxidation of styrene-butadiene triblock copolymer with hydrogen peroxide, **1991**, 29, 1183.
- ¹²⁵ Crivello, J. V.; Yang, B.; *J. M. S. - Pure Appl. Chem.*, Synthesis and photoinitiated cationic polymerization of epoxidized elastomers, **1994**, A31, 517.
- ¹²⁶ Thomas, G. V.; Nair, M. R. G.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Epoxidation of liquid natural rubber using peracetic acid formed in situ, **1997**, 50, 398.

- ¹²⁷ Wang, S.-M.; Tsiang, R. C.-C.; *J. Polym. Sci.-Polym. Chem.*, Epoxidation of partially hydrogenated styrene-butadiene block copolymers using peracetic acid in a cyclohexan/water heterogeneous system, **1996**, 34, 1483.
- ¹²⁸ Wang, Y.; Zhang, H.; Wu, Y.; Yang, J.; Zhang, L.; *Eur. Polym. J.*, Preparation and properties of natural rubber/rectorite nanocomposites, **2005**, 41, 2776.
- ¹²⁹ Abdollahi, M.; Rahmatpour, A.; Aalaie, J.; Khanli, H. H.; *e- Polym.*, Structure and properties of styrene-butadiene rubber/pristine clay nanocomposites prepared by latex compounding method, **2007**, 74, 1.
- ¹³⁰ Ziegler, J.; Schuster, R. H.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Influence of silanization on Dynamic-mechanical properties and the distribution of silica in NBR/BR blends, **2008**, 61, 510.
- ¹³¹ Ma, J.; Xiang, P.; Mai, Y.- W.; Zhang, L.-Q.; *Macromol. Rapid Commun.*, A novel approach to high performance elastomer by using clay, **2004**, 25, 1692.
- ¹³² Abdollahi, M.; Rahmatpour, A.; Aalaie, J.; Khanbabae, G.; *Iran. Polym. J.*, Preparation and evaluation of the microstructure and properties of natural rubber/sodium-montmorillonite nanocomposites, **2008**, 17, 519.
- ¹³³ Wrona, C.; *Introduction to polymer physics*; Lanxess AG: Leverkusen, 2009, p 1.
- ¹³⁴ Rocha, T. L. A. C.; Rosca, C.; Schuster, R. H.; Jacobi, M. M.; *J. Appl. Polym. Sci.*, Study on rubber blends: Influence of epoxidation on phase morphology and interphase, **2007**, 104, 2377.
- ¹³⁵ Okamoto, M. In *Processing and properties of nanocomposites*; Advani, S. G.; (Edt.); World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore, 2007, p 247.
- ¹³⁶ Säwe, M.; Schuster, R. H.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Phänomenologische Beziehungen zwischen dem Vernetzungsverhalten und der Struktur von Polydienen, **2006**, 59, 97.
- ¹³⁷ Varghese, S.; Karger-Kocsis, J.; Gatos, K. G.; *Polymer*, Melt compounded epoxidized natural rubber/layered silicate nanocomposites: structure-properties relationships, **2003**, 44, 3977.
- ¹³⁸ Song, M.; Wong, C. W.; Jin, J.; Ansarifard, A.; Zhang, Z. Y.; Richardson, M.; *Polym. Int.*, A Preparation and characterization of poly(styrene-co-butadiene) and polybutadiene rubber clay nanocomposites, **2005**, 54, 560.

- ¹³⁹ Chang, Y.-W.; Yang, Y.; Ryu, S.; Nah, C.; *Polym. Int.*, Preparation and properties of EPDM/organomontmorillonite hybrid nanocomposites, **2002**, 51, 319.
- ¹⁴⁰ Mousa, A.; Karger-Kocsis, J.; *Macromol. Mater. Eng.*, Rheological and thermodynamical behaviour of styrene/butadiene rubber-organoclay nanocomposites, **2001**, 286, 260.
- ¹⁴¹ Teh, P. L.; Mohd Ishak, Z. A.; Hashim, A. S.; Karger-Kocsis, J.; Ishiaku, U. S.; *Eur. Polym. J.*, Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber-organoclay nanocomposites, **2004**, 40, 2513.
- ¹⁴² Wu, Y.- P.; Wang, Y.- Q.; Zhang, H.- F.; Wang, Y.- Z.; Yu, D.- S.; Zhang, L.- Q.; Yang, J.; *Comp. Sci. Technol.*, Rubber-pristine clay nanocomposites prepared by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension, **2005**, 65, 1195.
- ¹⁴³ Wang, Y.; Zhang, H.; Wu, Y.; Zhang, L.; Yang, J.; *Eur. Polym. J.*, Preparation and properties of natural rubber/rectorite nanocomposites, **2005**, 41, 2776.
- ¹⁴⁴ Nah, C.; Ryu, H. J.; Kim, W. D.; Choi, S.- S.; *Polym. Adv. Technol.*, Barrier property of clay/acrylonitrile-butadiene copolymer nanocomposite, **2002**, 13, 649.
- ¹⁴⁵ Yang, X.; Schneider, L. K. A.; Giese, U.; Schuster, R. H.; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Charakterisierung der Permeationsdichtigkeit von Elastomeren. II NBR/Mikro- und Nano-Verbundwerkstoffe, "no prelo".
- ¹⁴⁶ Fischer, M.; Schmid, R. In *Polymer Werkstoffe – Band I: Chemie und Physik*; Batzer, H (Ed.); Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1985, p 363.
- ¹⁴⁷ Pojanavaraphan, T.; Magaraphan, R.; *Eur. Polym. J.*, Prevulcanized natural rubber latex/clay aerogel nanocomposites, **2008**, 44, 1968.

10 ANEXOS

Anexo I

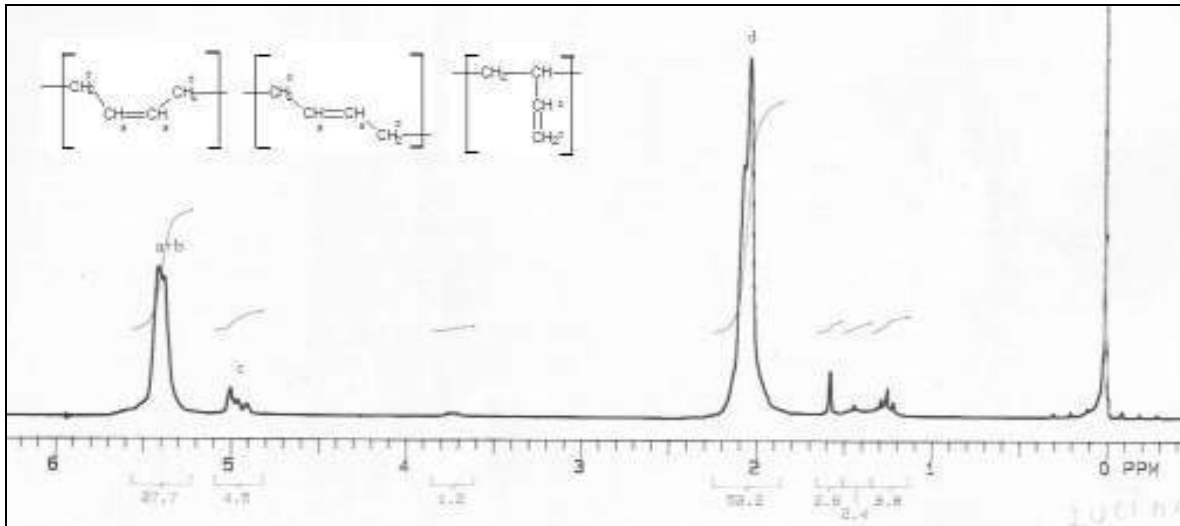
Quadro resumo das condições reacionais para epoxidação da BR 55

Experimento	Concentração da solução inicial BR 55/ciclohexano (% em massa)	Proporção molar H ₂ O ₂ /C=C/HCOOH (mol)	Concentração molar H ₂ O ₂ /C=C/HCOOH (mol/L)	Uso de surfactante	Temperatura da reação (° C)
A	10/90	3/2/1	2,06/1,38/0,69	não	50
B	6/94	3/2/1	1,42/0,94/0,47	não	50
C	6/94	3/3/1	1,01/1,01/0,33	não	50
D	6/94	2/1/1	1,76/0,88/0,88	não	50
E	6/94	3/2/1	1,42/0,94/0,47	Tween 80	50
F	6/94	3/2/1	1,42/0,94/0,47	Tween 20	50
G	6/94	3/2/1	1,42/0,94/0,47	Tween 20	40
H	6/94	3/2/1	1,42/0,94/0,47	Tween 20	30
I	6/94	1/1/1	0,96/0,96/0,96	Tween 20	50
J	6/94	1/2/1	0,53/1,06/0,53	Tween 20	50
K	6/94	0,5/2/0,5	0,28/1,10/0,28	Tween 20	50
L	6/94	3/3/1	1,01/1,01/0,33	Tween 20	50
M	6/94	0,2/2/0,2	0,11/1,14/0,11	Tween 20	50

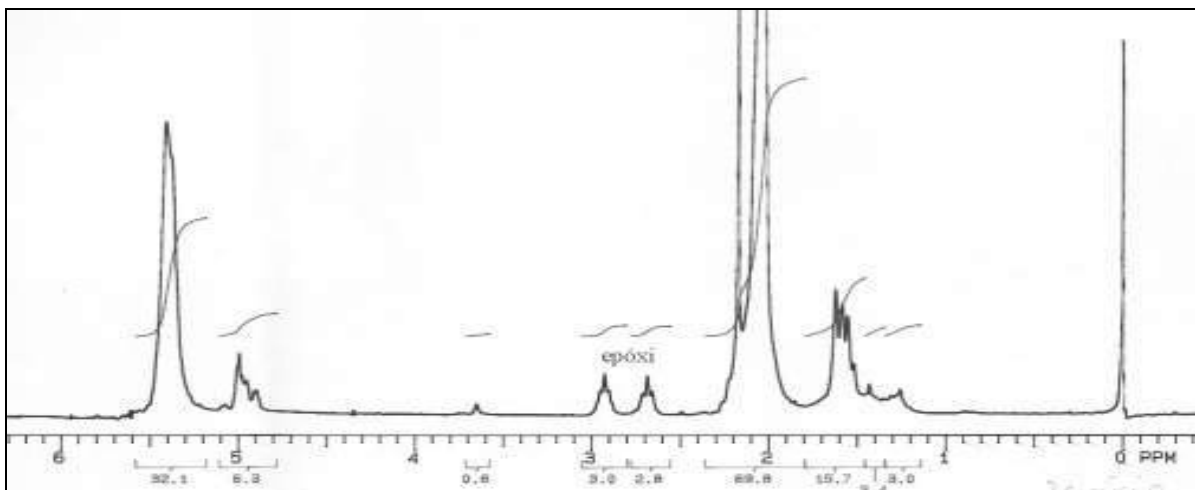
Obs.: A velocidade de adição de H₂O₂ para todos experimentos foi 30 gts/min.

Anexo II

Espectro de RMN de ^1H da amostra de borracha polibutadieno (BR 55): (a) não epoxidada e (b) 14% epoxidada



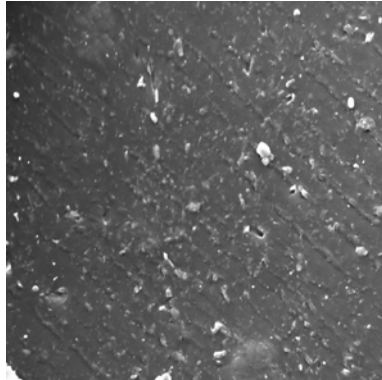
(a)



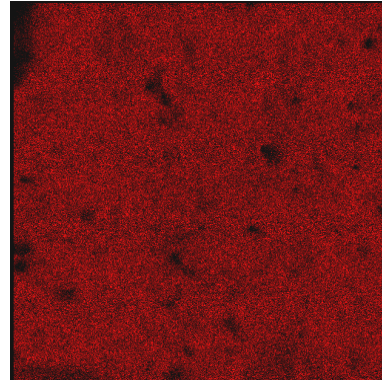
(b)

Anexo III

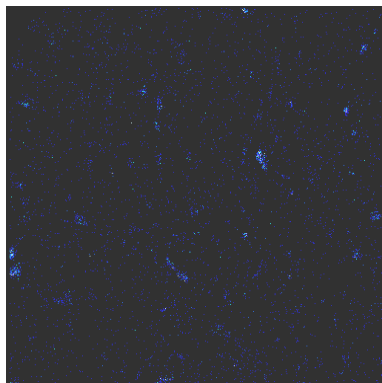
Micrografia MEV da amostra BR/7OMMT (sol)



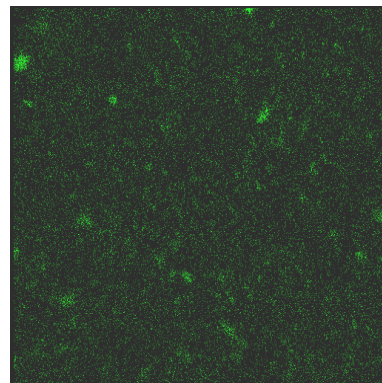
MEV



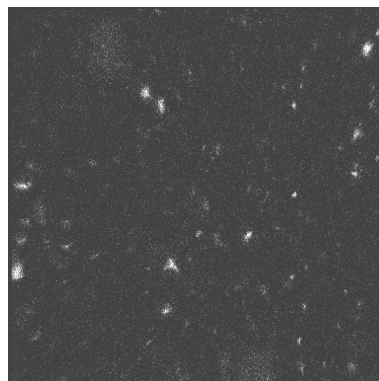
EDS - C



EDS - O



EDS - Si



EDS - Zn

Amostra coberta com ouro.

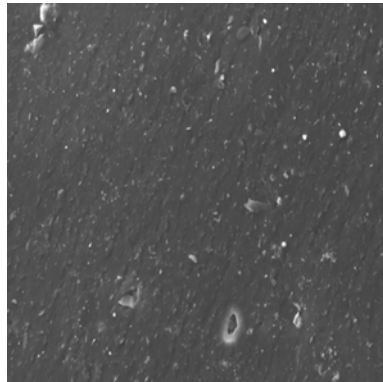
Tipo de espectro: Mapping

Resolução da Figura: 1024 x 768

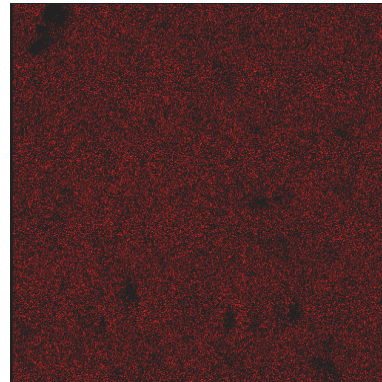
Impulsos por espectro/Mapping: $1,8 \cdot 10^6$

Anexo IV

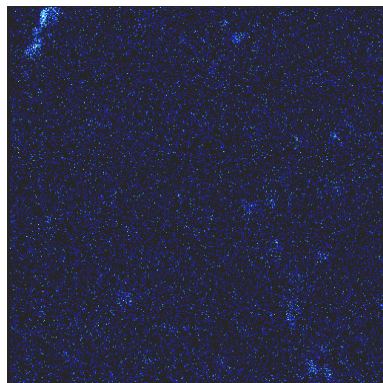
Micrografia MEV da amostra BR14ep/7OMMT (sol)



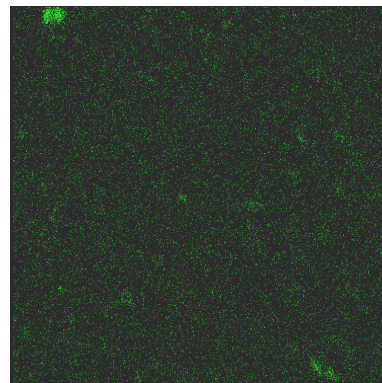
MEV



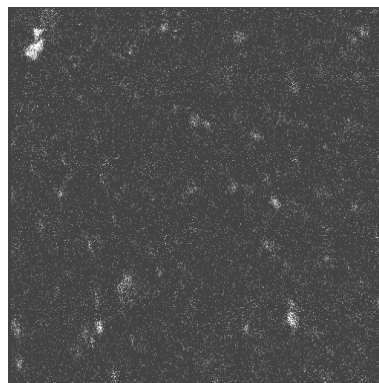
EDS - C



EDS - O



EDS - Si



EDS - Zn

Amostra coberta com ouro.

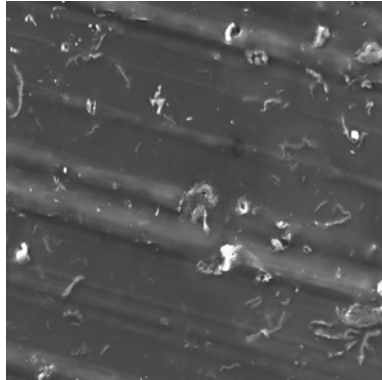
Tipo de espectro: Mapping

Resolução da Figura: 1024 x 768

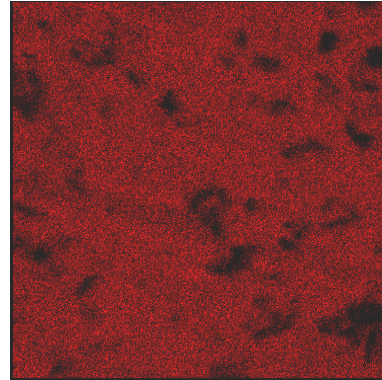
Impulsos por espectro/Mapping: $1,0 \cdot 10^6$

Anexo V

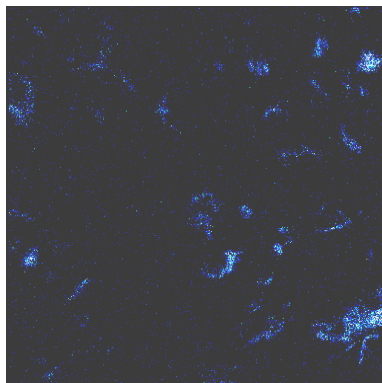
Micrografia MEV da amostra BR14ep/7MMT (sol)



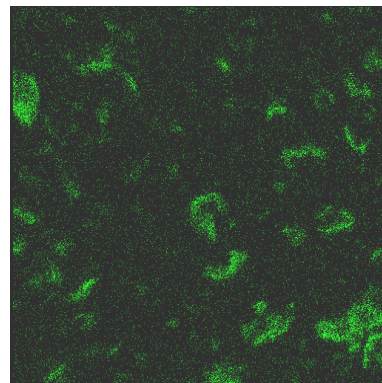
MEV



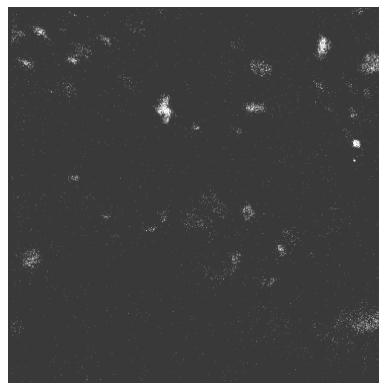
EDS - C



EDS - O



EDS - Si



EDS - Zn

Amostra coberta com ouro.

Tipo de espectro: Mapping

Resolução da Figura: 1024 x 768

Impulsos por espectro/Mapping: $1,8 \cdot 10^6$