

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



**INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DE ARGILA SOBRE AS  
PROPRIEDADES DE VULCANIZADOS DE BORRACHA NATURAL E  
BORRACHA NATURAL EPOXIDADA**

**André Luís dos Santos da Silva**

**Dissertação de Mestrado**

Porto Alegre, 2012

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



**INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DE ARGILA SOBRE AS  
PROPRIEDADES DE VULCANIZADOS DE BORRACHA NATURAL BORRACHA  
NATURAL EPOXIDADA**

**André Luís dos Santos da Silva**

Dissertação realizada sob a orientação da Profa. Dra. Marly Antonia 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 Mestre em Ciência dos Materiais.

**Dissertação de Mestrado**

Porto Alegre, 2012

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



Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Dr. MARLY ANTONIA MALDANER JACOBI

Banca Examinadora:

Dra. JANAÍNA DA SILVA CRESPO - UCS

Dr. CÉSAR LIBERATO PETZHOLD - UFRGS

Dra. NAIRA MARIA BALZARETTI - UFRGS

Prof. Dra. Naira Maria Balzaretti

Coordenadora do PGCIMAT

## DEDICATÓRIA

*Dedico essa dissertação de mestrado,*

*A minha mãe Ledi;*

*A meu pai Wolmer;*

*E aos meus avós Guimarães, Jovelina e  
Leni;*

**MUITO OBRIGADO POR TUDO!**

*“Todos caem, mas, apenas os fracos continuam no chão” (Bob Marley)*

## AGRADECIMENTOS

A prof. Dra. Marly Antônia Maldaner Jacobi pela orientação, pelos ensinamentos e principalmente pela oportunidade dada de realizar deste trabalho no Instituto de Química da UFRGS;

Aos bolsistas de iniciação científica Rafael Lutckmeier, Roberta Darski Schmidt e Tatiane Miceli pelo auxílio, apoio e amizade prestados durante essa jornada;

Ao prof. Dr. José Ribeiro Gregório pelos ensinamentos e orientação durante 03 semestres, incluindo o estágio de docência no Programa de Apoio a Graduação nas disciplinas Química Geral Teórica e Química Fundamental.

Aos amigos Johnny de Nardi Martins, Otávio Bianchi e Ronie Ferreira pelo apoio indispensável dado em minha chegada a Porto Alegre;

Ao colega Anderson Azeredo pela ajuda na realização dos ensaios reométricos;

Ao colega Ênio Fagundes pelas dicas e sugestões apresentadas para um melhor processamento das misturas;

Ao seu Otelo pela realização das análises de difração de raios-X;

A todos os professores das disciplinas que cursei relacionadas a polímeros durante o mestrado, em especial a Cesar Liberato Petzhold, Ricardo Vinicius Bof de Oliveira, Liane Lucy de Lucca Freitas e Sônia Marly Bohrz Nachtigall pelo conhecimento específico em polímeros, o qual contribuiu muito para meu crescimento intelectual;

E a todos que participaram de alguma forma deste trabalho, fica meu agradecimento.

## **LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS**

### **Apresentações Orais:**

SILVA, A. L. S.; JACOBI, M. M.; AZEREDO, L. K. ; SCHUSTER, R. “Efeito da carga montmorilonita em vulcanizados de Borracha natural e Borracha natural epoxidada em função do seu processo de incorporação” *14º Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha*, 2012, São Paulo - SP.

### **Resumos publicados em anais de congresso:**

SILVA, A. L. S.; LUTCKMEIER, R.; AZEREDO, L. K.; JACOBI, M. M. “Argila como carga em borracha natural e borracha natural epoxidada” *11º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2011, Campos do Jordão - SP.

# SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	X
ÍNDICE DE TABELAS .....	XIII
SIGLAS E ABREVIATURAS.....	XV
RESUMO .....	XVII
ABSTRACT .....	XVIII
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 POLÍMEROS.....	4
3.1.1 Borracha Natural (NR) .....	4
3.1.2 Borracha Natural Epoxidada (ENR).....	5
3.2 CARGAS .....	6
3.2.1 Cargas mais utilizadas na formulação de compostos elastoméricos .....	7
3.2.2 Argilas .....	8
3.2.3 Outros materiais utilizados na formulação de borrachas.....	10
3.3 VULCANIZAÇÃO .....	12
3.4 PRINCÍPIO DO REFORÇO .....	14
3.4.1 Reforço Hidrodinâmico .....	14
3.4.2 Interação Polímero - Carga.....	17
3.5 INCHAMENTO .....	18
3.6 NANOCOMPÓSITOS .....	19
3.6.1 Estruturas dos nanocompósitos reforçados com silicatos.....	21
3.7 MÉTODOS PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS REFORÇADOS COM ARGILAS .....	22
3.7.1 In situ .....	22
3.7.2 Solução ou suspensão .....	23
3.7.3 Látex .....	24
3.7.4 Em massa.....	25
3.8 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO .....	26
3.8.1 Difractometria de raios X (DRX).....	26
3.8.2 Reometria.....	27

3.8.3	Analisador de Processamento de Borracha (RPA) .....	28
3.8.4	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) .....	29
3.8.5	Propriedades Mecânicas .....	31
3.8.6	Dureza.....	33
4.	EXPERIMENTAL .....	34
4.1	MATERIAIS .....	34
4.1.1	Polímeros .....	34
4.1.2	Cargas .....	34
4.1.3	Reagentes.....	35
4.2	EQUIPAMENTOS .....	36
4.3	MÉTODOS.....	36
4.3.1	Preparação das Amostras.....	36
4.3.2	Preparação das argilas .....	38
4.3.3	Epoxidação das amostras.....	38
4.3.4	Reometria.....	39
4.3.5	Vulcanização dos nanocompósitos.....	39
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	39
4.4.1	Difração de Raios-X .....	39
4.4.2	Calorimetria Diferencial de Varredura ou Exploratória Diferencial (DSC).....	40
4.4.3	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	40
4.4.4	Analisador de Processamento de Borracha (RPA).....	40
4.4.5	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) .....	40
4.4.6	Resistência à Tração .....	41
4.4.7	Medidas de Inchamento.....	41
4.4.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise de Raios-X (EDS).....	41
4.4.9	Dureza.....	41
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	42
5.1	EVOLUÇÃO DO TORQUE NA INCORPORAÇÃO DA CARGA E OU AGENTES DE CURA EM CÂMARA DE MISTURAS .....	42
5.2	COMPORTAMENTO FRENTE À VULCANIZAÇÃO .....	46
5.3	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA TG E TGA (TEOR EFETIVO DE CARGA INCORPORADA).....	48
5.3.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	48
5.3.2	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	53

5.4 MORFOLOGIA - RAIOS-X E ESPAÇAMENTO, MEV .....	60
5.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	73
5.5.1 Resistência à tração .....	74
5.5.2 Dureza.....	85
5.6 INCHAMENTO .....	86
5.7 ANÁLISE DINAMICO-MECÂNICA (DMA).....	90
5.8 PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DE AMOSTRAS NÃO VULCANIZADAS EM FUNÇÃO DA AMPLITUDE DE DEFORMAÇÃO –EFEITO PAYNE - ESTUDO PRELIMINAR .....	100
5.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	101
6. CONCLUSÕES.....	103
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	104
8. REFERÊNCIAS .....	105

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Borracha Natural (1,4-cis-poliisopreno).....	4
Figura 2 - Borracha natural epoxidada (ENR) .....	5
Figura 3 - Esquema de reação de epoxidação com perácido gerado “in situ” .....	6
Figura 4 - Diâmetros de diferentes associações de negro de fumo .....	7
Figura 5 - Estrutura molecular da sílica após silanização (traduzido) .....	8
Figura 6 - Estrutura de duas lamelas da montmorilonita. ....	9
Figura 7 - Representação esquemática do processo de vulcanização .....	12
Figura 8 - Variação das propriedades físicas de um elastômero vulcanizado sem carga em função da densidade de reticulação. ....	13
Figura 9 - Representação esquemática da formação de um aglomerado e da formação da rede tridimensional das partículas de carga. ....	15
Figura 10 - Representação esquemática adaptada do efeito Payne como resultado da destruição dinâmica da rede de carga.....	17
Figura 11 - Relação área de superfície/volume em função da geometria das partículas .....	20
Figura 12 - Representação esquemática das diferentes formas de dispersão da argila em uma matriz elastomérica (traduzido).....	21
Figura 13 - Formação de estruturas intercaladas para nanocompósitos de ENR e argila (traduzido).....	24
Figura 14 - Curva reométrica típica para elastômeros (traduzido).....	27
Figura 15 - Curva típica de evolução do torque em função do tempo de processamento.....	42
Figura 16 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para os nanocompósitos a base de NR reforçados com MMT ou OMMT. ....	43
Figura 17 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para os nanocompósitos a base de ENR50 reforçados com MMT ou OMMT .....	44
Figura 18 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para os nanocompósitos a base de NR/ENR50 reforçados com MMT ou OMMT.....	44
Figura 19 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para os nanocompósitos a base de ENR15 reforçados com MMT.....	45
Figura 20 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para os nanocompósitos a base de ENR20 reforçados com MMT.....	45
Figura 21 - Termogramas de DSC para composições a base de NR para diferentes teores de carga adicionada. ....	49

Figura 22 - Termogramas de DSC para composições a base de ENR15 com diferentes teores de carga. ....	50
Figura 23 - Termogramas de DSC para composições a base de ENR20 com diferentes teores de carga. ....	50
Figura 24 - Termogramas de DSC para composições a base de ENR50 com diferentes teores de carga adicionada. ....	50
Figura 25 - Termogramas de DSC para composições a base de NR/ENR50 para diferentes teores de carga adicionada.....	52
Figura 26 - Termogramas das argilas Na <sup>+</sup> , 10A e 20A .....	53
Figura 27 - Curvas termogravimétricas dos vulcanizados a base de NR reforçados com MMT ou OMMT .....	54
Figura 28 - Curvas termogravimétricas dos vulcanizados a base de ENR15 reforçados com MMT .....	55
Figura 29 - Curvas termogravimétricas dos vulcanizados a base de ENR20 reforçados com MMT .....	56
Figura 30 - Curvas termogravimétricas dos vulcanizados a base de ENR50 reforçados com MMT ou OMMT .....	56
Figura 31 - Curvas termogravimétricas dos vulcanizados a base de NR/ENR50 reforçados com MMT ou OMMT .....	58
Figura 32 - Difrátogramas de raios-X de composições de NR reforçados com MMT ou OMMT .....	61
Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura dos vulcanizados NR, NR/10phr 10A e NR/20phr Na <sup>+</sup> .....	63
Figura 34 - Espectro de EDS para NR .....	63
Figura 35 - Espectro de EDS para amostra NR/20phr Na <sup>+</sup> .....	63
Figura 36 - Difrátogramas de raios-X de composições de ENR15 reforçados com MMT.....	64
Figura 37 - Difrátogramas de raios-X de composições de ENR20 reforçados com MMT.....	65
Figura 38 - Difrátogramas de raios-X de composições de ENR50 reforçados com MMT ou OMMT .....	65
Figura 39 - Microscopia eletrônica de varredura dos vulcanizados ENR15, ENR15/10phr Na <sup>+</sup> , ENR15/10phr Na <sup>+</sup> ultrassom, ENR15/20phr Na <sup>+</sup> e ENR15/20phr Na <sup>+</sup> ultrassom. ....	67
Figura 40 - Microscopia eletrônica de varredura para vulcanizados de ENR20, ENR20/10phr Na <sup>+</sup> e ENR20/20phr Na <sup>+</sup> .....	69

Figura 41 - Microscopia eletrônica de varredura para vulcanizados ENR50, ENR50/10phr Na <sup>+</sup> e ENR50/40phr Na <sup>+</sup> .....	70
Figura 42 - Difratoogramas de raios-X de composições de NR/ENR50 reforçados com MMT ou OMMT .....	71
Figura 43 - Microscopia eletrônica de varredura para os vulcanizados NR/ENR50, NR/ENR50/10phr Na <sup>+</sup> e NR/ENR50/20phr Na <sup>+</sup> .....	72
Figura 44 - Curvas Tensão x Deformação para as composições a base de NR, ENR15, ENR20, ENR50 e NR/ENR50. ....	75
Figura 45 - Razão entre os módulos a 300% e a 100% de deformação em função do teor de MMT .....	80
Figura 46 - Razão entre os módulos a 500% e a 100% de deformação em função do teor de MMT .....	82
Figura 47 - Módulo de Young das composições fabricadas em função do teor de MMT .....	83
Figura 48 - Tensão na Ruptura das composições fabricadas em função do teor de MMT .....	84
Figura 49 - Dureza Shore A para os nanocompósitos fabricados em função do teor de MMT adicionado. ....	85
Figura 50 - Teor de inchamento (Q) das amostras em função do teor de MMT adicionado ...	87
Figura 51 - Teor de inchamento reduzido (Qred) das amostras em função do teor de MMT adicionado .....	88
Figura 52 - Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e o fator de perda (tan $\delta$ ) dos nanocompósitos a base de NR em função da temperatura. ....	91
Figura 53 - Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e o fator de perda (tan $\delta$ ) dos nanocompósitos a base de ENR15 em função da temperatura.....	93
Figura 54 - Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e o fator de perda (tan $\delta$ ) dos nanocompósitos a base de ENR20 em função da temperatura.....	95
Figura 55 - Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e o fator de perda (tan $\delta$ ) dos nanocompósitos a base de ENR50 em função da temperatura.....	97
Figura 56 - Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e o fator de perda (tan $\delta$ ) dos nanocompósitos a base de NR/ENR50 em função da temperatura .....	98
Figura 57 - Módulo de Armazenamento (G') em função da amplitude de deformação para nanocompósitos a base de ENR15 .....	101

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Elastômeros comerciais utilizados para fabricação dos nanocompósitos.....	34
Tabela 2 - Argilas utilizadas como reforço neste trabalho.....	35
Tabela 3 - Nanocompósitos processados neste trabalho .....	37
Tabela 4 - Características de vulcanização para os nanocompósitos de NR reforçados com MMT ou OMMT.....	46
Tabela 5 - Características de vulcanização para os nanocompósitos de ENR15, ENR20, ENR50 e NR/ENR50 reforçados com MMT ou OMMT.....	47
Tabela 6 - Temperaturas de transição vítrea para composições a base de NR reforçadas com MMT ou OMMT.....	49
Tabela 7 - Temperaturas de transição vítrea para composições a base de ENR15 reforçadas com MMT .....	51
Tabela 8 - Temperaturas de transição vítrea para composições a base de NR/ENR50 reforçadas com MMT ou OMMT .....	52
Tabela 9 - Propriedades Térmicas das argilas utilizadas.....	53
Tabela 10 - Teor efetivo de carga, perda de massa e temperatura inicial e final de degradação para vulcanizados de NR reforçados com MMT ou OMMT .....	55
Tabela 11 - Teor efetivo de carga, perda de massa e temperatura inicial de degradação para vulcanizados de ENR15, ENR20 e ENR50 reforçados com MMT ou OMMT.....	57
Tabela 12 - Teor efetivo de carga, perda de massa e temperatura inicial de degradação para vulcanizados de NR/ENR50 reforçados com MMT ou OMMT.....	59
Tabela 13 - Distância interlamelar dos nanocompósitos de NR reforçados com MMT ou OMMT. ....	62
Tabela 14 - Distância interlamelar dos nanocompósitos de ENR15 reforçados com MMT....	66
Tabela 15 - Distância interlamelar dos nanocompósitos de NR/ENR50 reforçados com MMT ou OMMT .....	71
Tabela 16 - Valores absolutos dos módulos e demais propriedades mecânicas das composições a base de NR, ENR15, ENR20, ENR50 e NR/ENR50.....	77
Tabela 17 - Módulos reduzidos das composições preparadas neste trabalho. ....	80
Tabela 18 - Dureza Shore A dos nanocompósitos .....	85
Tabela 19 - Grau de Inchamento dos nanocompósitos a base de NR. ....	88
Tabela 20 - Tg obtida por DMA para os nanocompósitos a base de NR.....	92

Tabela 21 - Tg obtida por DMA para os nanocompósitos a base de ENR15 .....	94
Tabela 22 - Tg obtida por DMA para os nanocompósitos a base de ENR20 .....	96
Tabela 23 - Tg obtida por DMA para os nanocompósitos a base de ENR50 .....	97
Tabela 24 - Tg obtida por DMA para os nanocompósitos a base de NR/ENR50.....	99

## **SIGLAS E ABREVIATURAS**

CBS - N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida

DMA - Análise dinâmico-mecânica

DRX ou XRD - Difração de raios-X

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

e - deformação

E' ou G' - Módulo de armazenamento

E'' ou G'' - Módulo de perda

EDS - Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia

ENR15 - Borracha natural com grau de epoxidação de 15%

ENR20 - Borracha natural com grau de epoxidação de 20%

ENR50 - Borracha natural com grau de epoxidação de 50%

FHT - Fluorhectorita

GPC - Cromatografia de permeação em gel

MDR - Reômetro de cavidade móvel

MEK - Metil-etil-cetona

MEV ou SEM - microscopia eletrônica de varredura

MMT - Argila montmorilonita

Mn - Massa molecular numérica média

Mw - Massa molecular ponderal média

Mz - Massa molecular média

NR - Borracha natural

ODR - Reômetro de disco oscilatório

OMMT - Argila montmorilonita modificada quimicamente

Q - Grau de inchamento

Qred - Grau de inchamento reduzido

RMN - Ressonância magnética nuclear

RPA - Analisador de processamento de borracha

SBR - Copolímero estireno-butadieno

SSBR - Solução de copolímero estireno-butadieno

Smax - Torque máximo

Smin - Torque mínimo

t90 - Tempo ótimo de cura

TESPT - bis(trietoxisililpropil)tetrassulfeto

TGA - Análise termogravimétrica

ts<sub>1</sub> - Scorch time

ZnO - Óxido de Zinco

## RESUMO

A maioria das aplicações tecnológicas das borrachas exige cargas de reforço. O reforço alcançado depende em muito do grau de dispersão da carga na matriz, o que por sua vez depende da interação carga-matriz, e, conseqüentemente, da natureza da química do elastômero e da carga. Além do negro de fumo e da sílica, materiais já consagrados como cargas de reforço de borrachas, outras nanopartículas funcionalizadas têm sido o centro das atenções. Na última década, o uso de argilas como reforço em borrachas vem sendo estudado intensamente. Dada a sua característica lamelar, uma boa dispersão e esfoliação das placas da argila na matriz, resulta em excelentes propriedades, mesmo em baixos teores. No entanto, para muitas aplicações tecnológicas de elastômeros, se exige teores mais elevados de cargas, e neste particular o desafio de incorporar e dispersar a argila, altamente polar em uma matriz apolar tem sido um desafio. Neste contexto, este trabalho avaliou a possibilidade e a potencialidade de incorporar-se diferentes teores da argila montmorilonita, MMT, e da mesma modificada organicamente, OMMT, em matriz de borracha natural epoxidada (ENR15, ENR20, ENR50 e mistura de NR/ENR50 na proporção de 60/40). Nas matrizes de ENR15 e ENR20 a argila foi incorporada em emulsão e nas demais composições e em uma câmara de misturas acoplada a um reômetro de torque do tipo Haake. As propriedades reométricas, morfológicas, térmicas, mecânicas e viscoelásticas foram avaliadas através de reometria de disco oscilatório (ODR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), ensaios de resistência à tração e análise dinâmico mecânica (DMA). A adição de MMT ou OMMT nas matrizes resultou em um aumento na distância interplanar da argila, indicando a formação de estruturas intercaladas. As imagens de MEV apresentam uma boa dispersão da carga na matriz. De uma maneira geral, houve melhora nas propriedades mecânicas com a adição de argila, para todas as amostras, com determinadas composições alcançando 250% de acréscimo. Observou-se, também, que a presença da argila afeta a eficiência da vulcanização, diminuindo a densidade de reticulação com o aumento no teor de argila. Os resultados deste trabalho apontam para a dificuldade de se incorporar teores maiores (de 10 a 40 phr) de MMT em matriz de NR e/ou em matriz de ENR e ao contrário do que esperado, as diferentes metodologias aqui empregadas como a incorporação em emulsão e em câmara de mistura pouco influenciaram as propriedades finais dos vulcanizados. O uso da OMMT influenciou mais no grau de dispersão e da interação carga-matriz do que o grau de epoxidação da NR.

## ABSTRACT

Most technological rubber applications require reinforcing fillers. The reinforcement achieved depends strongly on the interaction between the filler and matrix, the nature of filler and the type of rubber used. 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. In the last decade, the use of clay as reinforcement in rubbers has been widely studied. To achieve better mechanical properties, a good dispersion of the clay in rubber matrix is required. Also, it is desirable that elastomeric chains segments were intercalated between the layers of the clay. In this present work, rubber vulcanized nanocomposites were prepared from different elastomeric matrices (NR, ENR15, ENR20, ENR50 and a blend of NR/ENR50 in the ratio of 60/40), reinforced with different concentrations of MMT and OMMT. For the ENR15 and ENR20 matrices, the clay was incorporated in solution method, and for the other compositions, the clay was incorporated using a Haake rheometer connected to a mixing chamber. The rheometric, morphology, thermal, mechanical and viscoelastic properties were evaluated by oscillating disk rheometer (ODR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), tensile strength tests and dynamic mechanical analysis (DMA). The addition of MMT and OMMT in the matrices, results in an increase in the interplanar distance of the nanocomposites, indicating the formation of intercalated structures. The SEM images exhibit a good dispersion of the load in the elastomeric matrices. The mechanical properties were improved by the addition of clay, showing an increase in the specific modulus, reaching 250% for some compositions and improvements in the tensile strength between 20% and 50% for all matrices. The presence of clay affects the crosslink density of nanocomposites. A better interaction among OMMT and elastomeric matrices can be observed in DMA analysis. The ENR50 phase present in the blends NR/ENR50/OMMT can act as compatibilizer between NR and OMMT. The method of incorporation of the clay does not influence the final properties of the nanocomposites in this work.

# 1. INTRODUÇÃO

A borracha é um dos materiais que mais despertou o interesse do ser humano ao longo do tempo. O primeiro composto fabricado a partir da borracha vem do período pré-colombiano, onde os ameríndios fabricavam bolas rudimentares a partir do látex extraído da seringueira (*Hevea Brasiliensis*). Embora tenha sido descoberta há muito tempo, são eventos relativamente recentes que possibilitaram a sua ampla utilização em nosso cotidiano: a descoberta da vulcanização, por Charles Goodyear, em 1839, tornando a borracha mais elástica e resistente ao calor; e o desenvolvimento da borracha sintética em 1909, por Fritz Hofmann, possibilitando a sua obtenção a partir do petróleo. Atualmente, existem inúmeras variedades de elastômeros, com diferentes características e propriedades para diferentes aplicações<sup>1</sup>.

As borrachas são de fato materiais fundamentais na vida humana, porém suas propriedades não são suficientes para determinadas aplicações, nem mesmo após a sua vulcanização. Para se obter melhores propriedades físicas e mecânicas faz-se necessária a incorporação de substâncias conhecidas como cargas de reforço<sup>2</sup>.

Tradicionalmente, a melhoria das propriedades dos elastômeros é obtida pela incorporação de cargas de reforço ativas como o negro de fumo e a sílica. Essas cargas foram desenvolvidas ao longo do século XX e permitiram melhorar um conjunto de propriedades, como aumento da rigidez, aumento da estabilidade dimensional, diminuição do coeficiente de expansão térmica, aumento da tensão de ruptura e módulo de elasticidade, menor permeabilidade a gás e à água e redução de flamabilidade. O negro de fumo é formado de partículas esféricas, com tamanho médio entre 5 e 100 nm, incorporado no estado fundido, estando presentes na matriz elastomérica na forma de agregados, os quais não são separados pelas forças de cisalhamento geradas no processo de mistura<sup>3</sup>.

Nas duas últimas décadas, uma nova classe de materiais, as nanocargas, vem atraindo grande interesse acadêmico e industrial como reforço em materiais poliméricos, as quais podem ser dispersas em uma matriz polimérica como partículas individuais onde, pelo menos, uma das suas dimensões se encontra em escala nanométrica. O tamanho nanométrico está correlacionado com a razão de aspecto, que é a relação entre as dimensões (comprimento versus largura) da nanocarga, sendo que, quanto maior for esta relação, melhor seu efeito sobre a matriz<sup>4</sup>.

Entre as nanocargas minerais, a argila é a mais destacada. Esses silicatos em camadas estão disponíveis em minerais em grande abundância na natureza, e nesse caso, a argila mais utilizada é a montmorilonita. Eles são, portanto, apropriados para o uso em grande escala em

aplicações e são utilizados para desenvolver novos materiais elastoméricos. Argilas são hidrofílicas e as borrachas na sua maioria hidrofóbicas, podendo ser necessária a compatibilização das mesmas, pela modificação química das argilas ou das matrizes poliméricas. Podem, ainda, ser utilizados agentes de compatibilização. As chamadas argilas organicamente modificadas se organizam na matriz elastomérica a partir de sua distribuição e reorganização da parte orgânica entre as duas camadas opostas, possivelmente envolvendo as cadeias poliméricas. Os modificadores orgânicos também são conhecidos como aceleradores eficientes na reação de reticulação. Além do mais, esses aspectos dependem do tipo e polaridade da borracha adotada como matriz.

O reforço de polidienos com argilas em camadas depende do grau de dispersão das camadas do silicato na matriz elastomérica. Mais especificamente, é desejável que cada placa do silicato individualmente seja envolta pela cadeia elastomérica da matriz. Fatores como uma boa interação interfacial entre a borracha e as camadas de nanoargila, aumentam os efeitos sobre as melhorias de propriedades, principalmente nas propriedades mecânicas e propriedades de barreira. Além disso, o fortalecimento causado pela interação entre a borracha e a carga é favorável a uma boa dispersão das partículas do silicato na matriz<sup>4</sup>.

Desta forma, as interações entre a matriz e a carga estão desenvolvidas. Considerando o fato que a espessura destas placas do silicato estão na faixa de 1nm, os compósitos são referidos como nanocompósitos.

Nanocompósitos de borracha e argila estão sendo extensivamente estudados. Centenas de artigos estão disponíveis na literatura científica, com um número grande de dados e algumas interpretações propostas. Algumas aplicações industriais já foram desenvolvidas em escala comercial, apoiadas por uma centena de patentes registradas a partir de 2005, por grandes fabricantes da área pneumática<sup>4</sup> e baseadas, em particular, no aumento nas propriedades mecânicas, bem como da impermeabilidade a solventes. Entretanto, apesar de grande investigação científica e algumas aplicações comerciais, o verdadeiro potencial das argilas para melhoria de propriedades ainda está para ser explorado<sup>4</sup>. Paralelamente, deve ser destacado que, para determinadas aplicações necessita-se rigidez, dureza, e baixa deformação permanente a compressão, propriedades alcançadas apenas com teores mais elevados de carga.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Estudar a influência do processo de incorporação de argila sobre as propriedades de vulcanizados de borracha natural e borracha natural epoxidada obtido por mistura em emulsão e em câmara de mistura.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Epoxidar, em laboratório, borracha natural (NR) nos teores de 15 e 20% e incorporar a argila na própria mistura reacional;
- Incorporar as argilas em câmara de mistura com controle de torque;
- Investigar a formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas a partir de análises de difração de raios-X;
- Avaliar a dispersão da carga, assim como a formação de aglomerados, a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Caracterizar os vulcanizados quanto as suas propriedades mecânicas por medidas de ensaios de resistência à tração e dureza e a densidade de reticulação a partir de medidas de inchamento;
- Avaliar a interação entre a matriz e a carga e variação das propriedades dos vulcanizados em função da temperatura através de análises dinâmico-mecânicas (DMA);
- Avaliar o comportamento térmico por DSC e TGA;
- Investigar a influência das ondas de ultrassom sobre a morfologia e propriedades finais dos nanocompósitos.

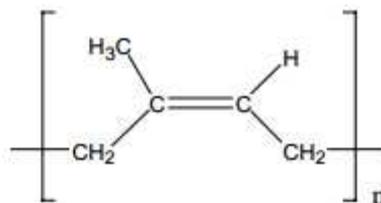
## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 POLÍMEROS

#### 3.1.1 Borracha Natural (NR)

Ao longo dos tempos, a borracha natural (NR) tem se apresentado com um dos polímeros mais consumidos no mundo em função deste material apresentar algumas excelentes propriedades, tais como uma elevada resistência à tração e ao rasgamento, boas propriedades dinâmicas, alta elasticidade. A NR também se destaca pelo baixo consumo de energia durante o processamento e por ser um material proveniente de fontes renováveis<sup>5</sup>.

A borracha natural é um poliisopreno, apresentando uma longa cadeia linear consistida de unidades monoméricas de isopreno  $C_5H_8$  na configuração cis-1,4, originada a partir do látex da seringueira, a *Hevea Brasiliensis*<sup>6</sup>. A Figura 1 apresenta a estrutura molecular da borracha natural. A presença da ligação dupla e da metila torna a borracha natural suscetível à degradação por oxidação e por cisão de cadeia<sup>7</sup>.



**Figura 1 - Borracha Natural (1,4-cis-poliisopreno)<sup>8</sup>**

Na maioria dos casos, os compostos baseados em borracha natural ou sintética, precisam ser vulcanizados, processo que pode ser realizado com enxofre, peróxidos, óxidos metálicos ou combinações dos mesmos. Outros produtos químicos são também necessários para se obter ou melhorar propriedades físicas, químicas ou térmicas específicas<sup>4,8,9</sup>.

Para contornar deficiências da NR, principalmente a sua degradação, alternativas como modificação química e mistura com outras borrachas sintéticas são aplicadas, sendo este último encarado como atrativo para desenvolvimento futuro dos materiais elastoméricos<sup>8</sup>.

Entre as principais aplicações de vulcanizados de NR, destacam-se artefatos destinados à indústria, principalmente nos ramos de autopeças, calçados, luvas, pneumáticos, tecidos emborrachados, revestimentos, entre outros<sup>9</sup>.

A maior parte da produção mundial de borracha encontra-se em países do sudeste asiático, como a Tailândia e a Indonésia. Estes países tiveram desenvolvimento no setor, devido às sementes, levadas do Brasil pelos ingleses, no século XIX<sup>10</sup>. Atualmente, no Brasil, a pro-

dução se concentra nas regiões sudeste e centro-oeste, dadas às boas condições climáticas para o cultivo, mão de obra especializada e maior investimento no setor<sup>9,10,11</sup>.

### 3.1.2 Borracha Natural Epoxidada (ENR)

A epoxidação é um método conhecido e versátil para transformação das propriedades físicas limitantes da borracha natural, tais como, a resistência a óleo, ao oxigênio e ao ozônio<sup>12,13</sup>, entretanto sua resistência ao rasgamento é baixa, o que impede seu uso na fabricação de pneus, sendo utilizada principalmente na fabricação de mangueiras e adesivos<sup>14</sup>. A borracha natural epoxidada (ENR) é encontrada comercialmente com graus de epoxidação de 25 e 50%, o que significa que 25 ou 50% de suas unidades repetitivas contém o anel orixano, distribuídos aleatoriamente pela cadeia. A Figura 2 apresenta a fórmula molecular da ENR.

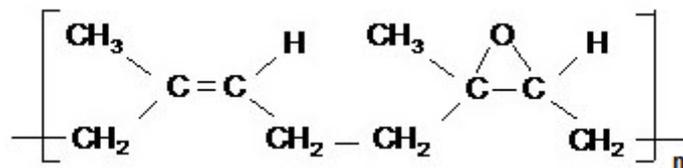
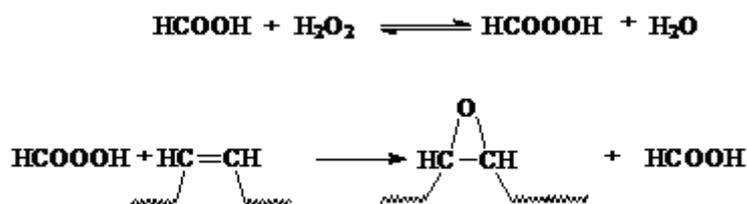


Figura 2 - Borracha natural epoxidada (ENR)<sup>4</sup>

No caso de se desejar uma ENR com um grau de epoxidação diferente, uma epoxidação em laboratório pode ser realizada. A epoxidação consiste na formação de um éter cíclico de três membros a partir da reação de perácidos com ligações duplas. O éter cíclico formado é chamado de 1,2-epóxido. No caso da NR, esse grupo epóxido é introduzido ao longo da cadeia polimérica.

Segundo a literatura<sup>13,15</sup>, um dos métodos mais eficazes e de baixo custo para introdução do anel epóxido é a partir da formação do ácido perfórmico in situ. Essa reação, originada a partir da reação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com o ácido fórmico, se caracteriza por ser lenta e endotérmica, enquanto a segunda etapa, a epoxidação propriamente dita, é rápida e exotérmica.

Esquemáticamente, a epoxidação a partir de perácido gerado “in situ” é obtida através de duas reações consecutivas<sup>15</sup>, apresentadas na Figura 3:



**Figura 3 - Esquema de reação de epoxidação com perácido gerado “in situ”**

Na reação de epoxidação, fatores como a reatividade, estrutura do composto, temperatura, concentração de reagentes, tempo de reação, solvente e agente de epoxidação devem ser controlados, para que um determinado grau de ligações duplas sejam epoxidadas. O controle destes parâmetros permite a reprodutibilidade dos resultados<sup>15</sup>.

A epoxidação exerce uma grande influência sobre as propriedades viscoelásticas de borrachas comerciais, como SBR e SSBR, no estado fundido, além de melhorias das propriedades com relação à resistência a óleos<sup>16,17,18</sup>.

Atualmente, o uso da ENR vem se difundido como matriz para nanocompósitos elastoméricos reforçados com MMT ou OMMT, assim como compatibilizante entre matrizes apolares e cargas polares<sup>4,19,20</sup>.

### 3.2 CARGAS

Segundo a Norma ISO 1382:1996<sup>21</sup>, carga é um “ingrediente de composição sólida, normalmente adicionado, em quantidades relativas grandes, às composições de borracha ou de látex por razões técnicas ou econômicas”. As cargas destinam-se a melhorar as propriedades mecânicas (cargas de reforço) e baixar o preço do composto (cargas de enchimento).

As cargas de enchimento são utilizadas principalmente para redução de custo e densidade dos materiais, enquanto as cargas de reforço modificam as propriedades, gerando um produto final com propriedades superiores ao produto não reforçado<sup>22,23,24</sup>.

Comumente, para os elastômeros, as cargas mais utilizadas são: carbonato de cálcio e caulim como cargas de enchimento, e negro de fumo e sílica como cargas reforçantes.

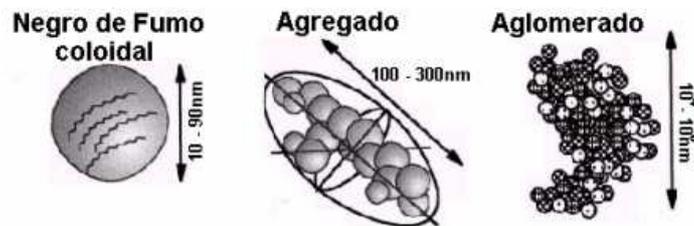
Atualmente, a incorporação das nanocargas em elastômeros e termoplásticos vem sendo uma prática bastante difundida, tanto por pesquisadores como pelas indústrias, com interesse principal de melhorar as propriedades destes materiais para aumentar significativamente o número de aplicações<sup>25</sup>. As nanocargas são cargas que possuem tamanho de partícula entre 1 e 100 nm<sup>24,26</sup>.

### 3.2.1 Cargas mais utilizadas na formulação de compostos elastoméricos

#### 3.2.1.1 Negro de Fumo

O negro de fumo é uma carga de reforço preta e, como a sílica, uma das cargas mais utilizadas em elastômeros.

O negro de fumo é um material essencialmente constituído por carbono elementar sob forma de partículas aproximadamente esféricas, de diâmetro máximo inferior a  $1\mu\text{m}$ , aglutinadas em agregados<sup>21</sup> e são produzidos pela conversão de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos em carbono elementar e hidrogênio, por combustão parcial ou por decomposição térmica. A Figura 4 apresenta os diâmetros médios de partículas, aglomerados e agregados de negro de fumo.



**Figura 4 - Diâmetros de diferentes associações de negro de fumo<sup>27</sup>**

O negro de fumo apresenta uma estrutura molecular amorfa, onde dentro dessa massa amorfa existe uma estrutura microcristalina de anéis condensados, distribuída ao acaso, semelhante à estrutura do grafite. Na superfície desses anéis condensados, existem um grande número de insaturações que irão se tornar em grupos funcionais variados.

A escolha do negro de fumo para uma determinada aplicação em borracha está relacionada ao tamanho de partículas e agregados. A qualidade do produto é proveniente da distribuição de diâmetro dessas partículas<sup>8,28</sup>.

O uso de negro de fumo, quando bem disperso na matriz elastomérica, gera ganhos em propriedades mecânicas como o módulo de elasticidade, resistência ao rasgamento e abrasão<sup>27,28</sup>.

#### 3.2.1.2 Sílica

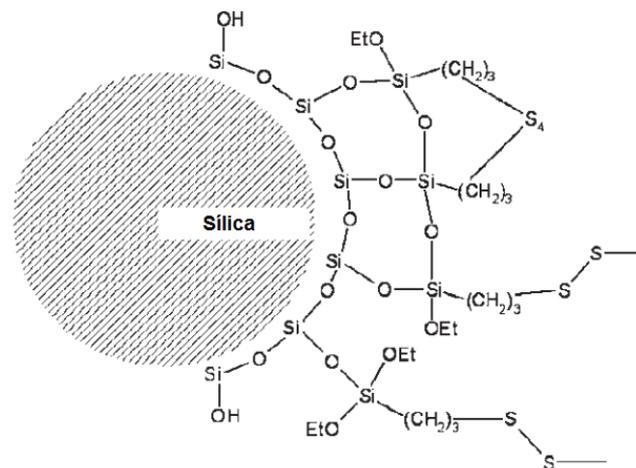
A sílica é uma carga branca muito utilizada na indústria de elastômeros devida a sua capacidade de reforço. A sílica apresenta partículas elementares de  $\text{SiO}_2$  que se apresentam unidas por ligações químicas formando agregados com dimensões de 50-500 nm, cujas estruturas são associadas a um colar de pérolas.

A sílica tem por característica absorver a umidade do ambiente num intervalo de 3 a 9%. Essa quantidade de água pode influenciar no processamento e nas propriedades do vulcanizado, sendo necessário um rigoroso controle durante o processo. Essa água livre encontrada na superfície da carga é capaz de absorver uma parte do acelerador do composto, tornando parte indisponível para reação de vulcanização.

A carga apresenta uma razão de aspecto semelhante a do negro de fumo, e quando bem dispersa, a borracha apresenta valores de tensão máxima semelhantes aos valores obtidos com negro de fumo, porém com uma resistência à abrasão 20% menor<sup>8,23,27</sup>.

A processabilidade de compostos carregados com sílica é muito difícil. Esta situação foi contornada com o emprego de organossilanos. A reação de silanização consiste na condensação direta dos grupos etóxi do silano com os grupos silanóis da sílica, gerando etanol como subproduto, seguida de uma reação de condensação entre as moléculas de TESPT ligadas à superfície, com a evolução adicional de etanol<sup>29</sup>.

A silanização permite uma melhoria das características de processamento através da redução das interações carga-carga, promovendo a melhoria nas propriedades finais do produto pela formação de uma rede polímero-carga. A Figura 5 apresenta a estrutura molecular da sílica após a silanização.



**Figura 5 - Estrutura molecular da sílica após silanização (traduzido) <sup>30</sup>**

### 3.2.2 Argilas

Argila<sup>31,32,33</sup> é um material natural, terroso, de granulação fina, formado essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio.

Os argilominerais são formados principalmente por aluminossilicatos hidratados, nos quais o magnésio, o ferro e outros íons metálicos podem substituir o alumínio em várias pro-

porções. Essas substituições resultam em uma grande diversidade de composições químicas gerando várias classes de filossilicatos ou silicatos laminados. Os filossilicatos são subdivididos, em convenções internacionais, em vários grupos e subgrupos de acordo com sua estrutura e constituição química. Dentre os vários tipos de argilas existentes, o grupo das montmorilonitas sódicas é especialmente importante por suas propriedades<sup>33</sup>.

### 3.2.2.1 Montmorilonita (MMT)

A montmorilonita (MMT), uma nanopartícula natural, é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada pela  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ . Possui partículas de tamanhos que podem variar de  $2\mu m$  a tamanhos bastante pequenos como  $0,1\mu m$  em diâmetro, com tamanho médio de  $0,5\mu m$  e formato de placas ou lâminas<sup>33,34</sup>.

A MMT pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas. As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos a e b e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, o que confere a estrutura laminada<sup>33,35</sup>. A Figura 6 apresenta a estrutura da montmorilonita.

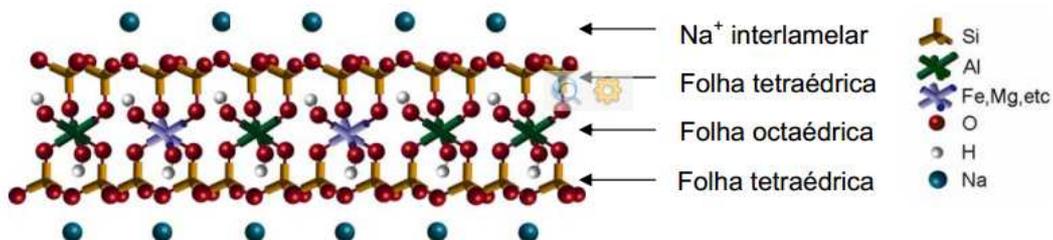


Figura 6 - Estrutura de duas lamelas da montmorilonita<sup>33</sup>.

As placas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocada em contato com a água. A espessura é da ordem de 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30nm a vários microns, o que resulta em uma elevada razão de aspecto (largura/espessura), podendo chegar a aproximadamente 1000<sup>4,35</sup>. O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals, e entre essas placas existem lacunas denominadas de galerias ou camadas intermediárias ou interlamelares nas quais residem cátions trocáveis como Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, fixos eletrostaticamente e

com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo,  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Li}^+$ .

Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais<sup>35</sup>.

Quando as lamelas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas do silicato, que são então separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A espessura da camada de água interlamelar, varia com a natureza do cátion adsorvido e da quantidade de água disponível<sup>35,36</sup>.

A combinação de vários fatores tem estimulado o uso da MMT na tecnologia de nanocompósitos, sendo eles: necessidade de baixo nível de carga, transparência, flexibilidade de incorporação, sinergismo com outros aditivos e baixo custo<sup>37</sup>.

O fato de a montmorilonita ser polar, a torna incompatível com a maioria dos polímeros fracamente polares ou apolares, sendo necessária uma modificação química na superfície da argila, para melhor interação entre a carga e a matriz.

Normalmente, este processo é realizado por troca iônica onde cátions inorgânicos de silicato são substituídos por cátions de amônia orgânicos<sup>38,39</sup>. Como modificadores orgânicos, podem ser usados íons alquilamônio baseados em alquilamidas primárias ( $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-NH}_3^+$  onde n está entre 1 e 18) colocadas em meio ácido para protonar a função amina. Os íons permitem reduzir a energia superficial da argila de forma que moléculas orgânicas com diferentes polaridades podem ser intercaladas entre as camadas de argila<sup>40</sup>.

As principais vantagens dos nanocompósitos à base de montmorilonita, em comparação com os compósitos tradicionais são: aumento das propriedades mecânicas a baixos teores de carga, estabilidade dimensional, redução da permeabilidade a gases, à água e a hidrocarbonetos; melhoria da estabilidade térmica e maior resistência química<sup>4</sup>.

### **3.2.3 Outros materiais utilizados na formulação de borrachas**

#### **3.2.3.1 Auxiliares de processo**

Os auxiliares de processo são definidos como qualquer material que usado em pequenas dosagens melhora as características do processo, sem afetar significativamente as propriedades físicas<sup>8</sup>.

As cargas de reforço são introduzidas para melhorar as propriedades do vulcanizado, enquanto que os auxiliares de processo são utilizados para melhorar a produtividade e a processabilidade<sup>8,10</sup>. Os auxiliares de processo atuam facilitando a mistura (reduzindo a viscosidade, reduzindo o tempo de mistura e aumentando a dispersão) e a vulcanização (melhorando o fluxo)<sup>41</sup>. Essas características permitem aumentar a produtividade, reduzindo o consumo de energia e a quantidade de desperdícios, favorecendo o rendimento e a qualidade dos produtos acabados<sup>8,14,41</sup>.

Os auxiliares de processo podem ser classificados em peptizantes, aqueles que reduzem a viscosidade do polímero por lubrificação interna, dispersantes, que também atuam como lubrificantes, embora sua principal característica seja aumentar a dispersão e reduzir o ciclo de processamento, homogeneizantes e lubrificantes<sup>8,41</sup>.

### **3.2.3.2 Antioxidantes**

Os elastômeros sofrem processo de degradação normalmente causada por cisão de cadeia. Para diminuir os efeitos da natureza, são adicionados à mistura antioxidantes, que são capazes de reagir com os agentes que causam a degradação da borracha (ozônio, luz, calor, oxigênio) aumentando a vida útil do produto e mantendo as propriedades do vulcanizado por muito mais tempo<sup>8,10</sup>.

Os antioxidantes podem dividir-se em químicos e físicos. No primeiro grupo temos genericamente três tipos de compostos usados: aminas secundárias, fenólicos e fosfitos ou aminas, fenóis e tioésteres<sup>41</sup>. Em geral as aminas tendem a alterar a cor e por isso os antioxidantes à base delas são praticamente só usados em borrachas de coloração escura. Os antioxidantes fenólicos são mais utilizados em produtos manufaturados de cor clara, podendo agrupar os mais usados em dois grupos, derivados de monofenol e derivados de bisfenol.

Os antioxidantes físicos são usados em vulcanizados que sofrem pequenos ou quase nenhum movimento. Esse tipo de antioxidante é uma cera que migra para a superfície, formando uma camada protetora, evitando que a superfície seja atacada por oxigênio, ozônio, etc<sup>8, 14</sup>.

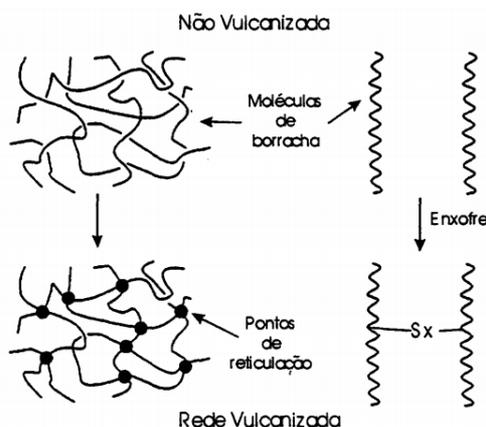
### 3.2.3.3 Óxido de Zinco: (ZnO)

O óxido de zinco é uma carga bastante utilizada em elastômeros devido as suas aplicações, como auxiliar de processo, ativador da vulcanização e pigmentação. É um material de fácil processabilidade, obtendo-se uma boa dispersão na matriz.

Normalmente, utilizam-se quantidades de 1 a 5 phr de ZnO em composições de borracha<sup>8,10</sup>. O uso em quantidades elevadas, como por exemplo, 30 phr, o óxido de zinco atua como carga de reforço tornando os vulcanizados obtidos com boas propriedades mecânicas, tais como, a tensão de ruptura e resistência ao rasgamento e aumento no módulo elástico<sup>8</sup>. Quando comparado a outras cargas inorgânicas, apresenta uma elevada resiliência, assim como uma maior condutividade e resistência ao envelhecimento<sup>8,10,41</sup>.

## 3.3 VULCANIZAÇÃO

O processo de vulcanização consiste na formação de uma rede molecular através da interligação de diferentes cadeias poliméricas em alguns pontos. Como resultado, forma-se uma estrutura tridimensional, chamada elastômero, com a capacidade de recuperar a forma original após ser submetida a grandes deformações mecânicas, aumentando a elasticidade e reduzindo a plasticidade da borracha<sup>4,14,42</sup>. A Figura 7 ilustra esquematicamente a formação desta rede tridimensional.



**Figura 7 - Representação esquemática do processo de vulcanização<sup>43</sup>**

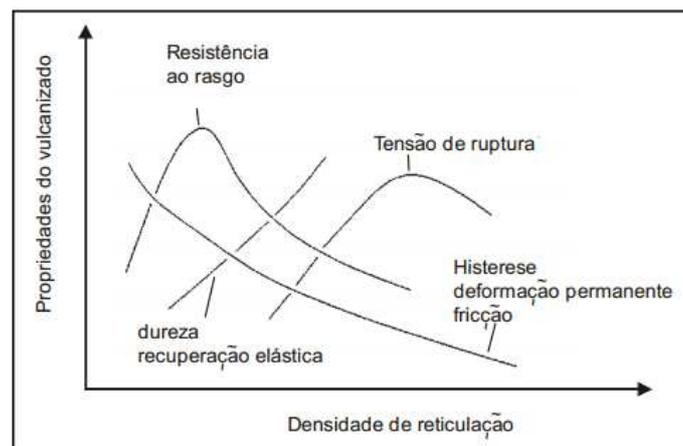
A vulcanização reduz o escoamento das moléculas e, a depender do número de ligações cruzadas, a movimentação das cadeias. As ligações cruzadas podem ser formadas por um grupo de átomos de enxofre ( $S_x - S_2$ ), ou por um único átomo de enxofre podendo estes serem ainda doados por compostos orgânicos capazes de liberar átomos de enxofre. Outros compos-

tos empregados para a formação de estruturas elastoméricas tridimensionais são peróxidos orgânicos, resinas e íons metálicos polivalentes<sup>4,42</sup>.

De acordo com Flory<sup>44</sup>, a força retrátil para resistir à deformação é proporcional ao número de ligações cruzadas por unidade de volume do elastômero. Cadeia elasticamente efetiva é o segmento de cadeia que une dois pontos de junção de rede. Portanto, um aumento no número de ligações cruzadas leva a um aumento na resistência a deformação do material.

Conforme aumenta a densidade de reticulação, os módulos elástico e dinâmico aumentam, devido o processo de vulcanização provocar uma mudança do comportamento plástico ou viscoso para o elástico<sup>14,43</sup>.

A resistência ao rasgo e ao calor são propriedades diretamente dependentes da densidade de reticulação e estrutura do reticulado. A Figura 8 apresenta uma relação entre as principais propriedades do vulcanizado e a sua densidade de reticulação na ausência de cargas de reforço.



**Figura 8 - Variação das propriedades físicas de um elastômero vulcanizado sem carga em função da densidade de reticulação<sup>43</sup>.**

A histerese é uma medida da energia de deformação que não é armazenada pela rede do reticulado, mas convertida em calor. Esta propriedade diminui com o aumento do número de cadeias elasticamente efetivas. Como as propriedades relacionadas com a energia de ruptura aumentam muito com o grau de reticulação e com a histerese, elas acabam apresentando um máximo para densidades de reticulação intermediárias<sup>42,45</sup>.

A vulcanização com enxofre é aplicável apenas para elastômeros com insaturações na cadeia principal ou em grupos laterais. O tipo de ligação cruzada que ocorre no caso da vulcanização com enxofre depende grandemente do sistema de vulcanização utilizado na formula-

ção da borracha. As ligações podem ser predominantemente mono, di ou polissulfídicas. As cadeias da borracha também podem ser modificadas por grupos sulfídicos cíclicos e por grupos pendentos de aceleradores terminados<sup>46</sup>.

Os ativadores reduzem o tempo de vulcanização e melhoram as propriedades do artefato vulcanizado, e a combinação do óxido de zinco e ácido esteárico é a mais amplamente utilizada em formulações de borracha vulcanizadas com enxofre<sup>42,45,46</sup>.

O uso de aceleradores na formulação aumenta a taxa de vulcanização com enxofre e melhora as propriedades finais do composto de borracha vulcanizado. Um dos aceleradores mais utilizados é o CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida), devido ao fato de não produzir nitrosaminas e ser capaz de proporcionar elevada taxa de cura combinada com excelente segurança de processo<sup>42,46</sup>.

### **3.4 PRINCÍPIO DO REFORÇO**

Reforço, no contexto de elastômeros, pode ser definido como a melhoria de propriedades como tensão na ruptura, resistência a abrasão, resistência ao rasgo, assim como um aumento na rigidez, pela incorporação de cargas em uma matriz. O uso de cargas, assim como o sistema de vulcanização, tem grande efeito sobre as propriedades finais de vulcanizados. O efeito da carga pode ser observado tanto na amostra vulcanizada, como na amostra crua, não vulcanizada<sup>47</sup>.

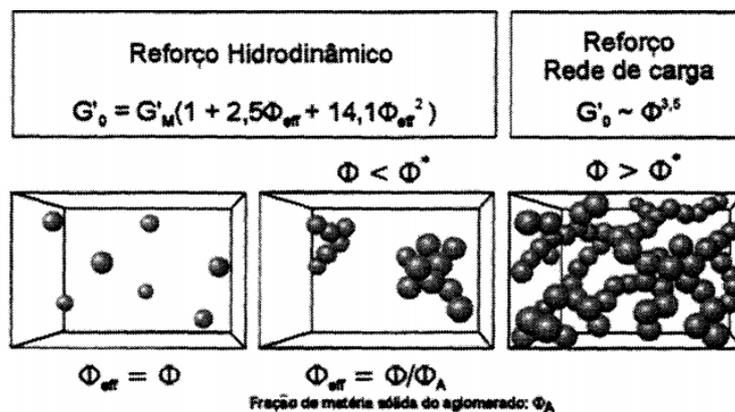
O efeito reforçante de uma carga pode ser representado pelo aumento da viscosidade de um composto e um aumento gradativo nas propriedades do vulcanizado conforme o teor de carga adicionado. A morfologia das cargas influencia na capacidade de reforço. Parâmetros como o tamanho de partículas e a intensidade de interação que ocorre na região da interface entre a borracha e a carga determinam as propriedades finais do vulcanizado. Uma maior região de interface indica uma boa dispersão e uma alta interação entre o polímero e a carga. A interação entre a borracha e a carga depende da natureza química como da microestrutura do segmento de borracha, além da atividade da superfície da carga. A formação de redes de carga é ocasionada pela interação entre as cargas, aglomerando as partículas<sup>48</sup>.

#### **3.4.1 Reforço Hidrodinâmico**

A adição de diferentes porções de carga em uma matriz elastomérica, gera um aumento nos módulos a 100% e 200% de deformação e uma melhoria nas propriedades finais, como

tensão e deformação na ruptura. A carga pode encontrar-se com suas partículas individualmente separadas ou dispersas em grandes aglomerados, de modo que durante a deformação do composto, é percebido apenas o efeito da contribuição da borracha, com um pequeno aumento do módulo causado pela adição da carga, chamado de reforço hidrodinâmico<sup>47,49</sup>.

No caso da carga não apresentar efeito reforçante ou grandes teores de carga são adicionados, o grau de inchamento para estas amostras é maior, indicando uma fraca interação entre a matriz e a carga. Na ausência de interações entre o polímero e a carga, apenas o efeito do reforço hidrodinâmico é evidenciado<sup>47,50</sup>. A Figura 9 apresenta uma representação da formação de um aglomerado e da formação da rede tridimensional das partículas de carga.



**Figura 9 - Representação esquemática da formação de um aglomerado e da formação da rede tridimensional das partículas de carga<sup>49</sup>.**

Segundo a literatura<sup>51</sup>, pode-se estabelecer uma relação entre os módulos de vulcanizados elastoméricos reforçados com carga ativa e a fração volumétrica dessa carga. Wolf e Donnet<sup>51</sup> se basearam na relação de Einstein (eq. 1), a qual descreve o aumento da viscosidade de um líquido conforme a 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.

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

$$E = E_0(1 + 2,5\phi) \text{ (eq.2), onde } \phi \text{ é a fração volumétrica da carga.}$$

Essas equações não consideram a interação entre as partículas de carga, e para descrever o comportamento tensão-deformação de vulcanizados carregados com partículas esféricas, Guth e Gold<sup>52</sup> estabeleceram a equação 3. Para considerar a anisometria das partículas de carga, Guth transformou a equação 3, introduzindo um fator de forma  $f$ , na equação 4

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

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

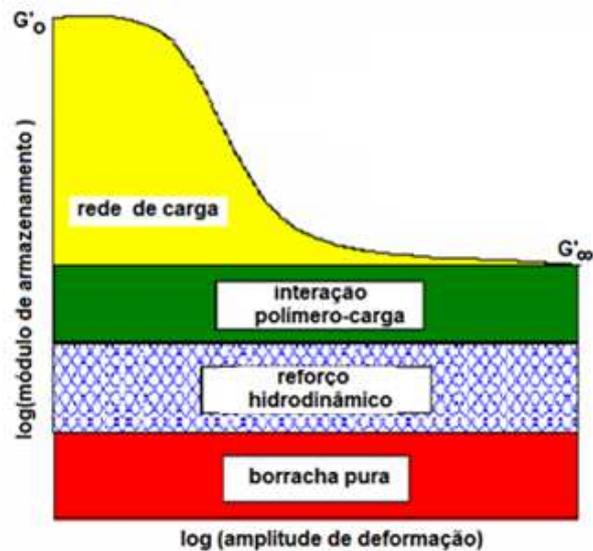
Hess, a partir de um estudo sobre a razão de aspecto para negros de fumo estudados por microscopia eletrônica<sup>53</sup>, afirma que os valores de  $f$  não estariam de acordo. Com isso, os autores substituíram a fração volumétrica  $\phi$  na equação por uma fração de volume efetivo  $\phi_{\text{eff}}$  resultando na equação 5.

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

Esta equação assume que parte da borracha está imobilizada no volume interno vazio dos agregados e aglomerados de carga (borracha confinada), 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<sup>51,54,55</sup>.

As alterações nas propriedades físicas dos polímeros causadas pelo reforço se refletem em variações consideráveis no seu comportamento viscoelástico. Ao ser aumentada a fração volumétrica de carga, a probabilidade de ocorrerem contatos entre as partículas de carga ou seus agregados também aumenta. A partir de certo teor de carga, chamado ponto de percolação, as partículas são capazes de constituir uma rede tridimensional entre elas, a qual é responsável pelo típico comportamento viscoelástico não linear das borrachas carregadas. Para vulcanizados sem carga nenhuma se nota, apenas, uma pequena dependência de suas propriedades dinâmicas em função da deformação da frequência da deformação<sup>54,55</sup>.

Para as borrachas reforçadas acima do limite de percolação, quando submetidas a uma deformação constante, o módulo elástico apresenta uma dependência da amplitude de deformação característica, ou seja, uma queda no módulo de armazenamento  $G'$  a partir de  $G'_0$ , módulo para pequenas deformações, até atingir-se um platô  $G'_\infty$ , módulo para altas deformações, 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<sup>49</sup>, sendo ele atribuído à destruição da rede de carga pela deformação dinâmica a altas frequências. A Figura 10 apresenta uma representação esquemática do efeito Payne.



**Figura 10 - Representação esquemática adaptada do efeito Payne como resultado da destruição dinâmica da rede de carga<sup>51</sup>**

A diferença ( $\Delta G$ ) entre o módulo de armazenamento para os valores característicos dos platôs para grandes e pequenas deformações  $\Delta G' = \Delta G'_0 - \Delta G'_\infty$  está relacionada com a intensidade da rede da carga formada. As ligações entre os agregados são continuamente quebradas e refeitas, de tal modo que a uma pequena amplitude de deformação, a contribuição elástica energética da rede de carga rígida é dominante, ao ponto de que a grandes deformações, a carga tem apenas um pequeno efeito remanescente, o efeito hidrodinâmico, e o causado pela interação entre o polímero e a carga. Caso não seja possível quebrar a rede de carga, o módulo elástico aumentará consideravelmente devido a borracha imobilizada presente na rede. A quantidade de borracha imobilizada aumenta com o teor de carga adicionado e diminui com o aumento da amplitude de deformação<sup>56</sup>.

Estudo de Fröhlich e colaboradores<sup>57</sup> avaliou o efeito de reforço do negro de fumo em matriz de SBR. Para massa crua e para amostra vulcanizada, o aumento do teor de carga promoveu um aumento no efeito Payne, sendo atribuídas as interações entre as cargas. Para os autores, quanto maior a quantidade de carga presente, menor a distância entre os agregados, e conseqüentemente, a probabilidade para a formação de uma rede de carga aumenta.

### 3.4.2 Interação Polímero - Carga

A interação da carga com o polímero, resultando em uma adesão, gera um aumento significativo na tensão. Essa interação pode ocorrer através de uma ligação física ou química, ou pela adição de agentes de acoplamento. Estes mecanismos permitem a formação de com-

postos com altos módulos, indicando uma interação entre o polímero e a carga<sup>50,58</sup>. O aumento do módulo ocorre devido a interação da borracha com a carga, o que reduz a mobilidade da cadeia polimérica.

Além do aumento do módulo, é possível analisar a interação polímero-carga através de medidas de inchamento.

### 3.5 INCHAMENTO

A interação entre a matriz e a carga, assim como a densidade de reticulação, podem ser avaliadas por medidas de inchamento. Borrachas vulcanizadas apresentam uma rede tridimensional, tornando-as insolúveis em qualquer solvente em temperaturas nas quais não ocorram a sua degradação.

Se um solvente termodinamicamente adequado é adicionado em um elastômero reticulado, o solvente é absorvido nos espaços vazios da rede, aumentando o seu volume. Esse inchamento prossegue até que seja atingido o estado de equilíbrio, ou seja, a quantidade de solvente absorvida a uma determinada temperatura, não varia com o tempo.

Caso a densidade de reticulação for pequena, maior quantidade de solvente será absorvida porque os segmentos de cadeia que unem dois pontos de reticulação são maiores. Aumentando a densidade de reticulação, a capacidade de absorção de solvente diminui. A densidade de reticulação é inversamente proporcional ao grau de inchamento das amostras.

O grau de inchamento (Q) expressa a relação entre o volume do polímero inchado e a do não inchado, conforme a expressão abaixo.

$$Q = \frac{(m_1) - (m_2)}{m_2} \cdot 100$$

Onde  $m_1$  = massa do polímero inchado e  $m_2$  = massa do polímero antes do inchamento

A eficiência da vulcanização em borracha natural, determinada através de medidas de inchamento dos compostos, mostra que a presença da carga pode afetar as propriedades finais do vulcanizado, tendo em vista que os agentes de cura podem interferir com a carga e não formar pontos de reticulação como esperado. Desta forma a densidade de reticulação ao final não seria independente do teor de carga, como se desejaria<sup>4</sup>.

### 3.6 NANOCOMPÓSITOS

Nanocompósitos, por sua definição, são materiais heterofásicos, nos quais, uma das fases, normalmente a dispersa, apresenta-se com pelo menos uma das dimensões na ordem nanométrica (1-100 nm). A matriz pode ser simples ou multicomponente, podendo ser metálica, cerâmica ou polimérica<sup>59</sup>. Além da matriz, a classificação dos nanocompósitos depende da natureza da carga, tipo de dispersão e método de preparação<sup>60</sup>.

O estudo de nanocompósitos poliméricos iniciou com a Toyota, em 1987, com a adição de argilas esfoliadas em polímeros, onde os pesquisadores fabricaram um nanocompósito de poliamida 6 e montmorilonita, o qual apresentou um aumento significativo nas propriedades mecânicas e térmicas quando comparado ao polímero puro<sup>61</sup>.

As nanocargas são materiais que se apresentam com formas variando de isotrópica a altamente anisotrópica. Devido a estas características, as nanocargas possuem uma grande área superficial específica, a qual associada a uma boa dispersão, é responsável pelos efeitos de reforço alcançados já a partir de teores muito baixos de carga<sup>60,62</sup>.

As principais cargas utilizadas para fabricação de nanocompósitos diferem entre si em relação às suas dimensões e geometria em escala nanométrica, podendo ser classificados em<sup>62,63</sup>:

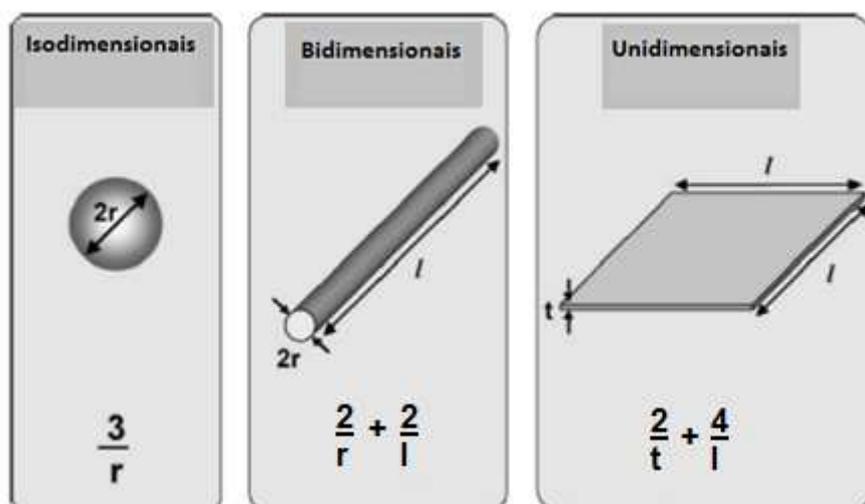
a) unidimensionais: apresentam estruturas lamelares, com placas com espessura de poucos nanômetros e comprimento de centena a milhares de nanômetros, como a mica e montmorilonita.

b) bidimensionais: apresentam estruturas alongadas, como os nanotubos de carbono e a celulose.

c) isodimensionais ou tridimensionais: apresentam as três dimensões em escala nanométrica, como a sílica e o carbonato de cálcio.

Tendo em vista que muitas interações químicas e físicas são governadas pela superfície e propriedades de superfície, um material nanoestruturado pode ter propriedades substancialmente diferentes de materiais com dimensões maiores, de mesma composição.<sup>64</sup>

A Figura 11 apresenta as dimensões que governam a relação da área superficial por unidade de volume em função da geometria da partícula, observando-se que nas partículas isodimensionais, esta grandeza é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula. No caso das partículas bi e unidimensionais, o primeiro termo é o determinante, qual seja o raio, no caso da tubos e fibras e a espessura  $t$ , no caso de lamelas.



**Figura 11 - Relação área de superfície/volume em função da geometria das partículas<sup>64</sup>**

Na formação de nanocompósitos, existem dois tipos de interações: a) as interações entre a matriz e a carga determinam os processos de deformação mecânica e o comportamento em escala macroscópica; b) as interações entre as nanopartículas favorecem a agregação das mesmas dentro da matriz elastomérica, sendo que sua ocorrência e extensão são influenciadas pela adesão interfacial, tamanho de partículas e cisalhamento durante o processamento<sup>65,66</sup>.

Diferentes nanocargas e matrizes poliméricas são utilizadas para a obtenção de nanocompósitos. Nanocompósitos poliméricos utilizando montmorilonita como nanocarga vem ganhando destaque sendo amplamente estudado nos últimos anos<sup>4</sup>.

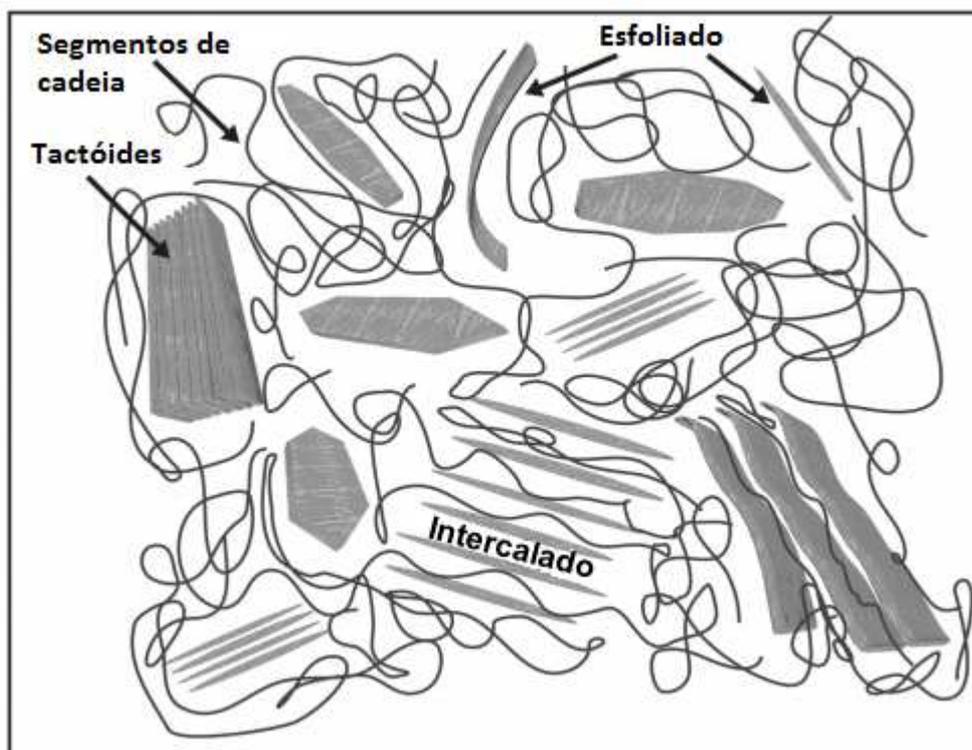
Os nanocompósitos, combinados a uma boa dispersão da carga na matriz, apresentam excelentes resultados nas propriedades mecânicas, maior estabilidade térmica e melhores propriedades de barreira dos materiais quando comparados ao polímero puro ou a compósitos convencionais preparados a partir de negro de fumo e sílica, utilizando uma mesma quantidade de reforço. Estes materiais também apresentam uma redução de peso quando comparado aos compósitos convencionais, devido uma menor quantidade de material inorgânico presente para se obter a mesma propriedade<sup>40,65,67</sup>.

A mistura física de um polímero e uma argila nem sempre resulta em um nanocompósito. Para sistemas imiscíveis, como os compósitos, as fracas interações entre a matriz e o material inorgânico resultam em baixas propriedades mecânicas e baixa resistência térmica. Uma das formas de tornar a argila compatível com matriz é converter a superfície hidrofílica do silicato em uma superfície organofílica<sup>64</sup>.

Uma dificuldade na mistura física de materiais lamelares, como as argilas, reside no fato de que materiais em forma plana têm grande tendência à aglomeração devido à sua grande superfície de contato, independente do tipo de material e tamanho. Como consequência, a incorporação de materiais lamelares se torna mais difícil que de materiais cilíndricos, sendo muitas vezes necessário o uso de altas forças de cisalhamento durante a preparação e processamento do nanocompósito<sup>68</sup>.

### 3.6.1 Estruturas dos nanocompósitos reforçados com silicatos

Para obter-se nanocompósitos poliméricos a partir de silicatos, estes devem estar intercalados e/ou esfoliados na matriz elastomérica, não bastando estarem distribuídos na matriz na forma de agregados (tactóides)<sup>66,69</sup>. A Figura 12 apresenta as diferentes possibilidades de dispersão dos silicatos na matriz polimérica.



**Figura 12 - Representação esquemática das diferentes formas de dispersão da argila em uma matriz elastomérica (traduzido)<sup>4</sup>**

Em um compósito convencional, os silicatos estão distribuídos na matriz em forma de agregados. Uma boa dispersão destes tactóides na matriz elastomérica pode resultar em uma rigidez superior a matriz, porém o alongamento pode ser menor quando comparado a matriz elastomérica.

Dependendo do tipo de interação interfacial da nanoargila com a matriz polimérica, dois tipos de nanocompósitos podem ser termodinamicamente obtidos, os intercalados e os esfoliados<sup>69</sup>.

Os nanocompósitos intercalados são obtidos pela inserção de moléculas poliméricas entre as placas de argila aumentando o espaçamento entre as mesmas.

A formação de nanocompósitos esfoliados acontece quando as camadas individuais de argila são separadas continuamente na matriz polimérica, por distâncias médias que dependem da quantidade de argila adicionada, estando essas placas orientadas ou não<sup>65,69</sup>.

Os nanocompósitos esfoliados apresentam uma melhoria em diferentes propriedades, como o aumento da tensão de ruptura, melhoria nas propriedades de barreira e maior estabilidade térmica. A grande área superficial da argila e a boa interação entre o silicato e a matriz elastomérica, facilita a transferência de tensões para a fase reforçante, resultando na melhoria das propriedades<sup>69</sup>.

### **3.7 MÉTODOS PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS REFORÇADOS COM ARGILAS**

Para fabricação de nanocompósitos elastoméricos reforçados com argila, existem diferentes métodos, destacando-se: polimerização *in situ*, incorporação em solução, incorporação em látex e mistura no estado fundido, com a incorporação da argila em misturador mecânico<sup>4,70,71</sup>.

#### **3.7.1 In situ**

Na polimerização *in situ*, uma solução ou uma suspensão contendo a argila é inserida no monômero no qual irá ocorrer a polimerização. Na polimerização, o monômero é inserido nas camadas de argila, aumentando a distância entre elas e dispersando a argila na matriz<sup>44,72</sup>.

A reação de polimerização pode ser iniciada por calor, radiação, difusão de um iniciador ou por um catalisador fixado entre as camadas da argila<sup>70,73</sup>.

Osman e Crockett<sup>74</sup> realizaram uma polimerização *in situ* de borracha butílica com OMMT, resultando em apenas um decréscimo de 10% na conversão na reação de polimerização.

Nanocompósitos esfoliados de SBR e OMMT, com teor de carga de 2,5 a 4%, foram obtidos pelo processo de polimerização *in situ*, resultando em uma melhor estabilidade térmica.

ca, maior tensão e alongamento na ruptura quando comparado à matriz de SBR, o que indica a viabilidade deste método para fabricação de nanocompósitos<sup>73</sup>.

### 3.7.2 Solução ou suspensão

O método via solução é um método bastante recomendado para dispersão dos nanocompósitos, apresentando excelentes resultados, porém não é apropriado no ponto de vista ecológico, devido à utilização de grandes quantidades de solvente.

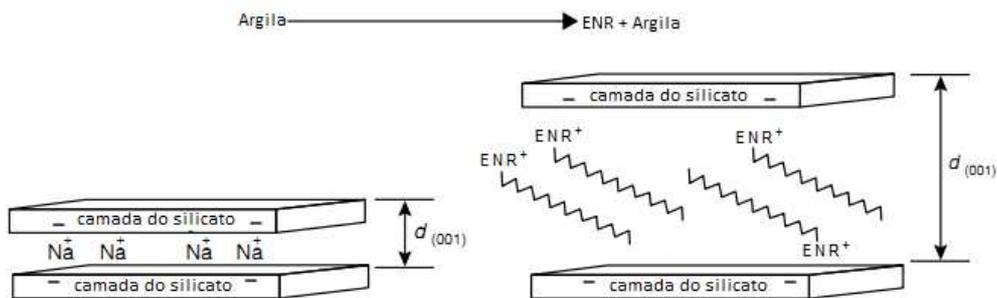
Na incorporação por solução, a borracha é previamente solubilizada em um solvente termodinamicamente adequado, e a argila previamente inchada em água deionizada é adicionada a solução. As cadeias do elastômero em solução estão bem separadas e podem facilmente intercalar entre as placas da argila. Após a dispersão da carga, 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 mesmo. Este método se torna adequado porque a argila permanece dispersa na matriz após a evaporação do solvente<sup>4,71,75,76</sup>.

As argilas dispersam facilmente em água, devido à água atuar como agente de intumescimento hidratando os cátions metálicos entre as placas. A hidratação diminui as forças atrativas entre as placas de silicato tornando mais fácil a esfoliação do mesmo sob agitação<sup>57,62</sup>.

A mastigação da borracha, ou seja, passar a mesma em um rolo ou misturador fechado acarreta em uma diminuição na massa molecular, facilitando a dissolução da borracha no solvente adequado<sup>4,77</sup>. O tolueno é o solvente mais adequado para a preparação de nanocompósitos de NR/argila<sup>4,77,78</sup>.

Joly e colaboradores<sup>79</sup>, produziram nanocompósitos de NR e OMMT. Eles solubilizaram a borracha em tolueno, juntamente com os agentes de cura. Após vigorosa agitação, a argila foi adicionada e a solução foi novamente agitada. As amostras foram secas em estufa a vácuo com aquecimento, resultando em estruturas intercaladas

Yusoff e colaboradores<sup>80</sup> dissolveram ENR50 em tolueno para fabricação de nanocompósitos de ENR50 e OMMT. A argila foi adicionada na solução de ENR50 sob forte agitação para melhor dispersão. O solvente foi evaporado em temperatura ambiente, resultando em estruturas intercaladas. Nanocompósitos intercalados também foram obtidos por Pal e colaboradores<sup>81</sup>, onde a ENR foi solubilizada em metil-etil-cetona (MEK) seguido da incorporação de grandes quantidades de argila (acima de 100phr). A Figura 13 apresenta esquematicamente o que se entende por estrutura intercalada de um nanocompósito de ENR.



**Figura 13 - Formação de estruturas intercaladas para nanocompósitos de ENR e argila (traduzido)<sup>4</sup>**

Cataldo<sup>82</sup> desenvolveu misturas de NR e SBR com OMMT via solução, solubilizando os dois elastômeros em tolueno e posterior incorporação de OMMT sob agitação vigorosa resultando em estruturas intercaladas.

### 3.7.3 Látex

Atualmente, a maior parte da pesquisa quando se trata de nanocompósitos de borracha emprega a intercalação em solução de argilas organofílicas. A pesquisa na área de látex ainda é pouco explorada, devido à complexidade e particularidades de diferentes látices<sup>75</sup>. Os agentes de vulcanização podem ser incorporados no próprio látex ou podem ser adicionados posteriormente em misturador aberto ou fechado.

A incorporação de cargas em borrachas no estado fundido gera altas forças de cisalhamento quando fabricados em misturadores mecânicos e como o processo em solução utiliza uma grande quantidade de solventes orgânicos, a incorporação de argilas via látex deve ter grande avanço nos próximos anos devido a questões ambientais.

O látex de NR é o mais tradicional, estudado e consumido no mundo<sup>4</sup>. Nanocompósitos de NR e 10phr de FHT (sódio fluorohectorite, “argila sintética”) foram fabricados incorporando a carga via látex sob agitação. Os agentes de cura foram adicionados em sequencia e após 24h de agitação, o látex foi transferido para um molde para fabricação do composto e evaporação do solvente<sup>83</sup>. Esse método foi utilizado por Valadares para desenvolver nanocompósitos de látex de NR e MMT, podendo apresentar estruturas esfoliadas ou intercaladas dependendo da quantidade de reforço utilizada<sup>33</sup>.

Estruturas esfoliadas podem ser obtidas a partir da mistura de dois diferentes látices. Rahmatpour e colaboradores<sup>84</sup> obtiveram com sucesso nanocompósitos esfoliados com 2% de

argila de reforço a partir da mistura 50/50 de látex de NR e látex de SBR sob agitação e coagulação em ácido sulfúrico.

A incorporação em látex pode ser combinada com o processamento no estado fundido. Tan e colaboradores<sup>85</sup> criaram um masterbatch a partir do látex de NR juntamente com 8phr de OMMT. O látex foi coagulado e incorporado em uma matriz de NR/ENR25/SBR (35/15/50) obtendo-se uma estrutura esfoliada.

#### 3.7.4 Em massa

No processamento via incorporação em massa ou estado fundido, a carga é adicionada em um elastômero por um misturador aberto ou fechado, sendo esperada uma boa dispersão da carga devido ao alto cisalhamento destes equipamentos. Este método é o mais conveniente no ponto de vista ambiental, podendo ser aplicado em processos e equipamentos já existentes na indústria<sup>71,86</sup>.

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<sup>4,87</sup>.

Tabzan e colaboradores<sup>88</sup> fabricaram em misturador de rolos nanocompósitos de NR reforçados com MMT e OMMT variando o teor de carga entre 0 e 10phr. Para ambas as argilas, houve um aumento na resistência a abrasão dos nanocompósitos conforme a quantidade de carga adicionada. O uso de OMMT resultou em propriedades mecânicas superiores conforme o teor de carga foi adicionado na matriz. As propriedades mecânicas se mantiveram constantes quando utilizado MMT como reforço, independente do teor de carga adicionado. Já Ramorino<sup>89</sup> obteve aumento na rigidez e no alongamento com a adição de OMMT na matriz de NR em um misturador de rolos.

Varghese<sup>20</sup> incorporou diferentes tipos de OMMT em matriz de ENR50, utilizando um misturador de rolos para dispersão da carga. O uso de OMMT nesta matriz resultou em estruturas parcialmente intercaladas e parcialmente esfoliadas apresentando um aumento considerável na tensão e no alongamento na ruptura.

Teh e colaboradores<sup>19</sup> estudaram o uso de ENR25 e ENR50 como compatibilizante de misturas de NR/OMMT. A matriz NR foi processada em um misturador do tipo Haake, usando 5 ou 10phr de ENR25 ou ENR50 como compatibilizante e 2phr de OMMT como reforço. O uso de ENR nas misturas reduziu o tempo de segurança e o tempo ótimo de cura das mistu-

ras, assim como um ganho nas propriedades mecânicas devido à boa dispersão da argila. Apenas os nanocompósitos que utilizaram ENR50 como compatibilizante apresentaram estruturas esfoliadas.

### 3.8 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.8.1 Difratomia de raios X (DRX)

A difratometria de raios X consiste na incidência de um feixe de raios X, de comprimento de onda  $\lambda$  sobre a amostra. Esta onda é difratada pelos planos cristalográficos  $d_{hkl}$  da amostra em diversos ângulos  $2\theta$ , satisfazendo à equação de Bragg:  $\lambda = 2d\sin\theta$ , onde  $\lambda$  = comprimento de onda,  $d$  = espaço entre as placas e  $\theta$  = ângulo da difração<sup>62,67,70</sup>.

O DRX é a técnica mais utilizada para medir a distância média entre as lamelas de argila nos nanocompósitos<sup>4,40</sup>.

A intercalação dos segmentos de cadeia da borracha entre as camadas da argila geralmente aumenta a distância entre as mesmas, deslocando o pico referente ao plano  $d_{001}$  a ângulos inferiores quando comparado com a estrutura original da argila<sup>70</sup>.

A montmorilonita natural normalmente apresenta uma distância entre suas placas de aproximadamente 1,25nm. Com a modificação química, a distância entre as placas aumenta, dependendo do tamanho e do tipo do radical orgânico inserido, podendo variar de 2 a 4nm<sup>90,91</sup>.

Segundo a literatura<sup>33,55,60,92</sup>, o deslocamento de um pico de difração de raios-X em relação ao silicato puro, tanto natural como organicamente modificado, é indicativo de obtenção de uma estrutura intercalada. Alguns autores<sup>33,92</sup> relatam que um alargamento e uma diminuição de intensidade do pico de difração, indicam uma parcial esfoliação e uma diminuição no tamanho do cristal da argila.

Para nanocompósitos altamente reforçados, independente do tipo de argila utilizada, pode ser observado um aumento na intensidade do pico de difração, sendo indicativo de uma dispersão não uniforme e uma aglomeração das cargas na matriz<sup>4</sup>.

A polaridade também é um fator determinante para a intercalação de cadeias poliméricas entre as placas de silicato. Estudos mostram que a preparação de nanocompósitos a partir de NR e ENR reforçados com MMT apresentam um espaçamento entre as placas de MMT para os nanocompósitos a base de ENR maior do que aqueles obtidos a partir de matriz de NR, indicando que devido à polaridade maior da ENR, o qual interage melhor com a carga,

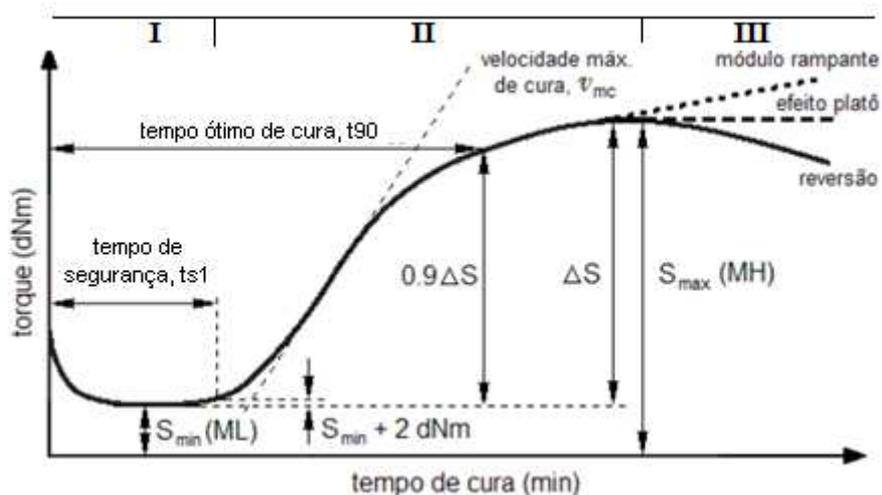
resulta em uma esfoliação parcial da argila na matriz polimérica. A ausência de grupos polares na NR dificulta uma delaminação da argila, formando apenas nanocompósitos intercalados<sup>62,70</sup>.

### 3.8.2 Reometria

Os ensaios reométricos são técnicas utilizadas para avaliar a viscosidade de um composto de borracha enquanto ela vulcaniza. A amostra de borracha com um rotor na forma de um disco oscilante, embebido nesta, a amostra é confinada em uma cavidade seca enquanto é sujeita a uma temperatura de vulcanização desejada. O torque requerido para oscilar o rotor é medido.

As propriedades físicas dos compostos elastoméricos estão diretamente ligadas com a densidade de cura do material, sendo necessário um grande controle no processo para obtenção de artefatos de borracha sem defeitos<sup>4,42</sup>.

As curvas de vulcanização de um composto de borracha são obtidas através do monitoramento do aumento do torque necessário para manter uma determinada amplitude de oscilação a uma dada temperatura em um reômetro de disco oscilatório (ODR) ou em um reômetro de cavidade móvel (MDR). O aumento do torque durante a vulcanização é proporcional ao número de ligações cruzadas formadas por unidade de volume de borracha. Uma curva típica de cura de uma borracha é apresentada na Figura 14.



**Figura 14 - Curva reométrica típica para elastômeros (traduzido)<sup>4</sup>**

A curva reométrica fornece uma amostragem completa de toda cinética de formação das ligações cruzadas, sendo amplamente utilizada para controlar a qualidade e uniformidade

de compostos de borracha. Três regiões são claramente observadas: a primeira região é relacionada ao período de indução, onde ocorre a ativação do iniciador. A segunda região está relacionada com a reação de cura, onde a rede tridimensional é formada. Nessa região é definida a velocidade e tempo de cura. Por fim, a última região, uma vez que o tempo ótimo de cura é atingido, torque pode aumentar, se manter estável ou diminuir, efeito chamado de reversão. A reversão consiste na perda de estruturas da rede pelo envelhecimento térmico não oxidativo, em borrachas isoprênicas, a temperaturas acima de 150°C<sup>42</sup>.

Os principais parâmetros obtidos através de um ensaio reométrico são: <sup>50,93</sup>

- Torque mínimo ( $S_{\min}$  ou ML): reflete razoavelmente a viscosidade de uma composição a temperatura de vulcanização considerada;
- Torque máximo: ( $S_{\max}$  ou MH): representa aproximadamente o módulo do vulcanizado;
- Scorch time ou tempo de segurança ( $t_{s1}$ ): que é o tempo necessário para aumentar o torque em 2 lbf.in acima do torque mínimo;
- Tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ): também chamado de tempo ótimo de vulcanização, que é o tempo necessário para atingir 90 % do torque máximo, obtido através da equação  $t_{90}=(S_{\max} - S_{\min}) \times 0,9(S_{\min})$ .

### 3.8.3 Analisador de Processamento de Borracha (RPA)<sup>4,93</sup>

O Analisador de Processamento de Borracha (RPA) é um reômetro dinâmico torsional, cuja cavidade de teste é similar ao reômetro de cavidade oscilante (MDR). O RPA é utilizado principalmente para medir as propriedades dos polímeros não reticulados, composições não curadas e curadas. O equipamento deforma a amostra por oscilação cisalhante senoidal, atingindo um valor máximo de cisalhamento de 30s<sup>-1</sup>.

A cavidade de amostra do RPA é constituída por dois blocos em formato cônico, com ranhuras para segurar a amostra, evitando, assim, o seu deslizamento. Os blocos são circundados por anéis de vedação que promovem a selagem na cavidade do teste. Existem ainda placas de vedação que cercam esses anéis, impedindo o escoamento da amostra.

O equipamento ainda permite realizar outros testes, entre eles, determinação dos parâmetros de vulcanização (torques mínimo e máximo, tempo de segurança ( $t_{s1}$ ) e tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ )), relaxação da tensão e ensaios de varredura de frequência, deformação e temperatura.

### 3.8.4 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica tem por objetivos principais relacionar as propriedades macroscópicas, como as propriedades mecânicas, relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares<sup>94</sup>.

A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, e de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou de temperatura<sup>95</sup>.

O comportamento mecânico ou dinâmico-mecânico de um material é governado por sua viscoelasticidade, que será função do tipo de ensaio e de sollicitação aplicados. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico ou viscoso.

Para um sólido perfeitamente elástico ou Hookiano a deformação é proporcional à tensão aplicada e vice-versa, segundo a lei de Hooke. Um material viscoso ideal obedece à lei de Newton, que estabelece que a tensão e a taxa de cisalhamento estão relacionadas através de uma característica intrínseca que é a viscosidade.

Materiais poliméricos apresentam comportamento intermediário ao elástico e ao viscoso, sendo denominados viscoelásticos. A contribuição elástica e viscosa para o comportamento mecânico do polímero depende da temperatura e da escala de tempo do experimento<sup>96</sup>. O comportamento viscoelástico de materiais poliméricos pode ser compreendido mais facilmente a partir de ensaios mecânicos, através do aumento da temperatura e da velocidade do ensaio<sup>95</sup>.

Em experimentos termo dinâmico-mecânicos conduzidos isotermicamente, quando a frequência é variada, as cadeias poliméricas irão absorver energia em faixas de frequência características. A absorção de energia só ocorrerá quando a escala de tempo do experimento, ditada pela frequência, for igual ao tempo necessário para que o material sofra uma determinada relaxação, denominado tempo de relaxação. Como a absorção de energia mecânica de polímeros ocorre em uma faixa de frequência  $\nu$  ( $1/\nu =$  tempo), isto significa que o material apresenta uma distribuição de tempos de relaxação. Os tempos de relaxação são dependentes da temperatura, decaindo com o aumento desta.

As relaxações normalmente estão associadas a mudanças conformacionais de grupos ou segmentos da cadeia polimérica, resultantes de rotações em torno de ligações químicas. O tempo de relaxação é uma medida da mobilidade das cadeias e depende da estrutura molecular, grau de reforço, entre outros. A temperatura influencia a mobilidade da cadeia polimérica e, conseqüentemente, o tempo relacionado à sua relaxação<sup>97</sup>.

O módulo ( $E'$ ) é definido como a tensão em fase com a deformação em uma deformação cisalhante senoidal dividido pela deformação. É a medida da energia armazenada e recuperada por ciclo, quando diferentes sistemas são comparados na mesma amplitude de deformação<sup>98</sup>. O módulo ( $E''$ ) é definido como a tensão defasada  $90^\circ$  (fora de fase) com a deformação dividida pela deformação. É a medida da energia dissipada ou perdida como calor por ciclo da deformação senoidal, quando diferentes sistemas são comparados em uma mesma amplitude de deformação<sup>98</sup>.

As propriedades dinâmico-mecânicas de materiais poliméricos são estudadas, em geral, em uma ampla faixa de temperatura ( $-150$  a  $500^\circ\text{C}$ ) a uma frequência fixa, o que permite determinar as temperaturas nas quais ocorrem as relaxações. O experimento contrário também pode ser executado, ou seja, a temperatura fixa e frequência variada. Deste experimento pode ser obtido o espectro de relaxação do material, a partir do qual se obtém todas as funções viscoelásticas, sem a necessidade de experimentos adicionais<sup>97</sup>.

Por meio da análise dinâmico-mecânica, é possível obter informações sobre transições termodinâmicas de primeira ordem, tais como a fusão e a cristalização em condições de aquecimento, bem como transições termodinâmicas de segunda ordem, como é o caso da transição vítrea e das relaxações secundárias associadas às fases cristalina e amorfa<sup>97</sup>. A relaxação que ocorre na região da transição vítrea, também chamada de relaxação primária ou relaxação  $\alpha$  para polímeros amorfos, é resultante dos movimentos moleculares a longas distâncias que envolvem os segmentos da cadeia polimérica principal.

Na região de transição vítrea, o comportamento mecânico de polímeros amorfos varia de um comportamento típico de material rígido para o de um material elastomérico. A faixa de temperatura na qual este processo ocorre depende de vários fatores, tais como a composição, a flexibilidade das cadeias, a massa molar do polímero, a presença de plastificantes, o grau de reticulação e a cristalinidade. Para polímeros amorfos que não contem carga, o módulo de armazenamento na região de comportamento vítreo é da ordem de  $10^9$  Pa e sofre variação brusca da ordem de  $10^3$  Pa na região da transição vítrea. A transição vítrea é caracterizada pela queda abrupta do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e pelos máximos das curvas de  $E''$  e  $\tan \delta$  em função da temperatura<sup>97</sup>.

O máximo observado no módulo de perda,  $E''$ , na região de transição vítrea deve-se à alta conversão de energia mecânica em calor através dos movimentos micro-Brownianos dos segmentos da cadeia principal. Como  $\tan \delta$  é a razão entre os módulos de perda e armazenamento, atingirá valores máximos em regiões próximas aos máximos observados para o  $E''$ , porém em maiores temperaturas. O máximo do pico da curva de  $E'' \times T$  corresponde à situação de máxima dissipação de energia mecânica, que na região de transição vítrea está associada à mudança do estado vítreo para o elástico<sup>96</sup>.

Na região vítrea, a energia térmica é insuficiente para superar as barreiras de rotação e translação dos segmentos das moléculas poliméricas. Com o aumento da temperatura, a amplitude da movimentação vibracional se torna maior e a energia térmica se torna desigual em comparação ao limite de energia potencial para a rotação e a translação dos segmentos.

Com isso, a ocorrer difusão de curto alcance, onde os segmentos estão livres para mover-se de um lugar para outro. Este fenômeno é acompanhado por um decréscimo de 3 ordens de grandeza no módulo de armazenamento.

Com o aumento da temperatura, o módulo alcança uma região de platô, onde a difusão ocorre muito mais rapidamente que na etapa anterior. Por outro lado, a movimentação cooperativa de longa distância que resultaria em movimentos translacionais de moléculas completas ainda é restrita pela presença de fortes interações locais entre as cadeias vizinhas<sup>95,96</sup>.

### 3.8.5 Propriedades Mecânicas

O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua resposta ou deformação a uma carga ou força aplicada sobre o material. Os fatores que devem ser considerados são a natureza da carga aplicada e a duração da sua aplicação, bem como as condições ambientais<sup>99</sup>.

Os métodos para deformar um material de forma estática se destacam a tração, compressão, flexão e cisalhamento, sendo o ensaio de tração o mais utilizado para caracterização de materiais poliméricos.

Propriedades como tensão máxima, módulo absoluto, deformação, dureza e resistência ao impacto, entre outros, servem como base para avaliação do desempenho mecânico do material elastomérico. A resistência à tração é avaliada a partir de curvas de tensão versus deformação, obtidas pela aplicação de uma carga ao material a uma velocidade constante, até a sua ruptura ou alcance de um valor pré-estabelecido.

Além dos parâmetros característicos do tipo de ensaio, parâmetros estruturais do polímero afetam diretamente o seu desempenho quando sob solicitação mecânica. Características como a presença de grupos polares, massa molecular, densidade de reticulação e a presença de cargas podem alterar drasticamente seu comportamento mecânico<sup>94</sup>.

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 ( $A$ )<sup>100</sup>.

A deformação é medida pelo deslocamento que ocorre entre duas marcas de referência existentes no corpo de prova a partir da aplicação de uma força. Geralmente é expresso em percentagem da distância inicial entre as duas marcas. 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 prova<sup>94</sup>.

Diferente dos metais, a tensão na borracha não é linearmente proporcional à deformação; e o módulo é a tensão a certa deformação (por exemplo, módulo a 100, módulo a 300, correspondem à 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-deformação.

A elasticidade da amostra geralmente é avaliada pelo seu módulo elástico o qual é diretamente proporcional ao grau de reticulação. Propriedades como tensão de ruptura, resistência ao rasgo, fadiga e tenacidade também são afetadas pela densidade de reticulação da amostra.

Muitos estudos, utilizando diferentes métodos de preparação, comprovam que a adição de MMT ou OMMT ocasiona um aumento na tensão máxima em compostos a base de NR<sup>20,89,101,102</sup>. Alguns autores atingiram menores valores de tensão máxima ao adicionar MMT em NR. Esse fenômeno é atribuído a fraca interação da argila com a matriz<sup>103,104</sup>.

Em relação à deformação, a adição de MMT ou OMMT em NR normalmente ocasiona uma diminuição na deformação máxima para compostos reforçados com argila quando com-

parados a matriz não reforçada<sup>20,103,104</sup>. Outros estudos apresentaram aumento tanto na tensão máxima, como na deformação na ruptura, conforme é adicionado argila na matriz<sup>89,102,105</sup>.

### **3.8.6 Dureza**

A dureza é uma propriedade definida como a medida da resistência imposta à penetração de uma superfície, por um instrumento de dimensões determinadas e sob carga também determinada. Há diversos tipos de medidores de dureza, diferenciados pela geometria do indutor podendo ser cônica (teste Rockwell e Shore), esférica (Brinell) ou piramidal (Vickers e Koop)<sup>106</sup>.

Para artefatos de borracha, utiliza-se a escala de dureza Shore A, devido a dureza média dos compostos elastoméricos. Para materiais mais rígidos, utiliza-se a escala Shore D.

Como o ensaio de dureza é rápido e fácil de serem executado, algumas propriedades podem ser estimadas a partir dos valores de dureza, entre elas a resistência à abrasão e tensão máxima. Entretanto, os valores de dureza só podem ser utilizados quando acompanhados de valores de tensão máxima, já que não existe uma correlação direta entre estas propriedades<sup>4</sup>.

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Polímeros

Os polímeros e suas características utilizados nesse trabalho estão descritos na Tabela 1. As massas moleculares foram determinadas por GPC.

**Tabela 1 - Elastômeros comerciais utilizados para fabricação dos nanocompósitos**

<b>Elastômero</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Mn (g/mol)</b>	<b>Mw (g/mol)</b>
<b>NR - - Borracha Natural (100% 1,4 cis-isopreno)</b>	Neotex Union Industries	0,95	380.000	765.000
<b>ENR50- Borracha Natural Epo- xidada (1,4 cis-isopreno com grau de epoxidação de 50% )</b>	Weber & Schaer GmbH	0,93	165.000	530.000

As matrizes ENR15 e ENR20 presentes neste trabalho foram epoxidadas, em laboratório, em um reator de Buchi utilizando-se da NR descrita acima, controlando o grau de epoxidação para 15% e 20%. A densidade destes elastômeros foi calculada, sendo de 0,94 g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.1.2 Cargas

As argilas utilizadas neste trabalho estão descritas na Tabela 2. Os valores apresentados são aqueles especificados pelo fabricante. Entre parênteses, estão as denominações utilizadas para identificar o tipo de carga presente na matriz.

Os modificadores orgânicos para OMMT 10A e 20A são respectivamente 2MBHT (dimetil, benzil, gordura hidrogenada e sal quartenário de amônio) e 2M2HT (dimetil, gordura hidrogenada e sal quartenário de amônio)<sup>108,109</sup>.

**Tabela 2 - Argilas utilizadas como reforço neste trabalho**<sup>107,108,109</sup>

<b>Carga</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Espaçamento Médio (nm)</b>	<b>Teor de Inorgânicos (%)</b>
<b>Montmorilonita sódica - Cloisite Na<sup>+</sup> (MMT Na<sup>+</sup>)*</b>	Southern Clay Products	2,86	1,25	93
<b>Montmorilonita modificada (125meq/100g de argila) - Cloisite 10A (OMMT 10A)*</b>	Southern Clay Products	1,90	1,99	61
<b>Montmorilonita modificada (95meq/100g de argila) - Cloisite 20A (OMMT 20A)*</b>	Southern Clay Products	1,77	2,80	60

\* No decorrer do trabalho, principalmente nos gráficos e tabelas, a MMT-Na<sup>+</sup> será designada por Na<sup>+</sup>; a OMMT 10A por 10A e a ou OMMT 20A por 20A.

#### 4.1.3 Reagentes

Os reagentes utilizados para fabricação dos nanocompósitos estão listados a seguir:

❖ **Dissolução da borracha:**

- Tolueno (Nuclear);

❖ **Coagulação da borracha:**

- Etanol Comercial;

❖ **Epoxidação em reator de Buchi:**

- Peróxido de Hidrogênio 30% (Nuclear);
- Ácido Fórmico 98% (Nuclear);
- Tween 20 - Polioxietilenosorbitano (Synth)
- Hidróxido de Amônio 28% (Nuclear);
- Metabissulfito de Sódio PA (Vetec);
- Água Deionizada;
- Papel Indicador Universal pH 0 -14 (Merck);
- Papel indicador de peróxido Peroxid 100 Quantofix (Machery-Nagel);

❖ **Auxiliares de processo e antioxidantes incorporados na câmara de misturas:**

- Ácido Esteárico (Dipa Química Brasil);
- Óxido de Zinco (Carbotex Brasil);
- Antioxidante Ionol CP (Evonik Brasil);

❖ **Agentes de reticulação incorporados em câmara de misturas:**

- Enxofre (Chemicon Brasil);
- CBS - n-ciclohexil-2 benzoatil-sulfenamida, tipo Banac (Bann Brasil).

## 4.2 EQUIPAMENTOS

- Difrátômetro de Raios-X (DRX): Siemens D500;
- Calorímetro Exploratório de Varredura (DSC): TA Instruments DSC Q20;
- Analisador Termogravimétrico (TGA): TA Instruments TGA2050;
- Reômetro de Torque com Câmara de Misturas: Haake Rheocord + Rheomix 600p;
- Máquina Universal de Ensaio: EMIC DL 5000/10000;
- Prensa Hidráulica Carver;
- Analisador Termodinâmico Mecânico: Ta Instruments Q800;
- Reator de Buchi com capacidade de 2L .
- Durômetro Teclock Shore A;
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com análise de raios-X (EDS): JEOL JSM 5800;
- Ultrasonificador Branson Digital Sonifier S-450D;
- GPC Viscotek VE 2001;
- Analisador de Processamento de Borrachas (RPA): Alpha Technologies, RPA 2000.
- Reômetro de Cavidade Móvel (MDR): Tecnologia Industrial, SCRM-2002.

## 4.3 MÉTODOS

### 4.3.1 Preparação das Amostras

A Tabela 3 apresenta as formulações utilizadas para fabricação dos nanocompósitos vulcanizados. As amostras ENR15 e ENR20 foram epoxidadas em reator de Buchi e posteriormente processadas na câmara de misturas. As amostras NR e ENR50 foram processadas

diretamente em câmara de misturas, assim como a mistura NR/ENR50. A mistura NR/ENR50 apresenta uma proporção em massa de 60% de NR e 40% de ENR50.

**Tabela 3 - Nanocompósitos processados neste trabalho**

<b>Matriz</b>	<b>MMT (Na<sup>+</sup>)</b>	<b>OMMT (10A e 20A)</b>
<b>NR</b>	0phr 10phr Na <sup>+</sup> 20phr Na <sup>+</sup> 40phr Na <sup>+</sup>	10phr 10A 10phr 20A
<b>ENR15</b>	0phr 10phr Na <sup>+</sup> 20phr Na <sup>+</sup> 40phr Na <sup>+</sup> 10phr Na <sup>+</sup> ultrassom 20phr Na <sup>+</sup> ultrassom	
<b>ENR20</b>	0phr 10phr Na <sup>+</sup> 20phr Na <sup>+</sup> 40phr Na <sup>+</sup>	
<b>ENR50</b>	0phr 10phr Na <sup>+</sup> 20phr Na <sup>+</sup> 40phr Na <sup>+</sup>	10phr 10A 10phr 20A
<b>NR/ENR50 (60/40)</b>	0phr 10phr Na <sup>+</sup> 20phr Na <sup>+</sup> 40phr Na <sup>+</sup>	40phr 10A 40phr 20A

Para a formulação em câmara de misturas, em todas as amostras, utilizou-se 1phr de ácido esteárico, 2,5phr de ZnO, 1phr de antioxidante Ionol CP, 1,66phr de enxofre e 2,5phr de CBS.

### **4.3.2 Preparação das argilas**

Para as misturas preparadas no reator de Buchi, as argilas foram previamente inchadas em água deionizada (6% m/v), a temperatura e sob agitação moderada, permitindo que as moléculas de água penetrem nas galerias de argila, enfraquecendo as interações entre as placas.

Para as misturas preparadas na câmara de misturas, as argilas foram secas em uma estufa, a 40°C, durante 48h.

### **4.3.3 Epoxidação das amostras**

Em um balão volumétrico, dissolve-se a borracha natural em tolueno e sob agitação magnética constante, em uma concentração de (1:20). Após a completa dissolução, adiciona-se o surfactante Tween 20.

Essa solução é adicionada ao reator de Buchi, sob agitação de 600rpm e temperatura de 50°C. Em seguida, adiciona-se ácido fórmico e logo após, gota a gota, adiciona-se o peróxido de hidrogênio, controlando o tempo de adição em 45 minutos. O tempo reacional é controlado a partir da adição de peróxido de hidrogênio ao reator. Depois de 04 horas de reação, a emulsão é neutralizada com hidróxido de amônio 30% (v/v), calculando-se o pH com papel indicador universal. O peróxido residual é consumido pela adição de metabissulfito de sódio.

A argila inchada é adicionada ao reator e sofre agitação por mais 2 horas, retirando-se a amostra do reator e sob agitação magnética, a mesma é coagulada em etanol comercial. Depois que a amostra está completamente coagulada, lava-se a mesma em água deionizada para retirada de sais formados na borracha natural e remoção de eventual resíduo de água oxigenada. As amostras são secas em estufa à 50°C por 72h para posterior processamento.

### **4.2.4. Sonificação das argilas**

Para fabricação de alguns nanocompósitos neste trabalho, utilizou-se um sonificador Branson S-450D para avaliar o efeito das ondas ultrassônicas sob a dispersão da argila. A argila previamente inchada em água deionizada foi colocada no ultrassom, durante 5 minutos, com temperatura máxima de processo de 50°C e uma amplitude de sonificação de 70% em relação à capacidade máxima do equipamento que é 400W. Após a sonificação, a argila é adicionada ao reator de Buchi.

### **4.2.5. Processamento em câmara de misturas**

As amostras foram processadas em uma câmara de misturas acoplada a um reômetro de torque do tipo Haake, utilizando-se de rotores do tipo roller, 60°C de temperatura, sendo

preenchidos 65% do volume da câmara de misturas. Para uma melhor acomodação dos componentes na câmara, nos 2 primeiros minutos de mistura, a amostra foi mastigada a 5rpm. Entre 2 e 4 minutos, a amostra fica parada dentro da câmara de misturas, afim da massa obter uma temperatura homogênea. Em seguida, velocidade da câmara de misturas é aumentada para 65rpm. Primeiramente, a argila é adicionada. A partir da estabilização do torque, são adicionados os auxiliares de processo (ZnO, Ionol CP e Ácido esteárico). Com a estabilização do torque e uma boa homogeneização da argila na borracha, por fim, são adicionados os agentes de cura (enxofre) e aceleradores (CBS). A variação do torque em função da temperatura e o teor de carga empregado foi registrado.

#### **4.3.4 Reometria**

Para determinar as características de vulcanização, as análises foram realizadas em um reômetro MDR SRCM-2002, fabricante Tecnologia Industrial, a 150°C, frequência de 100cpm e ângulo de oscilação de 0,5°, conforme norma ASTM D5289. Os parâmetros de cura, tais como, tempo de segurança ( $t_{s1}$ ), tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ), torque máximo (MH) e mínimo (ML) são calculados a partir dos valores determinados a partir dos resultados obtidos das isotermas de vulcanização, como representado esquematicamente na Figura 14.

#### **4.3.5 Vulcanização dos nanocompósitos**

As amostras processadas na câmara de misturas foram vulcanizadas em uma prensa hidráulica Craver a 150°C, com uma pressão de 5 bar. O tempo de cura para cada composição foi determinado a partir do  $t_{90}$  obtido por reometria das amostras. As dimensões do molde utilizado são de 300x300x2mm. A cada 1 mm de espessura, 1min é adicionado ao  $t_{90}$ . Neste caso, o tempo de vulcanização para estas composições foi  $t_{90} + 2\text{min}$ .

### **4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS**

#### **4.4.1 Difração de Raios-X**

Para a determinação do espaçamento entre as placas de argila foi utilizado um difratômetro Siemens D500, no modo de reflexão, radiação Cu  $K\alpha$  com comprimento de onda de 1,54 angstrom. A varredura com ângulo  $2\theta$  foi utilizada com um intervalo de scans entre 1 e 30°. A distância entre as placas foi calculada através da lei de Bragg<sup>67</sup>. A partir de uma seção

plana da placa obtida após vulcanização, foram fabricados corpos de prova de mesmas dimensões (para diminuir o efeito da geometria na intensidade dos picos de reflexão).

#### **4.4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura ou Exploratória Diferencial (DSC)**

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento DSC Q20 TA Instruments, utilizando atmosfera de nitrogênio, e aproximadamente 10mg de amostra. O ensaio foi realizado a partir de -80°C até 25°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e utilizando-se de uma panela selada de alumínio. Foram avaliadas as temperaturas de transição vítrea (T<sub>g</sub>) das amostras.

#### **4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)**

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento TGA 2050 TA Instruments, para determinar o teor real de argila incorporado nos nanocompósitos e a estabilidade térmica dos nanocompósitos. As amostras foram aquecidas até 600°C, atmosfera de nitrogênio e uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

#### **4.4.4 Analisador de Processamento de Borracha (RPA)**

As análises de RPA foram realizadas em um equipamento RPA 2000 Alpha Technologies utilizando-se uma frequência de 5hz, temperatura de 70°C e um intervalo de amplitude de deformação de 0,2 a 100%.

#### **4.4.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)**

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas em um equipamento TA Instruments Q800, usando a geometria *single cantilever* para determinação do módulo das amostras, em um intervalo de temperatura de -100°C a 25°C, isoterma de 10 minutos e uma taxa de aquecimento de 3°C/min. A amplitude de deformação e a frequência utilizadas foram em 0,1% e 1Hz respectivamente.

#### **4.4.6 Resistência à Tração**

Os corpos de prova foram cortados com um auxílio de uma faca confeccionada conforme norma ASTM D412. Os ensaios mecânicos de resistência a tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios EMIC modelo DL5000/10000, a uma velocidade de 50mm/min, a 23°C e uma célula de carga de 500N, segundo norma ASTM D412. A mediana de 5 medidas é apresentada como resultado.

#### **4.4.7 Medidas de Inchamento**

Para determinar o grau de inchamento ou expansão do polímero em solvente, as amostras foram submetidas à análise de inchamento em tolueno, a 25°C durante 72h, sendo cada amostragem composta por 3 corpos de prova, obtendo-se o valor médio.

Neste ensaio, as amostras são colocadas dentro do solvente e o sistema é mantido em equilíbrio dentro de uma estufa com temperatura controlada. Após 72h, as amostras são retiradas, secando-se a superfície e transferindo-as para um frasco vazio previamente pesado, para a partir da pesagem, determinar-se a massa do solvente incorporado, através da fórmula abaixo:

#### **4.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise de Raios-X (EDS)**

Para avaliar a morfologia, as amostras representativas foram submetidas à análise por MEV em um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM 5800 com analisador de raios-X (EDS). As amostras foram fraturadas criogenicamente, utilizando-se a superfície de fratura para análise, sendo recobertas com ouro para análise. Foi utilizada uma aceleração de 10kv e realizadas imagens nas magnitudes de 1000x, 2500x, 5000x e 10000x de aumento.

#### **4.4.9 Dureza**

A dureza dos nanocompósitos foi obtida por utilizando-se de um durômetro Teclock Shore A, seguindo como referência a norma ASTM D2240, através do empilhamento de 03 corpos de prova do tipo gravata para obtenção da espessura exigida na norma. O tempo de pressionamento antes da leitura da dureza foi de 3 segundos.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão discutidas as características dos vulcanizados preparados a partir da borracha natural, borracha natural epoxidada em diferentes graus e em mistura com NR não epoxidada, contendo teores de 10, 20 e 40phr de MMT ou OMMT como carga. Avaliaram-se os efeitos do teor da carga, da epoxidação e da forma de incorporação sobre as propriedades finais dos vulcanizados.

### 5.1 EVOLUÇÃO DO TORQUE NA INCORPORAÇÃO DA CARGA E OU AGENTES DE CURA EM CÂMARA DE MISTURAS

O processamento de composições elastoméricas em câmara de misturas acoplada a um reômetro de torque pode ser acompanhada pelo registro de evolução do torque e da temperatura em função do tempo. O reômetro de torque possui um alto poder de cisalhamento e neste trabalho o mesmo foi utilizado para incorporação da carga e dos demais ingredientes. O comportamento do torque em função do tempo, reflete a processabilidade da amostra. A Figura 15 apresenta uma curva típica de evolução do torque em função do tempo de processamento.

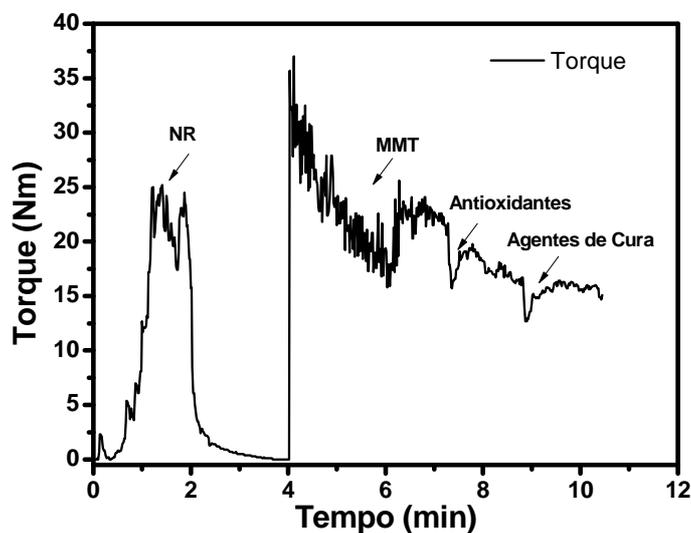


Figura 15 - Curva típica de evolução do torque em função do tempo de processamento.

Neste processo, de 0 a 2 minutos, a borracha é acondicionada na câmara em baixa rotação (5rpm), a 60°C. De 2 a 4 minutos, a amostra permanece dentro da câmara de misturas sem rotação para atingir o equilíbrio térmico de toda massa fundida. A partir de 4min, a velocidade é aumentada para 60rpm. Quando o torque diminui, consequência da diminuição da

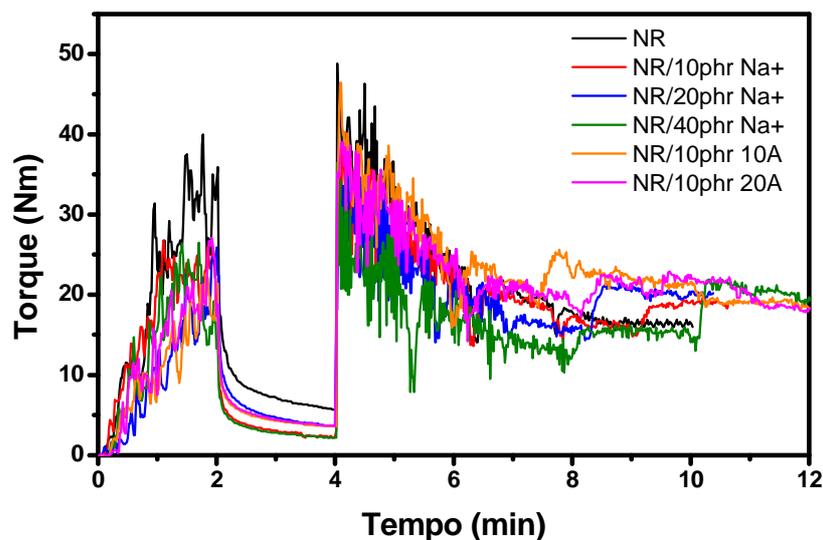
viscosidade da borracha, se adiciona a carga, homogeneizando-se a massa o que se reflete na estabilização do torque. A seguir são adicionados os antioxidantes e auxiliares de processo e por último, após nova estabilização do torque, são adicionados os agentes de cura. Esse procedimento padrão foi adotado para todas as misturas nas quais a argila foi adicionada na câmara de misturas. Nas amostras em que a argila foi adicionada no reator, desconsidera-se o passo da adição da argila na câmara de misturas.

O torque final depende da viscosidade do fluido e da temperatura de processamento. Quanto maior o torque, maior a viscosidade da mistura. É comum ocorrer uma diminuição do torque com o passar do tempo, como consequência do aumento da temperatura do sistema e no caso da degradação da NR<sup>33</sup>.

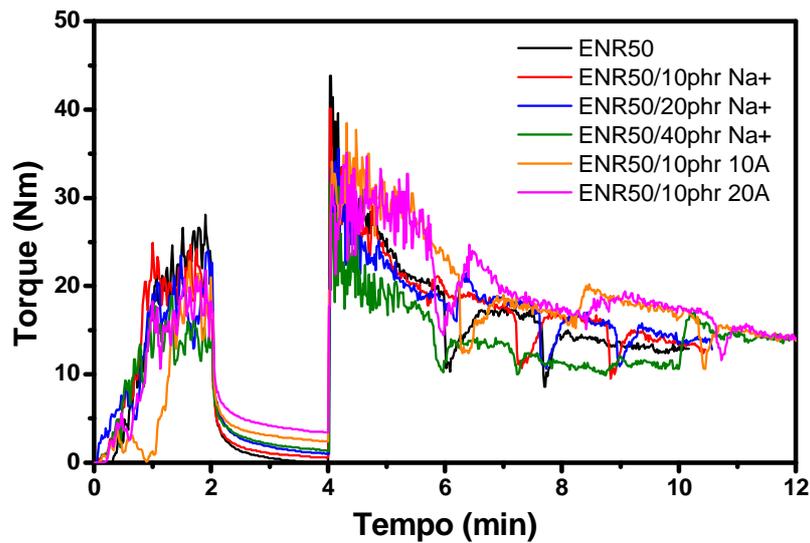
As Figuras 16 a 18 apresentam as curvas de evolução do torque em função do tempo de processamento para os nanocompósitos de NR, ENR50 e NR/ENR50.

De uma maneira geral, todas as composições apresentam um perfil similar, com um torque final proporcional ao seu teor de carga, atingindo valores próximos a 20Nm para a série NR, valores próximos a 15Nm na ENR50 e na NR/ENR50. Os valores mais elevados da série NR, deve-se ao fato desta borracha possuir maior massa molecular.

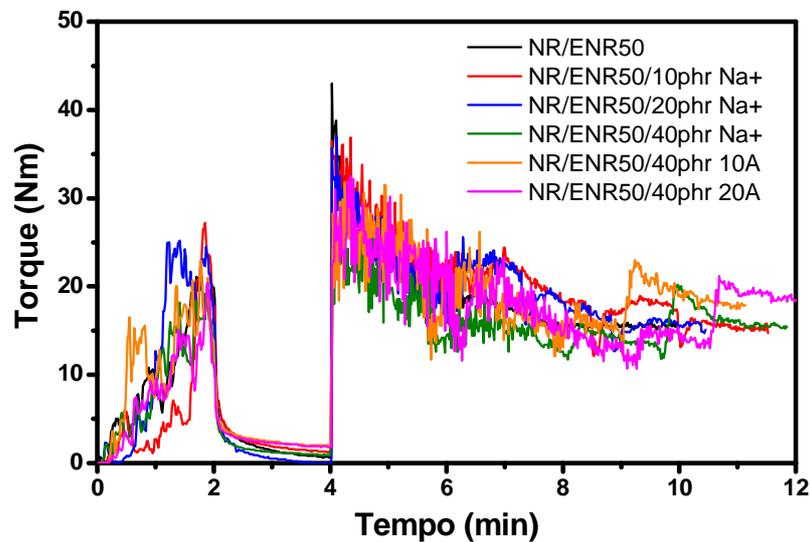
Observa-se também que durante o processamento (entre 4 e 6 minutos) as composições com 40phr de carga apresentam menor torque o que é consequência do menor teor de borracha presente na câmara.



**Figura 16 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para os nanocompósitos a base de NR reforçados com MMT ou OMMT.**



**Figura 17 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para os nanocompósitos a base de ENR50 reforçados com MMT ou OMMT**



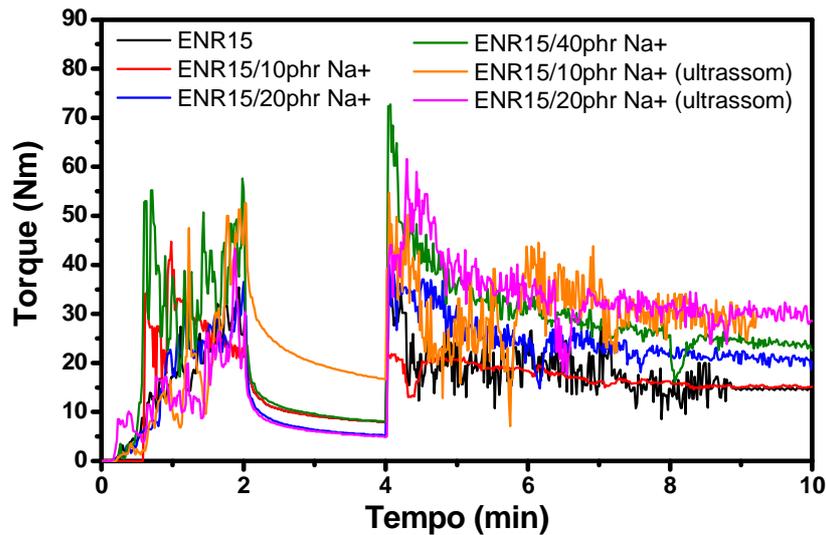
**Figura 18 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para os nanocompósitos a base de NR/ENR50 reforçados com MMT ou OMMT**

As Figuras 19 e 20 apresentam as curvas de evolução torque em função do tempo de processamento para os nanocompósitos nos quais a argila foi incorporada no reator.

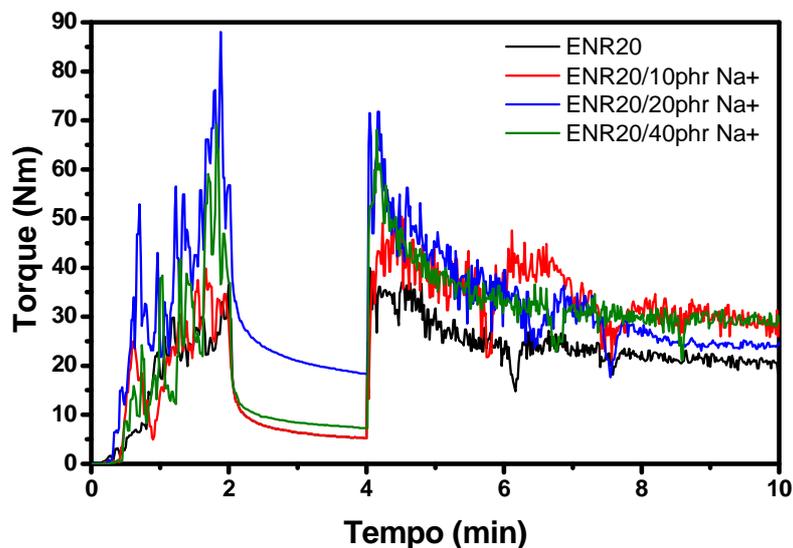
Para essas composições, o tempo de processamento na câmara de misturas foi menor, pois as mesmas só receberam os agentes de cura.

Imediatamente, constata-se que estas duas séries apresentam torque inicial, intermediário e final superiores as anteriores. Todas as amostras com carga apresentam torque maior do que as composições sem carga, destacando-se as amostras nas quais a argila foi tratada com ultrassom. Este comportamento é um indicativo de uma melhor dispersão e da formação de

estruturas intercaladas e/ou esfoliadas, pois como apresenta o item 3.4, tanto a viscosidade quanto o módulo são função da fração volumétrica de partículas incorporadas no sistema. A amostra ENR20/20phr Na<sup>+</sup> apresentou valores de torque superiores aos demais nanocompósitos da série ENR20, o que pode ser indicativo da formação de uma estrutura intercalada mais ordenada, aumentando a viscosidade do composto, sendo necessária maior energia para que ocorra o deslizamento das cadeias do elastômero<sup>33</sup>.



**Figura 19 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para os nanocompósitos a base de ENR15 reforçados com MMT**



**Figura 20 - Curvas de torque em função do tempo de processamento para os nanocompósitos a base de ENR20 reforçados com MMT**

Vale ressaltar que esses tempos de processamento foram ajustados para tentar reproduzir um processo industrial. Com a temperatura de processamento, é possível diminuir os tempos de mastigação e atingir o mesmo resultado de dispersão na matriz. Cabe destacar que a dispersão da carga em câmara de misturas fica prejudicada pelo tipo de rotores disponíveis para realização deste trabalho. Espera-se uma melhor dispersão utilizando-se rotores em formato de rolos.

## 5.2 COMPORTAMENTO FRENTE À VULCANIZAÇÃO

A Tabela 4 apresenta os parâmetros extraídos dos ensaios reométricos, como o tempo de segurança ( $t_{s1}$ ), o tempo ótimo de vulcanização ( $t_{90}$ ) e a diferença entre o torque máximo e mínimo, ( $\Delta S$ ) para as composições de NR com diferentes teores de carga.

**Tabela 4 - Características de vulcanização para os nanocompósitos de NR reforçados com MMT ou OMMT**

Amostra	$t_{s1}$ (min)	$t_{90}$ (min)	ML (Lb.in)	MH (Lb.in)	$\Delta S$ (Lb. In)
NR	1,80	3,17	0,44	6,16	5,72
NR/10phr Na <sup>+</sup>	1,85	3,12	0,51	6,33	5,82
NR/20phr Na <sup>+</sup>	1,70	3,10	0,75	6,88	6,13
NR/40phr Na <sup>+</sup>	1,65	3,07	0,96	7,17	6,21
NR/10phr 10A	1,80	3,05	0,55	6,64	6,09
NR/10phr 20A	1,78	3,06	0,49	6,5	6,01

Observa-se uma diminuição do  $t_{90}$  e um aumento do torque final com o aumento do teor de carga. Uma redução do  $t_{90}$  pode indicar um aumento na taxa de cura, o que pode ser decorrente da argila ser um ativador ou também ser um indicativo da argila adsorver parte dos agentes de cura e assim indisponibilizar parte dos aceleradores<sup>110</sup>. Os valores de inchamento a serem discutidos no item 5.6, vão à direção de uma menor densidade de cura, ou seja, no consumo de parte do agente de cura pela argila. A literatura<sup>46</sup> descreve esse comportamento para o caso das OMMT.

A Tabela 5 apresenta as características de vulcanização para os demais nanocompósitos fabricados neste trabalho. Os resultados foram agrupados em uma mesma tabela, devido ao comportamento ser semelhante independente do tipo da matriz.

**Tabela 5 - Características de vulcanização para os nanocompósitos de ENR15, ENR20, ENR50 e NR/ENR50 reforçados com MMT ou OMMT**

<b>Amostra</b>	<b>ts<sub>1</sub> (min)</b>	<b>ML (Lb.in)</b>	<b>MH (Lb.in)</b>	<b>t<sub>90</sub> (min)</b>	<b>ΔS (Lb. In)</b>
<b>ENR15</b>	1,30	0,44	5,63	2,80	5,19
<b>ENR15/10phr Na<sup>+</sup></b>	1,34	0,33	7,24	2,82	6,91
<b>ENR15/20phr Na<sup>+</sup></b>	1,38	0,34	7,81	2,84	7,47
<b>ENR15/40phr Na<sup>+</sup></b>	1,40	0,29	9,25	2,88	8,96
<b>ENR15/10phr Na<sup>+</sup> ultrassom</b>	1,20	0,31	7,25	2,81	6,94
<b>ENR15/20phr Na<sup>+</sup> ultrassom</b>	1,35	0,35	7,78	2,84	7,43
<b>ENR20</b>	1,05	0,42	5,37	2,71	4,95
<b>ENR20/10phr Na<sup>+</sup></b>	1,07	0,31	6,91	2,74	6,60
<b>ENR20/20phr Na<sup>+</sup></b>	1,08	0,32	7,45	2,75	7,13
<b>ENR20/40phr Na<sup>+</sup></b>	1,10	0,28	9,74	2,82	9,46
<b>ENR50</b>	0,79	0,4	5,12	2,42	4,72
<b>ENR50/10phr Na<sup>+</sup></b>	0,77	0,3	6,59	2,54	6,29
<b>ENR50/20phr Na<sup>+</sup></b>	0,82	0,31	7,1	2,70	6,79
<b>ENR50/40phr Na<sup>+</sup></b>	1,10	0,27	9,23	2,87	8,96
<b>ENR50/10phr 10A</b>	0,80	0,35	6,85	2,58	6,50
<b>ENR50/10phr 20A</b>	0,83	0,3	6,79	2,55	6,49
<b>NR/ENR50</b>	0,80	0,37	5,76	2,00	5,39
<b>NR/ENR50/10phr Na<sup>+</sup></b>	1,02	0,36	6,13	2,22	5,77
<b>NR/ENR50/20phr Na<sup>+</sup></b>	1,07	0,41	7,3	2,29	6,89
<b>NR/ENR50/40phr Na<sup>+</sup></b>	1,22	0,62	9,36	2,60	8,74
<b>NR/ENR50/40phr 10A</b>	1,20	0,7	10,1	2,65	9,40
<b>NR/ENR50/40phr 20A</b>	1,15	0,54	9,87	2,63	9,33

Independente da matriz utilizada, o tempo ótimo de cura (t<sub>90</sub>) aumentou com o teor de carga, independente da natureza da carga, ao contrário da NR não epoxidada, indicando a intercalação de segmentos de cadeia entre as lamelas da argila. Constata-se também que à medida que aumenta o grau de epoxidação, os valores de t<sub>90</sub> diminuiriam. Isto, provavelmente,

deve-se ao fato da argila consumir parte do sistema de cura<sup>4</sup>. Quanto aos valores de  $\Delta S$ , estes aumentaram com o aumento do teor de carga, como esperado.

Considerando a série ENR15, estes tiveram praticamente o mesmo valor de  $\Delta S$ , independente do fato de ter sido ou não aplicado o ultrassom.

Ao se comparar as amostras epoxidadas sem carga, constata-se que o valor de  $\Delta S$  diminui à medida que aumenta o grau de epoxidação, ou seja, enquanto na ENR15 teve-se uma variação de 5,19, na amostra ENR20 obteve-se 4,95 e na amostra ENR50 uma variação de 4,72.

No caso das séries ENR50 e NR/ENR50, para um mesmo teor de carga,  $\Delta S$  é maior para as composições formuladas com OMMT, sendo indicativo de uma melhor interação carga-matriz<sup>4,110</sup>.

### **5.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA TG E TGA (TEOR EFETIVO DE CARGA INCORPORADA)**

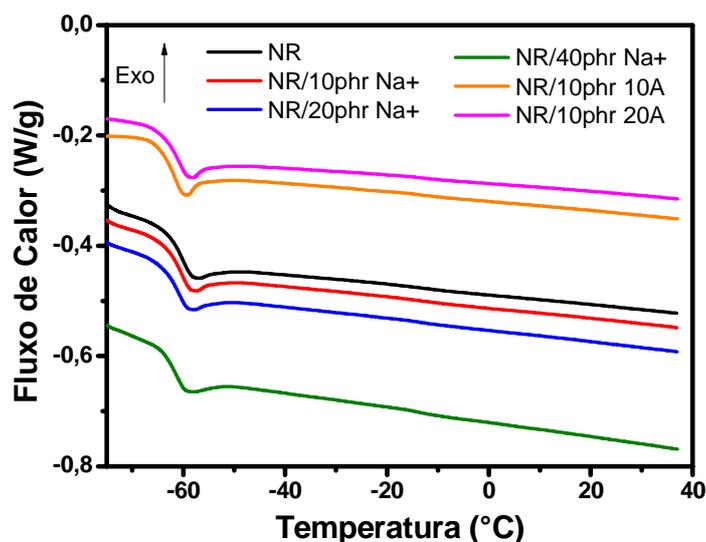
#### **5.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

O DSC foi utilizado para avaliar diferenças nas temperaturas de transição vítrea das composições elastoméricas processadas conforme a adição de MMT ou OMMT à matriz elastomérica. Em uma curva de DSC observa-se uma inflexão na região da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) devido ao aumento no calor específico à medida que a mobilidade dos segmentos de cadeia aumenta.

A Figura 21 apresenta os termogramas para os vulcanizados à base de NR onde, como esperado, para elastômeros, observa-se apenas uma transição vítrea. Os valores determinados encontram-se na

Tabela 6.

Independente do teor de carga, esta não provocou alterações sobre a  $T_g$  da matriz. O pico endotérmico presente na região de transição vítrea, mais visível nas composições reforçadas com OMMT, é referente à entalpia de relaxação de segmentos de cadeia de NR<sup>111</sup>.



**Figura 21 - Termogramas de DSC para composições a base de NR para diferentes teores de carga adicionada.**

**Tabela 6 - Temperaturas de transição vítrea para composições a base de NR reforçadas com MMT ou OMMT**

Amostra	Tg (°C)
NR	-60
NR/10phr Na <sup>+</sup>	-60
NR/20phr Na <sup>+</sup>	-62
NR/40phr Na <sup>+</sup>	-61
NR/10phr 10A	-61
NR/10phr 20A	-61

As Figuras 22 a 24 apresentam os termogramas para as composições à base de ENR15, ENR20 e ENR50, em função da carga e do método de incorporação. Os valores determinados de Tg encontram-se na Tabela 7. Também aqui detecta-se apenas uma única transição, tanto para as matrizes puras, quanto para os nanocompósitos. A Tg das borrachas epoxidadas são superiores à NR pura e depende do grau de epoxidação, encontrando um valor de -47°C para ENR15, -44°C para ENR20 e -18°C para ENR50.

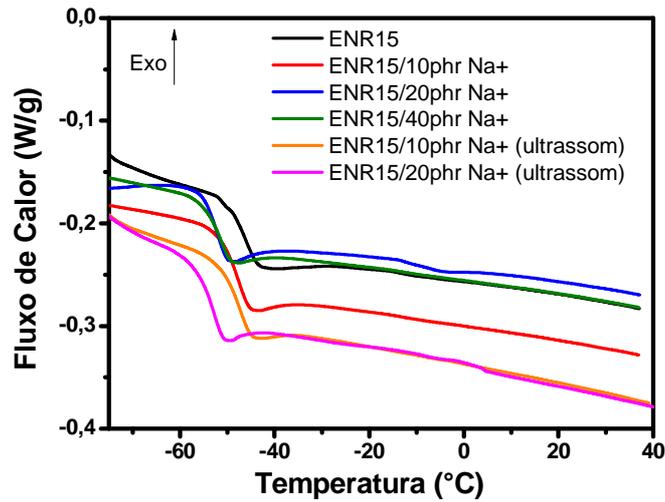


Figura 22 - Termogramas de DSC para composições a base de ENR15 com diferentes teores de carga.

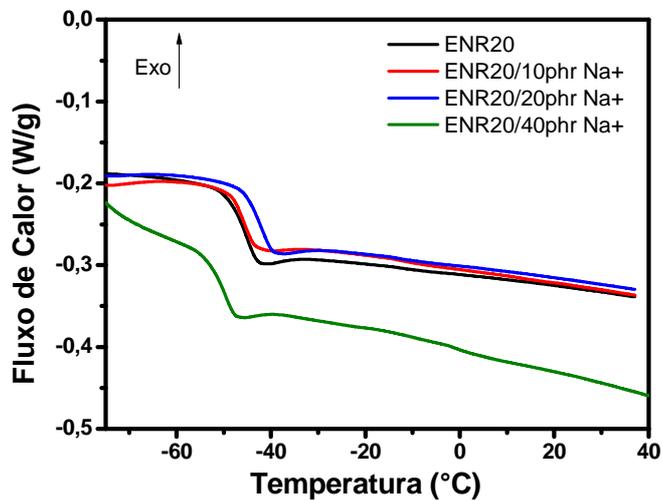


Figura 23 - Termogramas de DSC para composições a base de ENR20 com diferentes teores de carga.

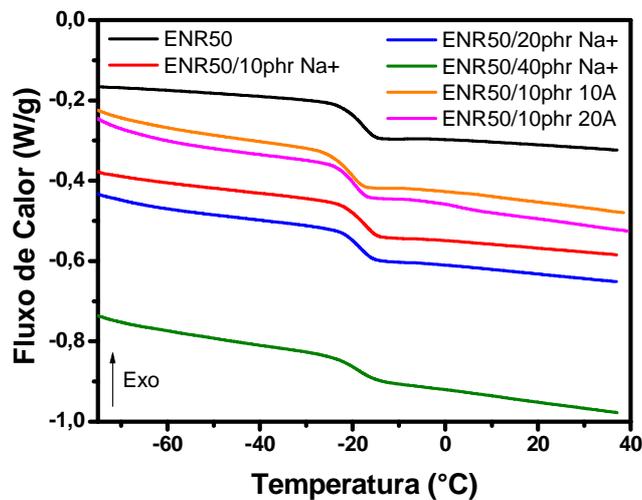


Figura 24 - Termogramas de DSC para composições a base de ENR50 com diferentes teores de carga adicionada.

A princípio, a carga e o método de incorporação da carga não provocaram variações significativas nas Tgs das matrizes acima listadas. A variação que ocorreu nas amostras ENR20/20phr Na<sup>+</sup> e ENR20/40phr Na<sup>+</sup> pode ser a princípio resultado de uma maior degradação da cadeia e de uma menor densidade de reticulação.

**Tabela 7 - Temperaturas de transição vítrea para composições a base de ENR15 reforçadas com MMT**

<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>
<b>ENR15</b>	-47
<b>ENR15/10phr Na<sup>+</sup></b>	-49
<b>ENR15/20phr Na<sup>+</sup></b>	-53
<b>ENR15/40phr Na<sup>+</sup></b>	-53
<b>ENR15/10phr Na<sup>+</sup> ultrassom</b>	-48
<b>ENR15/20phr Na<sup>+</sup> ultrassom</b>	-53
<b>ENR20</b>	-44
<b>ENR20/10phr Na<sup>+</sup></b>	-45
<b>ENR20/20phr Na<sup>+</sup></b>	-41
<b>ENR20/40phr Na<sup>+</sup></b>	-49
<b>ENR50</b>	-18
<b>ENR50/10phr Na<sup>+</sup></b>	-17
<b>ENR50/20phr Na<sup>+</sup></b>	-18
<b>ENR50/40phr Na<sup>+</sup></b>	-19
<b>ENR50/10phr 10A</b>	-20
<b>ENR50/10phr 20A</b>	-20

O uso do ultrassom não ocasionou mudanças significativas na temperatura de transição vítrea dos vulcanizados.

A Figura 25 mostra os termogramas e a Tabela 8 apresenta os valores de Tg determinados para os vulcanizados à base de NR/ENR50.

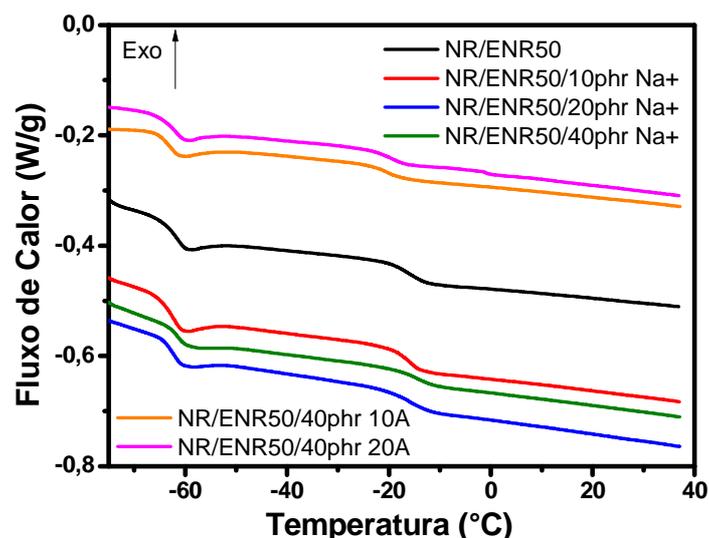


Figura 25 - Termogramas de DSC para composições a base de NR/ENR50 para diferentes teores de carga adicionada.

Tabela 8 - Temperaturas de transição vítrea para composições a base de NR/ENR50 reforçadas com MMT ou OMMT

Amostra	Tg fase NR (°C)	Tg fase ENR50 (°C)
NR/ENR50	-61	-16
NR/ENR50/10phr Na <sup>+</sup>	-63	-16
NR/ENR50/20phr Na <sup>+</sup>	-62	-16
NR/ENR50/40phr Na <sup>+</sup>	-62	-15
NR/ENR50/40phr 10A	-63	-20
NR/ENR50/40phr 20A	-62	-20

Observa-se nos termogramas a presença de duas transições vítreas distintas e temperaturas iguais às dos componentes puros. Trata-se, portanto de um sistema de duas fases, devido à grande diferença de polaridade. Também, aqui não se observou nenhuma influência da presença da carga sobre a mobilidade das cadeias da matriz. Em relação à fase ENR50, o uso de OMMT proporcionou uma diminuição na sua temperatura de transição vítrea. Esse comportamento é o mesmo apresentado no estudo dos vulcanizados à base de ENR50.

As análises de DSC foram realizadas para avaliar as transições destas composições, por se tratar de uma análise rápida e que necessita de muito pouco material para realizá-la. A partir dos termogramas de DSC, não foi possível determinar alterações significativas nas tem-

peraturas de transição vítrea dos vulcanizados obtidos neste trabalho. Para resultados mais precisos utilizou-se da análise de DMA, cujos resultados serão discutidos posteriormente.

### 5.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Ensaio termogravimétrico foram realizados com a finalidade de se avaliar a estabilidade térmica, bem como o teor efetivo de carga incorporado nos vulcanizados. Esse teor é calculado a partir do resíduo efetivo da amostra. Para efeito de comparação, avaliou-se também o comportamento das cargas aplicadas neste trabalho.

A Figura 26 apresenta os termogramas e a Tabela 9 os valores determinados, da umidade, das temperaturas iniciais e finais de decomposição ( $T_{d_0}$  e  $T_{d_{max}}$ ) e da massa residual das cargas MMT  $Na^+$ , OMMT 10A e OMMT 20A.

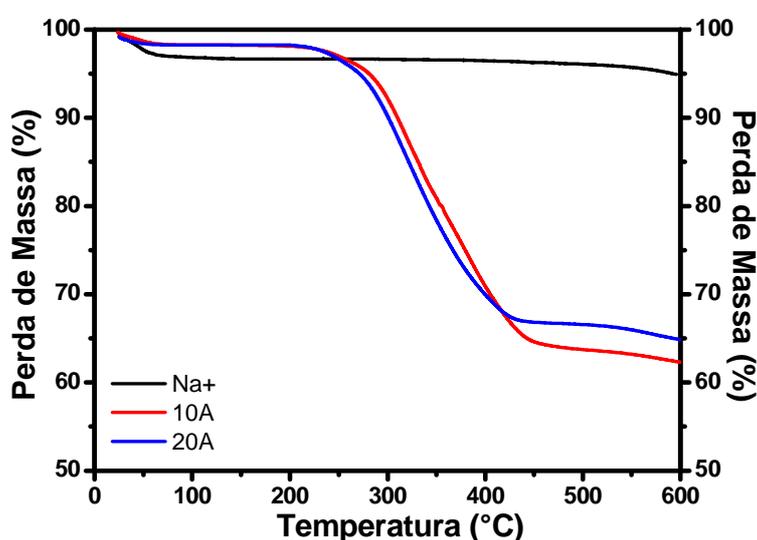


Figura 26 - Termogramas das argilas  $Na^+$ , 10A e 20A

Tabela 9 - Propriedades Térmicas das argilas utilizadas.

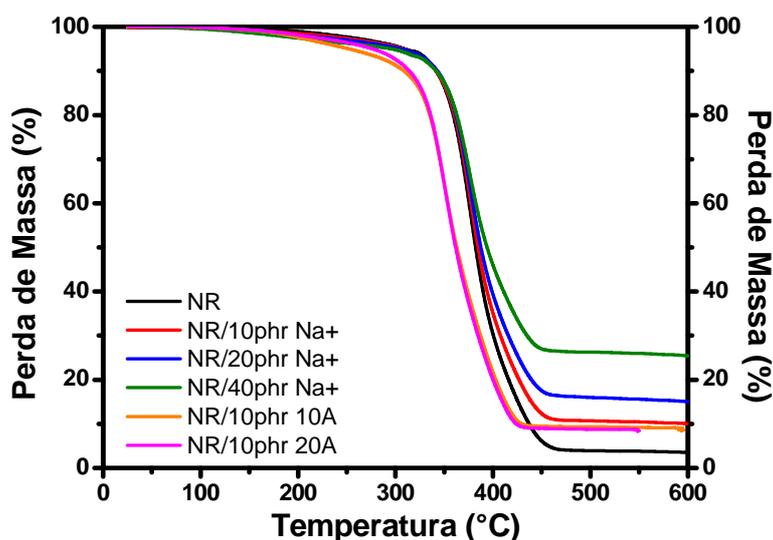
Argila	Teor de umidade (%) à 100°C	$T_{d_0}$ (°C)	$T_{d_{max}}$ (°C)	Resíduo (%)
$Na^+$	3,16	--	--	94,9
10A	1,76	231	435	62,29
20A	1,75	248	470	64,84

A curva termogravimétrica da MMT  $Na^+$  apresenta uma perda inicial de massa até a temperatura de 100°C, referente à evaporação da água. A partir de 300°C, outra perda de mas-

sa é evidenciada, sendo esta referente à perda de água coordenada aos íons lamelares<sup>40</sup>, apresentando-se estável até a temperatura de análise de 600°C.

Já as argilas modificadas quimicamente apresentam uma primeira perda de massa até 100°C, referente à umidade presente na argila. A OMMT 10A apresenta uma temperatura inicial de degradação, com decomposição total do modificador orgânico em 450°C. A perda de massa total associada ao modificador orgânico é de aproximadamente 36%. A OMMT 20A apresenta uma temperatura inicial de degradação maior em relação à OMMT 10A, e com decomposição total dos modificadores orgânicos em aproximadamente 420°C. A perda de massa associada ao modificador orgânico é de 30%<sup>108,109</sup>.

A Figura 27 apresenta as curvas termogravimétricas para os vulcanizados à base de NR pura. A Tabela 10 apresenta as respectivas temperaturas de decomposição (inicial e máxima), bem como o resíduo a 600°C.



**Figura 27 - Curvas termogravimétricas dos vulcanizados a base de NR reforçados com MMT ou OMMT**

As temperaturas iniciais e finais de degradação para os vulcanizados de NR reforçados com MMT não apresentaram mudanças significativas quando o teor de argila que foi adicionado na matriz. A partir dos teores residuais das matrizes puras vulcanizadas, calculou-se o teor de carga efetivamente incorporado. Considera-se que o resíduo da NR pura é de 3,55%. Em média, a cada 10phr de MMT adicionada, cerca de 2phr de argila é desperdiçado durante o processamento para esta matriz, valor similar ao observado por outros autores<sup>4</sup>. Isso se deve principalmente ao desenho dos rotores utilizados na câmara de misturas que são mais adequados ao processamento de termoplásticos do que de elastômeros.

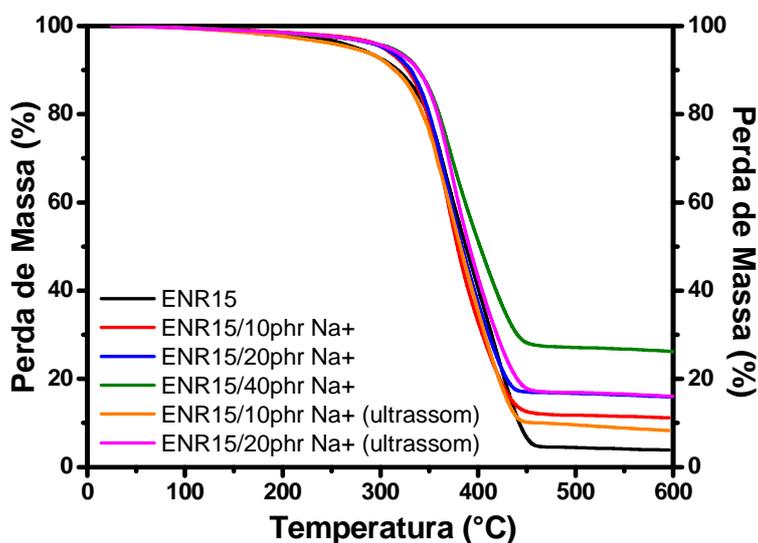
**Tabela 10 - Teor efetivo de carga, perda de massa e temperatura inicial e final de degradação para vulcanizados de NR reforçados com MMT ou OMMT**

Amostra	Td <sub>o</sub> (°C)	Td <sub>max</sub> (°C)	Resíduo (%)	Reforço Efetivo (phr)
NR	331	463	3,55	0
NR/10phr Na <sup>+</sup>	332	461	10,01	8
NR/20phr Na <sup>+</sup>	331	457	15,01	15
NR/40phr Na <sup>+</sup>	328	452	25,41	34
NR/10phr 10A	298	432	8,64	9,5
NR/10phr 20A	302	428	8,44	9

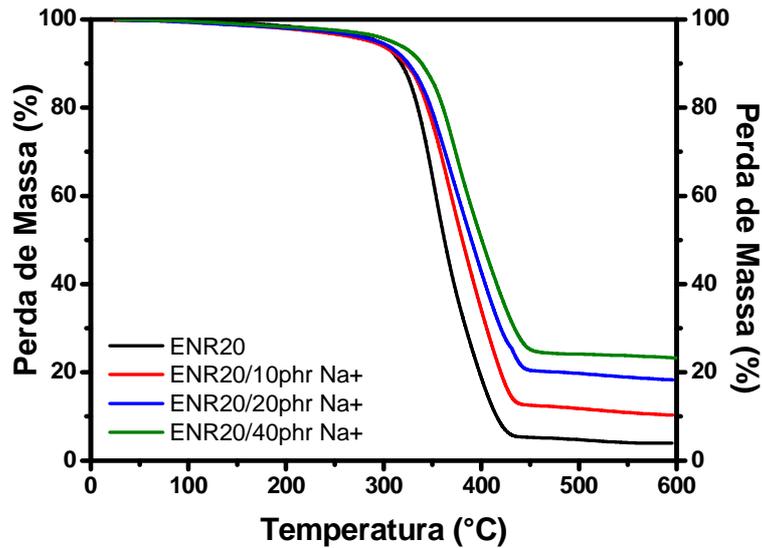
Os vulcanizados reforçados com OMMT apresentaram temperaturas iniciais e finais de degradação mais baixas do que as amostras reforçadas com MMT. Isto se deve à menor estabilidade térmica dos modificadores orgânicos presentes nestas argilas. A degradação dos sais quartenários de amônio inicia em temperaturas maiores para os vulcanizados de NR/OMMT quando comparados a OMMT pura.

As Figuras 28 a 30 apresentam os termogramas dos vulcanizados a base de ENR15, ENR20 e ENR50.

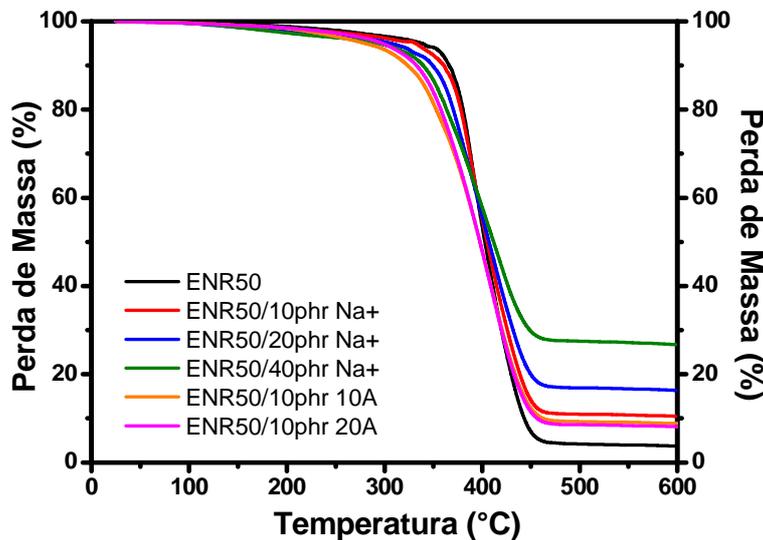
Inicialmente, observa-se um aumento na temperatura de decomposição com a epoxidação o que de fato acontece na ENR50 comercial, mas não na ENR15 e ENR20.



**Figura 28 - Curvas termogravimétricas dos vulcanizados a base de ENR15 reforçados com MMT**



**Figura 29 - Curvas termogravimétricas dos vulcanizados a base de ENR20 reforçados com MMT**



**Figura 30 - Curvas termogravimétricas dos vulcanizados a base de ENR50 reforçados com MMT ou OMMT**

O uso do ultrassom teve comportamentos distintos conforme a quantidade de reforço. Para 10phr de reforço, a temperatura inicial de degradação foi menor do que a amostra não reforçada, assim como o teor efetivo de reforço foi bem abaixo quando comparada a mesma quantidade de reforço não sonificada. A amostra com 20phr de MMT sonificada apresentou os mesmos resultados da amostra de mesmo teor de reforço não sonificada.

Como estes nanocompósitos foram fabricados em emulsão, a diferença na temperatura máxima de decomposição pode estar relacionada ao efeito estabilizante dos componentes re-

siduais da ENR15, que podem estar sendo incorporados durante a coagulação e não completamente removidos durante a purificação<sup>12</sup>.

**Tabela 11 - Teor efetivo de carga, perda de massa e temperatura inicial de degradação para vulcanizados de ENR15, ENR20 e ENR50 reforçados com MMT ou OMMT.**

<b>Amostra</b>	<b>Td<sub>o</sub> (°C)</b>	<b>Td<sub>max</sub> (°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>	<b>Reforço Efetivo (phr)</b>
<b>ENR15</b>	298	460	3,85	0
<b>ENR15/10phr Na<sup>+</sup></b>	316	450	11,2	9
<b>ENR15/20phr Na<sup>+</sup></b>	319	444	15,91	16
<b>ENR15/40phr Na<sup>+</sup></b>	318	456	25,04	33
<b>ENR15/10phr Na<sup>+</sup> ultrassom</b>	288	444	8,3	5,5
<b>ENR15/20phr Na<sup>+</sup> ultrassom</b>	318	453	15,56	16
<b>ENR20</b>	308	432	3,93	0
<b>ENR20/10phr Na<sup>+</sup></b>	309	438	10,9	8
<b>ENR20/20phr Na<sup>+</sup></b>	316	446	18,29	19
<b>ENR20/40phr Na<sup>+</sup></b>	331	454	23,29	30
<b>ENR50</b>	358	467	3,7	0
<b>ENR50/10phr Na<sup>+</sup></b>	345	465	10,44	8
<b>ENR50/20phr Na<sup>+</sup></b>	338	467	16,33	17
<b>ENR50/40phr Na<sup>+</sup></b>	323	465	26,68	35
<b>ENR50/10phr 10A</b>	298	464	8,85	10
<b>ENR50/10phr 20A</b>	300	464	8,13	8

A amostra ENR20/20phr Na<sup>+</sup> foi a que obteve a menor diferença entre o teor de carga calculado e o teor efetivo de carga determinado, o que indica que a perda da carga durante o processamento foi bem menor. Esse teor efetivo de carga maior nesta amostra pode indicar melhores propriedades mecânicas quando comparados a outros compósitos reforçados com 20phr de MMT. A amostra com 40phr de MMT apresentou uma diferença de 10phr entre o teor de argila calculado e o teor determinado.

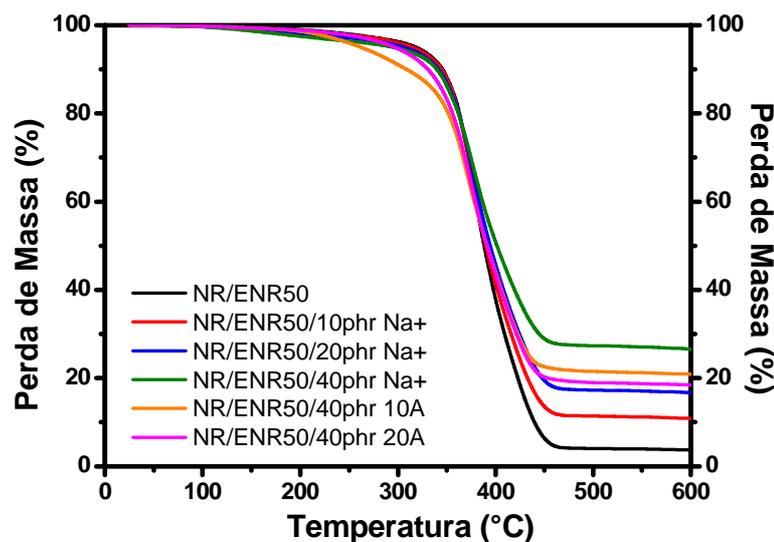
A temperatura de decomposição máxima para os nanocompósitos de ENR20 aumenta conforme a adição de MMT, indicando que o aumento da quantidade de reforço resulta em uma maior estabilidade térmica destes nanocompósitos, em relação à matriz ENR20.

Para os vulcanizados à base de ENR50, o uso de MMT provocou um decréscimo nas temperaturas iniciais de degradação com o teor de MMT adicionado. Essas mudanças podem ser atribuídas à maior facilidade de perda de água coordenada aos íons na interface do nanocompósito devido à maior polaridade da matriz ou à catálise da decomposição da borracha por componentes da argila<sup>33</sup>.

As composições reforçadas com OMMT apresentaram comportamento semelhante aos nanocompósitos NR/OMMT. A presença de OMMT fez com que as temperaturas iniciais de degradação fossem mais baixas do que as amostras reforçadas com MMT. Essa decomposição em temperaturas menores e um menor teor efetivo de carga são alusivos à degradação dos modificadores orgânicos presentes nas argilas.

Em relação à temperatura final de degradação, o tipo e quantidade de argila presentes na matriz ENR50 não apresentaram variações significativas em relação à estabilidade térmica para este tipo de nanocompósito. As composições de ENR50/OMMT apresentaram os maiores valores de temperatura final de decomposição quando comparado as outras matrizes reforçadas com OMMT. Esse aumento na temperatura final de decomposição pode ser reflexo de uma melhor interação entre esta matriz e a argila organicamente modificada.

A Figura 31 apresenta as curvas termogravimétricas para os vulcanizados a base de NR/ENR50.



**Figura 31 - Curvas termogravimétricas dos vulcanizados a base de NR/ENR50 reforçados com MMT ou OMMT**

Conforme a adição de MMT na matriz, a temperatura inicial de decomposição dos vulcanizados diminui, comportamento semelhante ao encontrado aos nanocompósitos a base de ENR50, como mostra a Tabela 12. Em relação ao teor efetivo de carga, ocorreram perdas de carga durante a adição da mesma na câmara de misturas.

**Tabela 12 - Teor efetivo de carga, perda de massa e temperatura inicial de degradação para vulcanizados de NR/ENR50 reforçados com MMT ou OMMT**

<b>Amostra</b>	<b>Td<sub>o</sub> (°C)</b>	<b>Td<sub>max</sub> (°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>	<b>Reforço Efetivo (phr)</b>
<b>NR/ENR50</b>	335	463	3,7	0
<b>NR/ENR50/10phr Na<sup>+</sup></b>	332	463	10,9	9
<b>NR/ENR50/20phr Na<sup>+</sup></b>	327	462	16,7	17
<b>NR/ENR50/40phr Na<sup>+</sup></b>	321	461	26,5	35
<b>NR/ENR50/40phr 10A</b>	265	443	20,88	40
<b>NR/ENR50/40phr 20A</b>	295	451	18,45	34

Todas as composições reforçadas com OMMT apresentaram comportamento semelhante aos nanocompósitos ENR50/OMMT. A presença de OMMT fez com que as temperaturas iniciais de degradação fossem mais baixas do que as amostras reforçadas com MMT e é atribuída a degradação dos radicais orgânicos que modificam a argila, como já comentado anteriormente.

A partir do cálculo do percentual (%) de resíduo calculado pode se observar que independente do método de incorporação da carga, seja ele por emulsão ou via câmara de misturas, sempre haverá perdas de carga durante o processamento.

Generalizando, observa-se que todas as amostras reforçadas com MMT apresentaram praticamente a mesma temperatura inicial de degradação, independente do teor e do processo de incorporação da carga. As maiores temperaturas de decomposição máxima foram encontradas nas composições a partir de matrizes polares. Esse comportamento fica evidente na série de matriz ENR50, na qual todas as composições apresentaram as mesmas temperaturas finais de decomposição, independente do tipo e quantidade de reforço empregado, indicando uma melhor interação da matriz com a carga.

#### 5.4 MORFOLOGIA - RAIOS-X E ESPAÇAMENTO, MEV

As técnicas fundamentais para avaliar a estrutura dos nanocompósitos são as técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e microscopia eletrônica, as quais são ferramentas essenciais para se identificar estruturas intercaladas e/ou esfoliadas dos nanocompósitos. No caso do DRX, essa identificação é feita através do monitoramento da posição (ângulo), forma e intensidade das reflexões basais das camadas do silicato. O DRX é muito utilizado devido a sua facilidade e disponibilidade de uso.

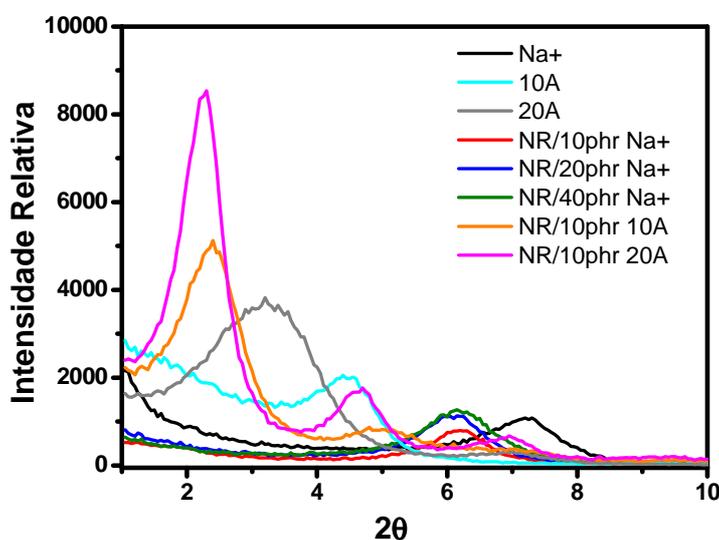
A partir dos valores dos ângulos de difração na DRX, é possível, aplicando a lei de Bragg, conforme descrito no item 3.8.1, calcular o espaçamento entre as lamelas da argila. Tendo em vista que a distância interplanar é inversamente proporcional ao ângulo de difração, deslocamentos do pico de difração para ângulos menores indicam maior espaçamento decorrente da formação de uma estrutura intercalada. O desaparecimento total do pico é indicativo da ausência de estrutura ordenada como consequência de uma esfoliação completa do silicato na matriz e formação de um nanocompósito.

Embora a técnica de DRX possa indicar a presença de estruturas esfoliadas ou intercaladas, ela não pode ser utilizada como única evidência para identificar a estrutura de nanocompósitos. Fatores como a baixa concentração de argila, alargamento do pico e orientação preferencial podem levar a uma interpretação errada dos espectros de DRX<sup>112</sup>. Por isso, a técnica sempre deve ser acompanhada de microscopia, para aferição dos resultados obtidos no DRX<sup>4,66,67,69</sup>.

A Figura 32 apresenta os difratogramas de raios-X para as argilas e as composições elastoméricas vulcanizadas a base de NR onde são registradas as reflexões basais dos planos  $d_{001}$  em função do ângulo  $2\theta$ . A posição dos picos está relacionada com a distância interplanar das argilas, a qual está relacionada com a natureza das espécies interlamelares, enquanto a intensidade dos picos depende principalmente da espessura da amostra, e da orientação das placas da argila<sup>4,31,70</sup>.

Como esperado, as argilas modificadas, Cloisite 10A e 20A, apresentam um ângulo de difração  $2\theta$  menor do que a argila não modificada, Cloisite Na<sup>+</sup>, indicando uma maior distância entre as placas. Esse aumento na distância interlamelar é devido ao tamanho do radical orgânico inserido no lugar dos cátions metálicos da argila não modificada e já amplamente descrita na literatura<sup>113</sup>.

Tanto nas amostras de NR reforçadas com MMT quanto nas reforçadas com OMMT ocorreu um deslocamento dos picos de difração para ângulos menores. As distâncias interplanares da série NR, obtida a partir dos ângulos e da equação de Bragg encontram-se na Tabela 13. Na série com MMT os valores estão muito próximos e o aumento em relação à argila pura é pequeno, da ordem de 0,2 nm enquanto para as argilas OMMT este aumento foi da ordem de 1,72 para OMMT 10A e de 1,08 para a OMMT 20A. Estes resultados já eram esperados, haja visto que uma maior interação carga-matriz resulta em uma melhor distribuição e a formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas. Resultados semelhantes são descritos na literatura<sup>79,81,83,89,102,114</sup>.



**Figura 32 - Difratogramas de raios-X de composições de NR reforçados com MMT ou OMMT**

O fato da intensidade da amostra NR/40phr Na<sup>+</sup> ser da mesma ordem de grandeza da NR/20phr Na<sup>+</sup>, pode ser um indicativo da formação de uma estrutura intercalada mais bem distribuída, resultado de um maior cisalhamento provocado pelo alto teor de carga na câmara de mistura. As forças de cisalhamento devem ter provocado uma melhor delaminação dos silicatos, pois a intensidade do pico de difração está diretamente relacionada com a concentração de partículas por unidade de área.

Para aferição destes resultados, as amostras NR, NR/10phr 10A e NR/20phr Na<sup>+</sup> foram escolhidas para análises de MEV. Um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV foi utilizado para identificação dos elementos presentes na superfície da amostra<sup>114</sup>.

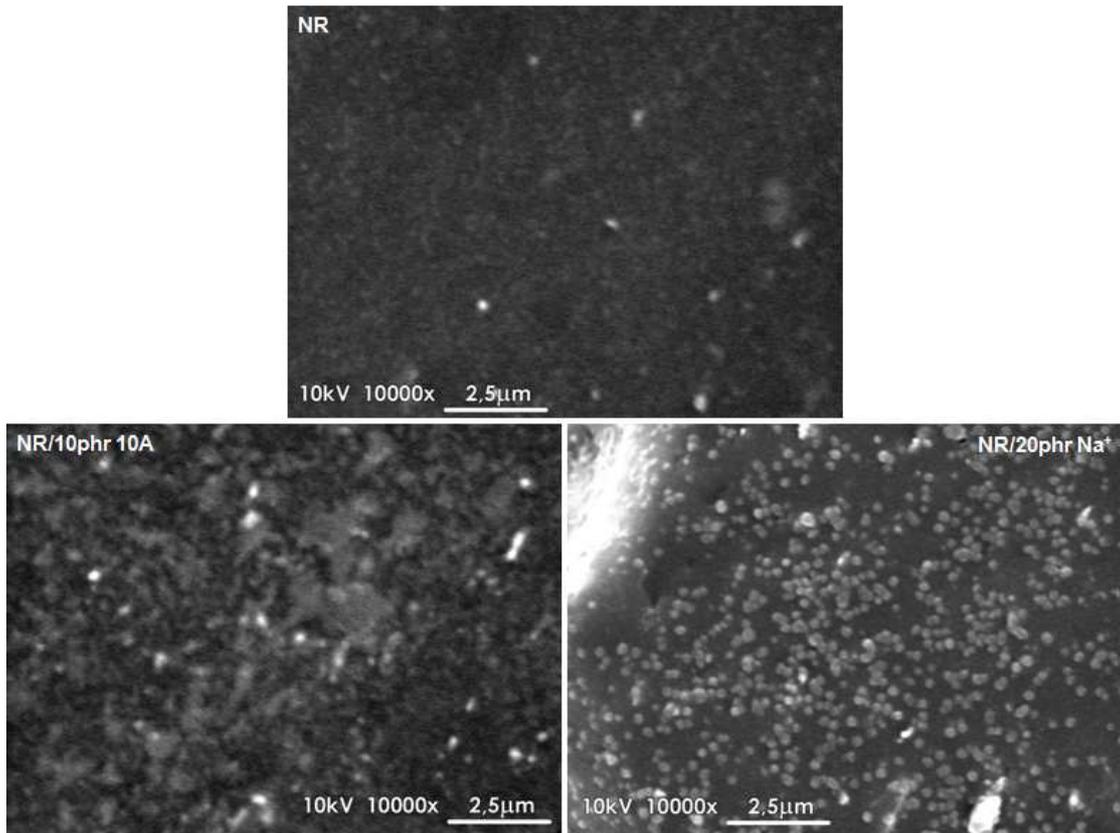
**Tabela 13 - Distância interlamelar dos nanocompósitos de NR reforçados com MMT ou OMMT.**

<b>Amostra</b>	<b>Ângulo de Difração 2θ (°)</b>	<b>Distância entre as placas (nm)</b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	7,2	1,23
<b>10A</b>	4,5	1,96
<b>20A</b>	3,2	2,76
<b>NR/10phr Na<sup>+</sup></b>	6,2	1,42
<b>NR/20phr Na<sup>+</sup></b>	6,15	1,44
<b>NR/40phr Na<sup>+</sup></b>	6,15	1,44
<b>NR/10phr 10A</b>	2,4	3,68
<b>NR/10phr 20A</b>	2,3	3,84

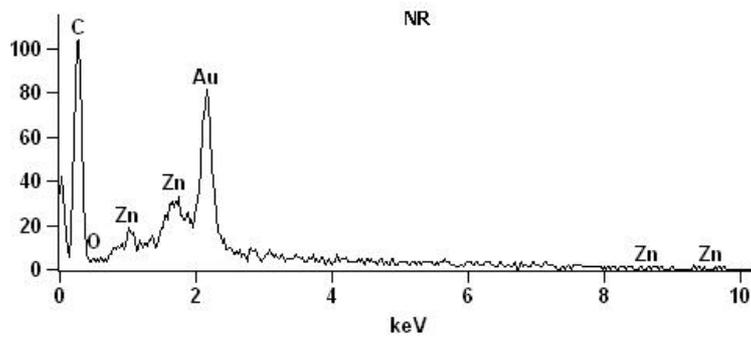
A Figura 33 apresenta as micrografias em MEV dos vulcanizados NR, NR/10phr 10A e NR/20phr Na<sup>+</sup>. Na amostra de NR assim como na amostra NR/10phr 10A constata-se, nitidamente, a presença de alguns domínios esféricos de ZnO bem claros e bem distribuídos.

Na amostra NR/10phr 10A constata-se, também, a presença de uma terceira fase, constituída de domínios claros, atribuídos a carga, argila, incorporada à matriz. Deve-se lembrar de que para a vulcanização das amostras é necessário o uso de óxido de zinco, um material sólido, altamente polar e com pouca afinidade com a borracha, e com isso, a presença de óxido de zinco seria bem provável.

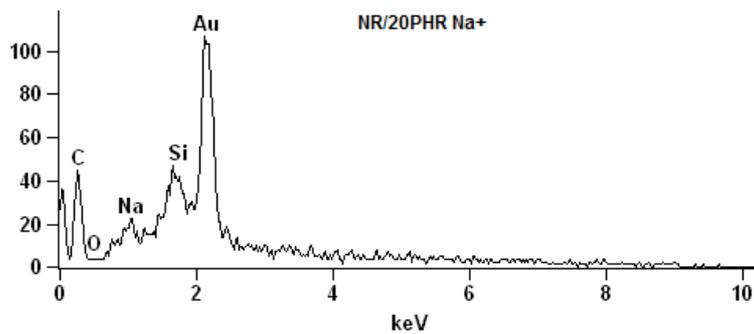
Espectros de EDS realizados nos domínios esféricos confirmam a presença do Zn (Figura 34), enquanto nos demais domínios, mais alongados, constata-se alto teor de silício, confirmando serem decorrentes da presença da argila (Figura 35). Qualitativamente, a composição NR/10phr 10A apresenta uma distribuição mais homogênea da carga na matriz, aparentemente com domínios menores e mais difusos enquanto a amostra NR/20phr Na<sup>+</sup> apresenta, igualmente, uma maior densidade de domínios dispersos, bem distribuídos, o que é coerente, pois o teor de carga é o dobro da amostra de 10phr.



**Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura dos vulcanizados NR, NR/10phr 10A e NR/20phr Na<sup>+</sup>.**



**Figura 34 - Espectro de EDS para NR**



**Figura 35 - Espectro de EDS para amostra NR/20phr Na<sup>+</sup>**

Os resultados de DRX e MEV das composições à base de NR nos levam a concluir que, pelo menos, uma parte dos segmentos de cadeias da NR devem estar intercalados entre as placas da argila, resultando em um aumento da distância interlamelar. O aumento na intensidade nos picos de raios-X para as amostras reforçadas com OMMT pode ser explicado por uma melhor interação entre a nanocarga e a matriz<sup>92</sup>.

### Influência da Epoxidação da matriz de NR

As Figuras 36 a 38 apresentam, respectivamente, os difratogramas de raios-X para os nanocompósitos vulcanizados de ENR15, ENR20 e ENR50 reforçados com MMT ou OMMT, conforme indicado. Comparando-se os difratogramas das argilas puras com os dos vulcanizados, observa-se que em todos os vulcanizados tem-se a presença de um de pico de difração correspondente à argila incorporada e que este se deslocou para ângulos menores, independente do processo de incorporação da argila. Também, aqui, o deslocamento não é muito grande.

As distâncias interplanares calculadas a partir da posição dos picos encontram-se na Tabela 14. Para o caso da MMT os valores são, na média, 0,2 nm maiores do que a argila pura e portanto da mesma ordem de grandeza da NR. As amostras ENR15/10phr Na<sup>+</sup> e ENR15/40phr Na<sup>+</sup> apresentaram um segundo pico de difração em ângulo 2 $\theta$  igual a 2. Este pico não é referente ao plano  $d_{001}$ , mas devem ser de vestígios de ácido esteárico não consumido durante o processamento<sup>4</sup>.

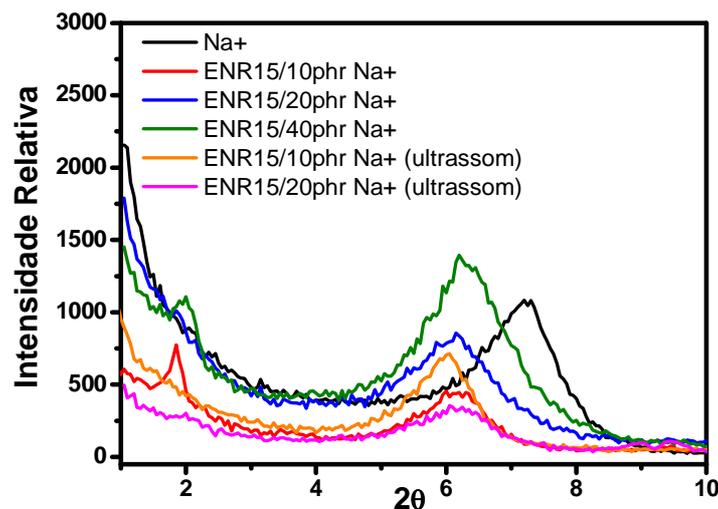


Figura 36 - Difratogramas de raios-X de composições de ENR15 reforçados com MMT

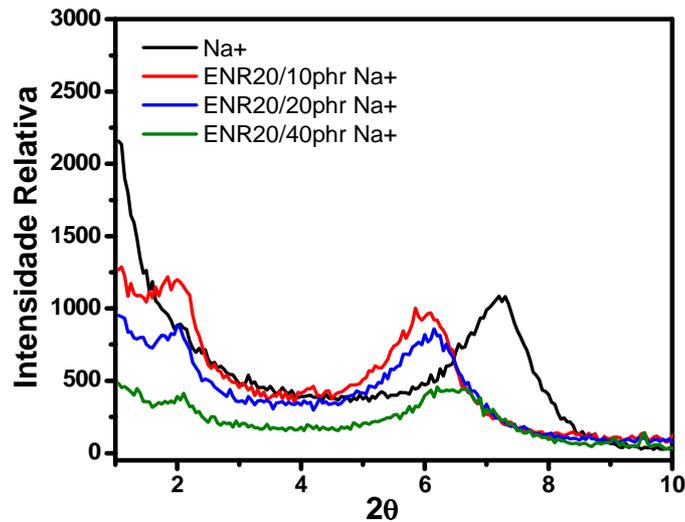


Figura 37 - Difratoformas de raios-X de composições de ENR20 reforçados com MMT

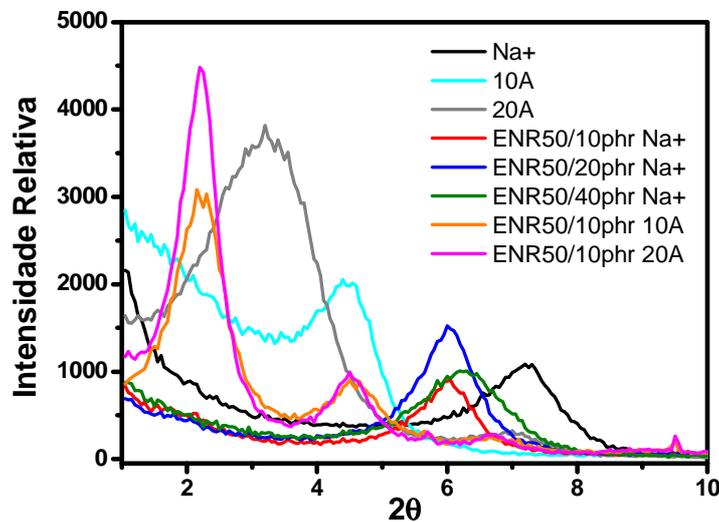


Figura 38 - Difratoformas de raios-X de composições de ENR50 reforçados com MMT ou OMMT

As amostras de ENR50 reforçadas com OMMT nota-se a presença de estruturas intercaladas e tactóides, visto que o pico de difração referente a OMMT pura continua presente para as amostras reforçadas com OMMT. Com relação ao pico de difração do plano  $d_{001}$  para as amostras não sonificadas, a intensidade está coerente com a concentração de argila presente na amostra, ou seja, maior concentração de argila, maior intensidade do pico.

As amostras sonificadas tiveram dois comportamentos distintos: para 10phr de reforço, apresentou um aumento na intensidade do pico de difração, fato este que é indicativo de uma melhor distribuição da carga na matriz, associada com a presença de alguns aglomerados, os quais podem ser verificados por microscopia. Já a amostra sonificada de 20phr apresentou uma intensidade menor do que as demais amostras, sendo indicativo de que a aplicação de

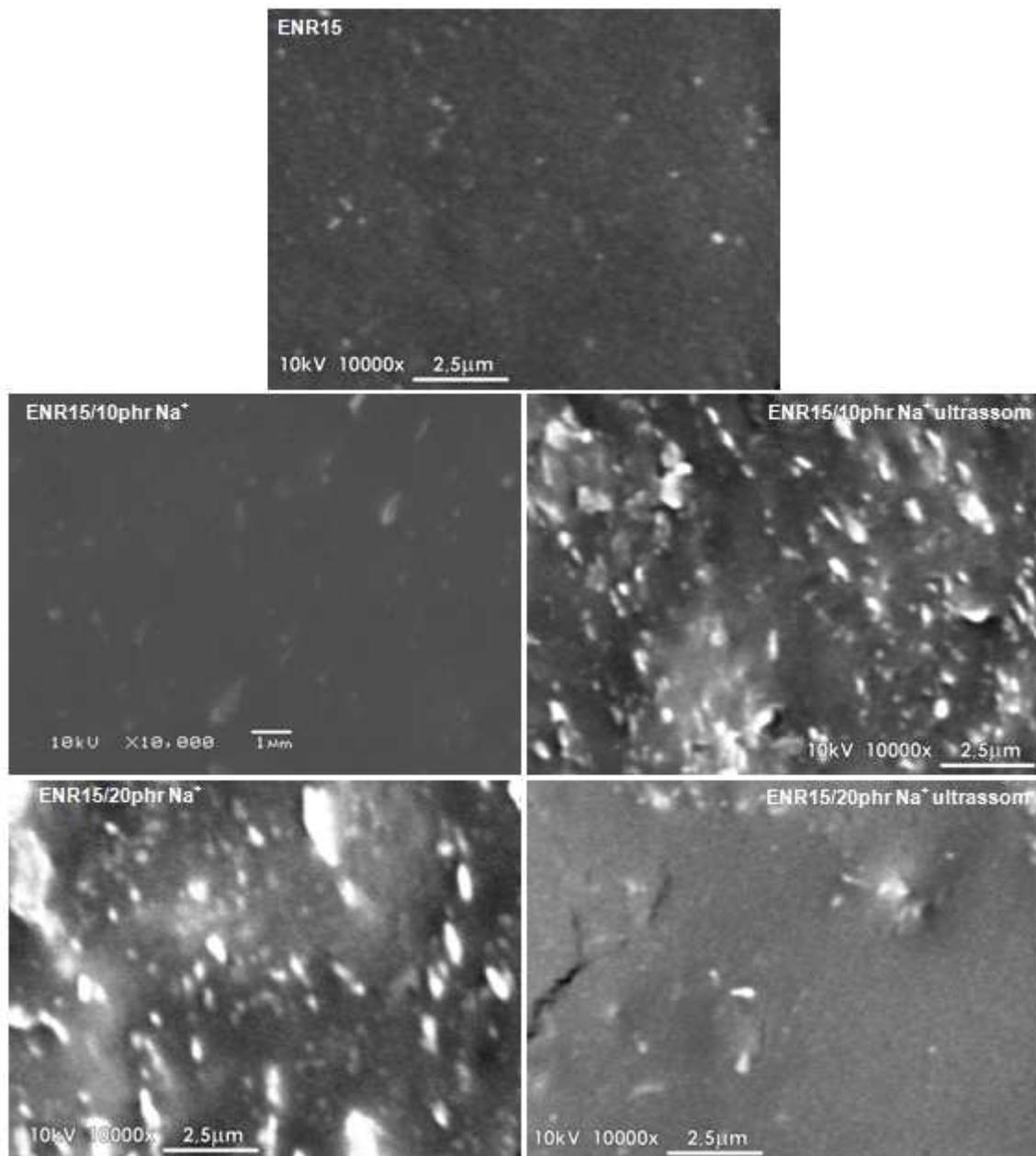
ondas ultrassônicas pode ter contribuído na delaminação dos silicatos, mesmo que a distância interplanar tenha permanecido praticamente inalterada.

**Tabela 14 - Distância interlamelar dos nanocompósitos de ENR15 reforçados com MMT**

<b>Amostra</b>	<b>Ângulo de Difração <math>2\theta</math> (°)</b>	<b>Distância entre as placas (nm)</b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	7,2	1,23
<b>10A</b>	4,5	1,96
<b>20A</b>	3,2	2,76
<b>ENR15/10 phr Na<sup>+</sup></b>	6	1,47
<b>ENR15/20 phr Na<sup>+</sup></b>	6,15	1,44
<b>ENR15/40phr Na<sup>+</sup></b>	6,2	1,42
<b>ENR15/10phr Na<sup>+</sup> ultrassom</b>	6,05	1,46
<b>ENR15/20phr Na<sup>+</sup> ultrassom</b>	6,15	1,44
<b>ENR20/10phr Na<sup>+</sup></b>	6,1	1,45
<b>ENR20/20phr Na<sup>+</sup></b>	6,15	1,44
<b>ENR20/40phr Na<sup>+</sup></b>	6,2	1,42
<b>ENR50/10phr Na<sup>+</sup></b>	6,05	1,46
<b>ENR50/20phr Na<sup>+</sup></b>	6	1,47
<b>ENR50/40phr Na<sup>+</sup></b>	6,3	1,40
<b>ENR50/10phr 10A</b>	2,15	4,11
<b>ENR50/10phr 20A</b>	2,2	4,01

Para verificação da distribuição das cargas na matriz, amostras de ENR15, ENR20 e ENR50 foram submetidas a análises de MEV utilizando-se a mesma magnitude de ampliação.

A Figura 39 exibe as imagens de MEV para vulcanizados de ENR15, ENR15/10phr Na<sup>+</sup>, ENR15/10phr Na<sup>+</sup> ultrassom, ENR15/20phr Na<sup>+</sup> e ENR15/20phr Na<sup>+</sup> ultrassom.



**Figura 39 - Microscopia eletrônica de varredura dos vulcanizados ENR15, ENR15/10phr Na<sup>+</sup>, ENR15/10phr Na<sup>+</sup> ultrassom, ENR15/20phr Na<sup>+</sup> e ENR15/20phr Na<sup>+</sup> ultrassom.**

Novamente observa-se a presença de alguns aglomerados, bem dispersos na matriz, referentes ao óxido de zinco utilizado na formulação. Em todos os vulcanizados observamos domínios relativamente grandes uma segunda fase dispersa, na matriz, correspondente a argila. À medida que aumentamos o teor de carga, aumento o teor da fase dispersa. Em algumas imagens tem-se um melhor contraste e constata-se a presença de pequenos e grandes aglomerados bem distribuídos.

A princípio observa-se que a amostra ENR15/10phr Na<sup>+</sup> ultrassom apresenta um maior número de domínios dispersos do que a amostra ENR15/10phr Na<sup>+</sup> não sonificada. A amostra ENR15/20phr Na<sup>+</sup> ultrassom apresenta maior heterogeneidade na dimensão dos seus domínios, e qualitativamente os domínios na ENR15/20phr Na<sup>+</sup> são mais nítidos, o que poderia também ser uma indicação de uma maior delaminação, corroborando desta forma os resultados de DRX.

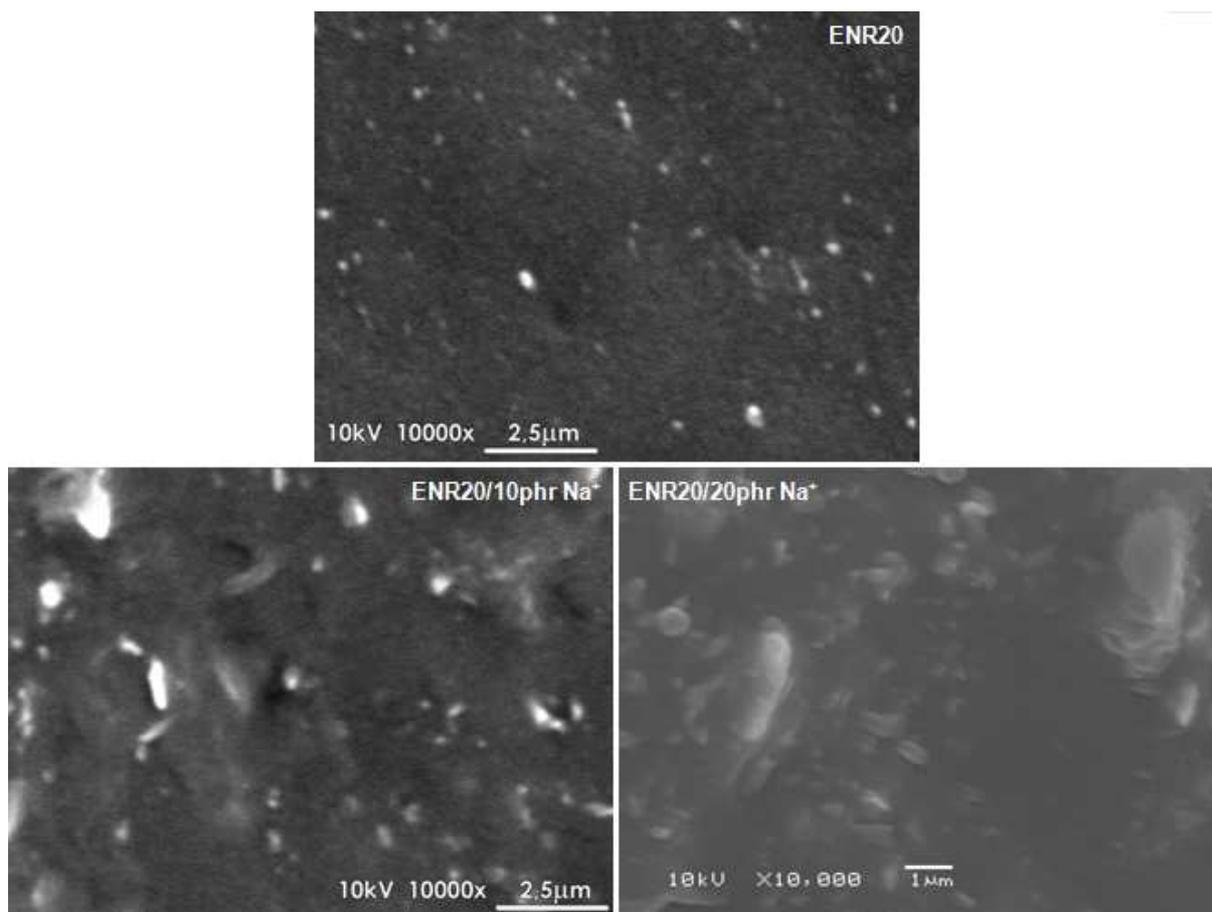
Qualitativamente as amostras sonificadas apresentaram uma excelente distribuição da carga resultado que corrobora as análises de raios-X para estas composições. Essa imagem associada com o resultado de DRX para esta amostra indica que o efeito do ultrassom gerou uma maior delaminação dos tactóides, apresentando uma estrutura intercalada<sup>59</sup>. A presença destes aglomerados pode ser indicativo de uma reaglomeração dos tactóides durante o processo de vulcanização<sup>50</sup>. Para 20phr de reforço, o uso do ultrassom resultou em uma melhor dispersão da nanocarga na matriz, indicando a formação de uma estrutura intercalada ou parcialmente esfoliada<sup>59</sup>.

A Figura 40 apresenta as micrografias para as amostras vulcanizadas de ENR20, ENR20/10phr Na<sup>+</sup> e ENR20/20phr Na<sup>+</sup>.

Observa-se, nitidamente, a presença de aglomerados de óxido de zinco na amostra de ENR20 sem carga. A amostra com 10phr de reforço apresenta uma distribuição relativamente homogênea da argila na matriz e a presença de aglomerados. A presença destes aglomerados corrobora o resultado de DRX, onde o pico de difração para esta amostra foi maior do que para outros teores de carga.

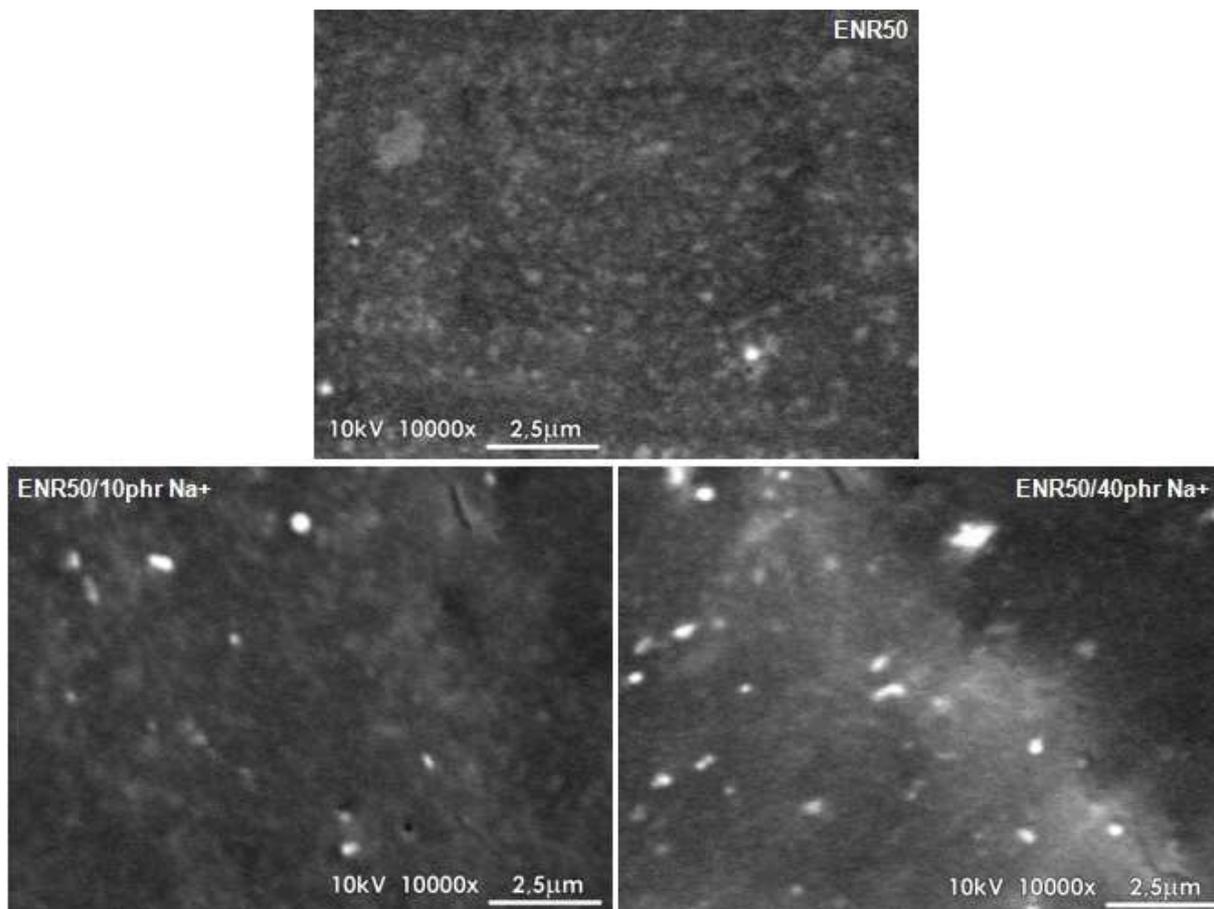
A amostra com 20phr apresenta um menor número de aglomerados, porém a distribuição das cargas na matriz não foi tão eficiente quanto à amostra de 10phr. Essa diferença na distribuição pode ser atribuída às diferenças de quantidades de reforço empregadas em estas duas composições.

Com base nos resultados apresentados, tem-se um indicativo de que uma fração de segmentos de cadeia de ENR20 interpenetraram entre as placas da argila, aumentando a distância interlamelar, sendo indicativos de uma estrutura intercalada para diferentes teores de reforço.



**Figura 40 - Microscopia eletrônica de varredura para vulcanizados de ENR20, ENR20/10phr Na<sup>+</sup> e ENR20/20phr Na<sup>+</sup>**

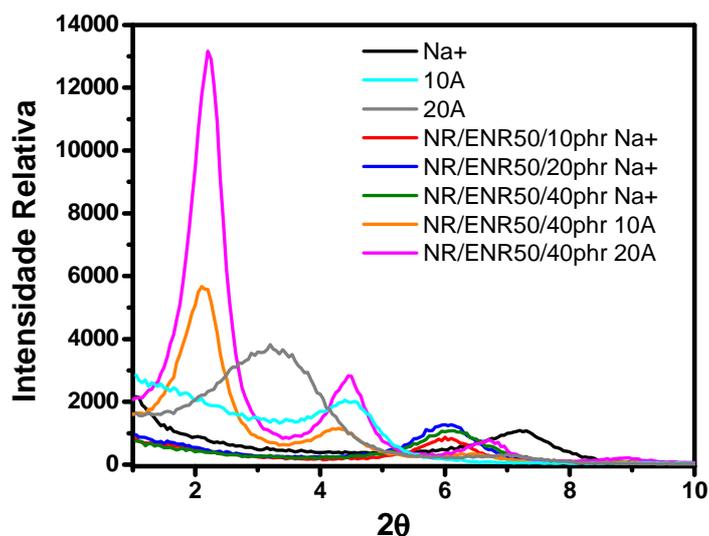
A Figura 41 exibe as microscopias para as amostras vulcanizadas ENR50, ENR50/10phr Na<sup>+</sup> e ENR50/40phr Na<sup>+</sup>. As imagens mostram a presença do ZnO e a presença da argila homogeneamente distribuída na matriz é proporcional ao teor de carga introduzido. A alta viscosidade da matriz, aparentemente, contribui para um incremento nas forças de cisalhamento as quais provocam uma distribuição homogênea da carga, na câmara de mistura<sup>74</sup>.



**Figura 41 - Microscopia eletrônica de varredura para vulcanizados ENR50, ENR50/10phr Na<sup>+</sup> e ENR50/40phr Na<sup>+</sup>**

Paralelamente, testou-se também o comportamento da argila em blendas de NR/ENR50. Para tanto, preparam-se misturas de NR/ENR50 na proporção 60/40 e adicionando-se 10, 20 e 40phr de argila. A Figura 42 apresenta os difratogramas de raios-X destes vulcanizados reforçados, com MMT e OMMT.

Como nas demais amostras discutidas até o presente momento, também, aqui se observa o deslocamento do pico de absorção da argila no composto se comparado à argila pura. No caso das composições reforçadas com MMT todas deslocaram para um mesmo valor, observando-se apenas diferenças na intensidade, mais pronunciada para a amostra com 10phr. As amostras com 20 e 40 phr de MMT não se diferenciaram, significativamente.



**Figura 42 - Difratoogramas de raios-X de composições de NR/ENR50 reforçados com MMT ou OMMT**

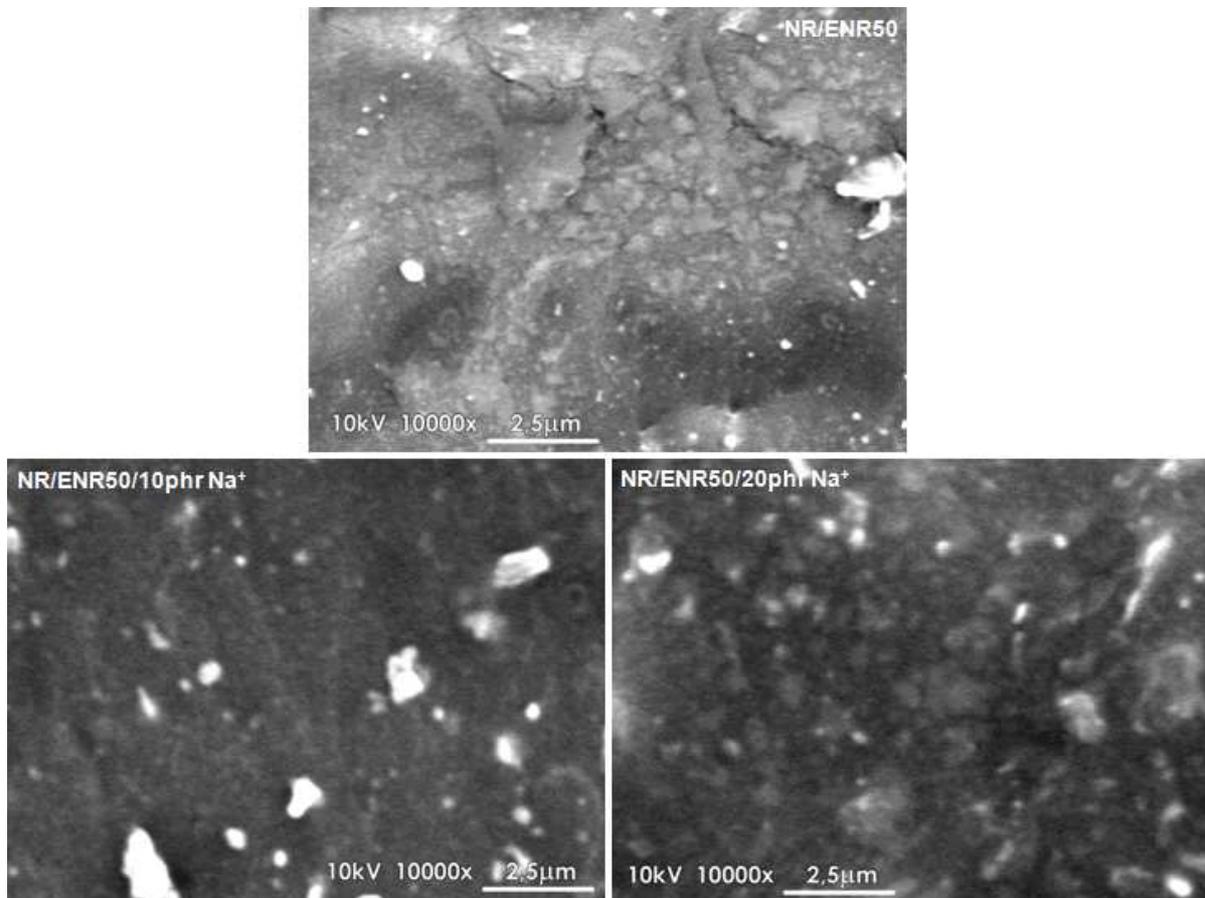
Nas composições reforçadas com OMMT foi observado o mesmo deslocamento já relatado nas demais amostras de ENR, no entanto, deve ser salientado que a intensidade do pico é muito maior, visto que ela está relacionada com o teor de carga presente. A distância interlamelar média calculada (Tabela 15) é igual às amostras já discutidas anteriormente.

**Tabela 15 - Distância interlamelar dos nanocompósitos de NR/ENR50 reforçados com MMT ou OMMT**

Amostra	Ângulo de Difração $2\theta$ ( $^{\circ}$ )	Distância entre as placas (nm)
Na <sup>+</sup>	7,2	1,23
10A	4,5	1,96
20A	3,2	2,76
NR/ENR50/10phr Na <sup>+</sup>	6	1,47
NR/ENR50/20phr Na <sup>+</sup>	6,1	1,45
NR/ENR50/40phr Na <sup>+</sup>	6,1	1,45
NR/ENR50/40phr 10A	2,15	4,11
NR/ENR50/40phr 20A	2,2	4,01

A Figura 43 apresenta as imagens de MEV para os vulcanizados NR/ENR50, NR/ENR50/10phr Na<sup>+</sup> e NR/ENR50/20phr Na<sup>+</sup>. A microscopia mostra alguns aglomerados de

óxido de zinco, identificados por EDS. Para esta matriz, o tamanho e a concentração dos aglomerados de ZnO foi a menor encontrada neste estudo.



**Figura 43 - Microscopia eletrônica de varredura para os vulcanizados NR/ENR50, NR/ENR50/10phr Na<sup>+</sup> e NR/ENR50/20phr Na<sup>+</sup>**

Além da presença do ZnO, detectam-se aglomerados de diferentes tamanhos de argila. Devido à falta de sensibilidade da técnica, não foi possível distinguir as diferentes fases da borracha.

Nas considerações finais referentes à morfologia pode-se dizer que pelos resultados de DRX que o deslocamento do pico de difração para valores menores é um indicativo de que uma parte, mesmo que uma pequena fração da argila encontra-se na NR como intercalada. Algumas amostras apresentam estruturas intercaladas e tactóides, detectados por pico no mesmo ângulo de difração da argila pura (OMMT 10A). A dispersão da carga não é influenciada pelo tipo de matriz utilizada. A variação no grau de epoxidação, o uso do ultrassom não resultaram na modificação da estrutura. A alta massa molar e, conseqüentemente, a alta visco-

sidade das cadeias poliméricas deve dificultar o processo de intercalação. Paralelamente a isto, o aquecimento durante a vulcanização pode aumentar a reaglomeração da argila<sup>113</sup>.

A partir das análises de DRX e MEV das composições à base de NR/ENR50, pode-se afirmar que segmentos de cadeia de NR e ENR50 estão interpenetrados entre as placas da argila, aumentando a distância interlamelar. O aumento na intensidade nos picos de raios-x para as amostras reforçadas com OMMT pode ser explicado por uma melhor interação entre a nanocarga com a parte ENR50 da mistura NR/ENR50, gerando uma região de interface com uma alta concentração de argila<sup>92</sup>. Estes fatores indicam a formação de uma estrutura intercalada para esta matriz.

Com base nos resultados apresentados nesta seção, pode-se afirmar que a presença MMT ou OMMT em matrizes elastoméricas desloca o pico de difração referente ao plano  $d_{001}$  para ângulos menores. Esse deslocamento, associado a picos de difração mais intensos, são fortes indicativos de que os nanocompósitos fabricados neste trabalho apresentam uma estrutura intercalada. As imagens de MEV e os resultados de DRX não puderam comprovar qual método de incorporação resulta em melhor dispersão da carga na matriz. As amostras reforçadas com OMMT apresentaram ângulos de difração menores, indicando que os modificadores orgânicos presentes nessa argila tem uma maior interação com a matriz polimérica, criando uma região de interface com alta concentração de argila<sup>92</sup>, o qual facilita a difusão das cadeias da borracha entre as camadas da argila<sup>4</sup>.

## 5.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

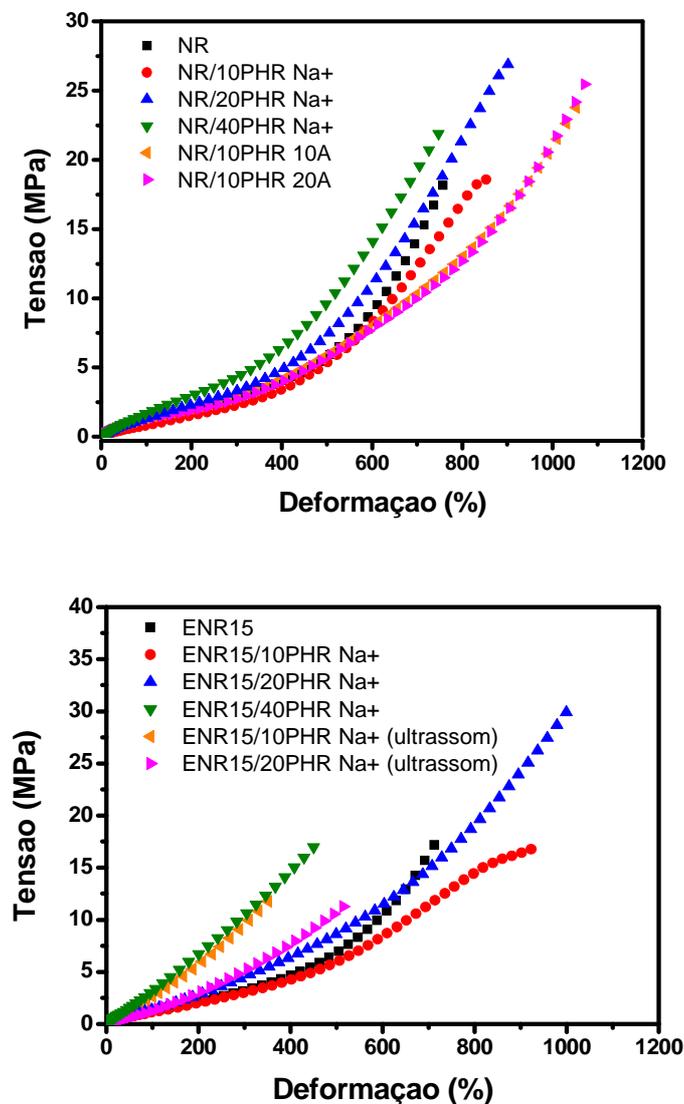
Como já discutido anteriormente, a avaliação das propriedades mecânicas de um material é importante porque as mesmas estão relacionadas com a resistência mecânica do material, que por sua vez, vai determinar a sua aplicabilidade final. Neste trabalho, todas as composições processadas foram avaliadas quanto à sua resistência à tração uma vez que esta propriedade, principalmente no caso dos elastômeros com carga, depende do grau de reticulação da matriz, do teor de carga e da interação carga-matriz.

Para efeito de discussão, serão apresentadas as medianas das curvas de tensão x deformação e a partir das mesmas os módulos a 100, 300 e 500% de deformação correspondendo, respectivamente, à tensão de 100, 300 e 500% deformação, a tensão e deformação na ruptura e o módulo de Young calculado a partir da região linear inicial das curvas tensão-deformação. O módulo de Young está diretamente relacionado com a densidade de reticulação, ou seja, o número de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume.

### 5.5.1 Resistência à tração

A Figura 44 apresenta as medianas das curvas tensão x deformação para os nanocompósitos à base de NR, ENR15, ENR20, ENR50 e da blenda NR/ENR50 na composição 60/40.

Analisando-se o perfil das curvas, observa-se que as séries de NR, ENR50 e NR/ENR50 nas quais a carga foi incorporada em câmara de mistura apresentam curvas típicas de borracha natural. Na região inicial a tensão é diretamente proporcional à deformação, segue-se uma região onde se tem grandes deformações com pequeno incremento na tensão e, a partir de aproximadamente 400% de deformação, a depender da amostra, um aumento acentuado (não linear) da tensão com a deformação.



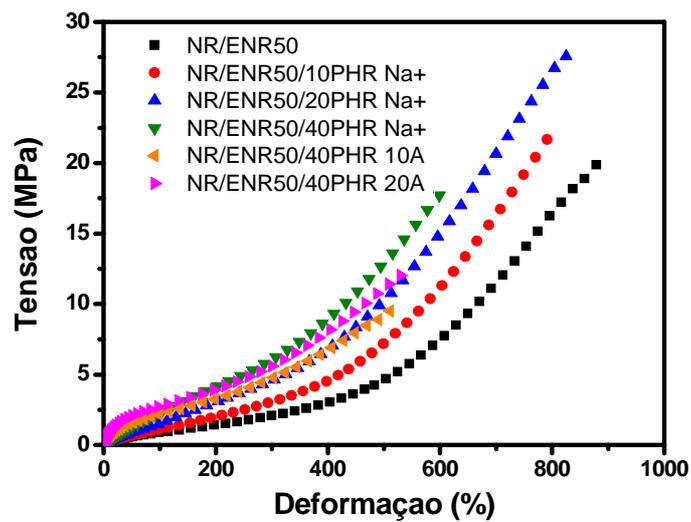
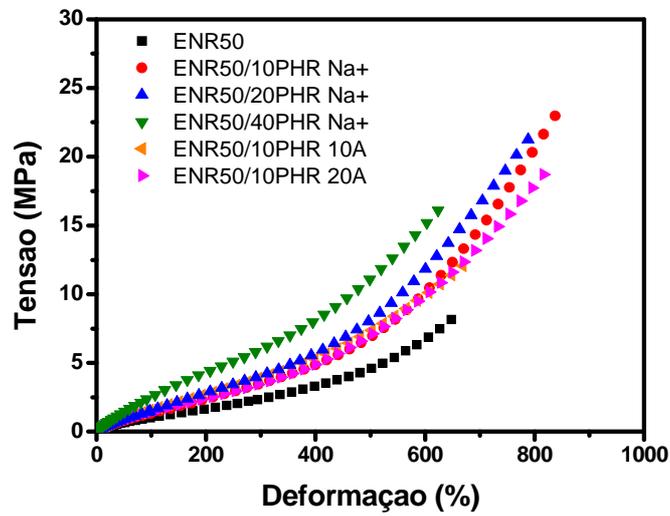
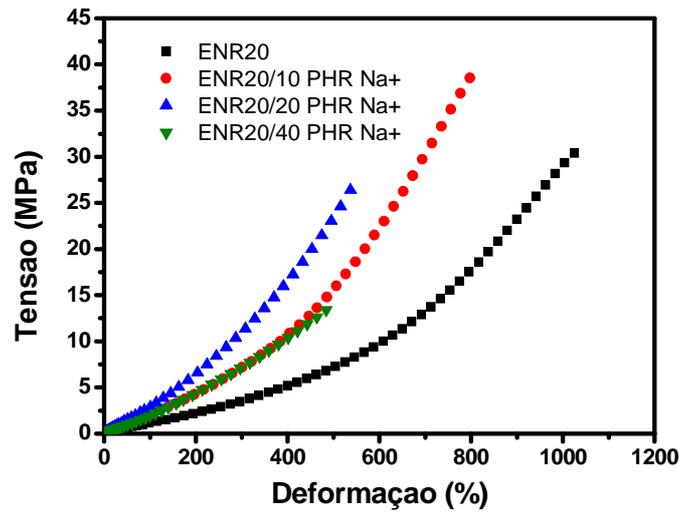


Figura 44 - Curvas Tensão x Deformação para as composições a base de NR, ENR15, ENR20, ENR50 e NR/ENR50.

O aumento acentuado da tensão é resultado da cristalização induzida típica da borracha natural<sup>4,81,89</sup>. As séries ENR15 e ENR20, nas quais a carga foi incorporada no reator, apresentam um perfil diferenciado onde já a pequenas deformações tem-se um incremento mais acentuado da tensão. Paralelamente, as composições com maior teor de carga, ou nas quais a argila foi tratada com ultrassom apresentaram deformações na ruptura bem inferiores as demais composições. Este é um indicativo de uma maior rigidez da amostra.

Em todas as amostras pode-se observar o efeito da adição da carga, ou seja, as amostras contendo carga apresentaram uma resistência à deformação maior do que as amostras sem carga, com exceção da ENR15/10phr Na<sup>+</sup>.

Na série NR todas as composições apresentam valores de tensão muito próximos não se observando um grande efeito da presença da carga. Isto pode ser consequência da baixa interação da carga polar com a matriz apolar, observando-se mais o efeito hidrodinâmico da presença da carga do que propriamente o seu efeito de reforço.

Na série NR e na série ENR15 a amostra sem carga apresentou valores de tensão um pouco superiores à amostra contendo 10phr de carga, o que a princípio não era esperado. No entanto, este comportamento poder ser consequência de uma menor densidade de reticulação que as amostras com carga provavelmente, apresentam. Estudos de Lorenz<sup>50</sup> relatam que tanto a argila, como os grupamentos epóxidos podem consumir ou adsorver parte do agente de reticulação, gerando menos pontos de reticulação por unidade de volume. Como a tensão, principalmente, a pequenas deformações, ou seja, na região linear da curva é proporcional à densidade de reticulação, isto explicaria este fenômeno.

Como já discutido anteriormente (item 4.4.8), a densidade de reticulação pode ser avaliada por medidas de inchamento em um solvente com afinidade com a matriz. Uma menor densidade de reticulação resulta em um maior grau de inchamento. Analisando-se o grau de inchamento normal e o grau de inchamento reduzido, ou seja, o grau de inchamento reduzido a um mesmo teor de borracha (Figura 50 e Figura 51), observa-se, nitidamente, estas diferenças. O grau de inchamento da amostra NR assim como o da amostra ENR15 é menor do que a da composição correspondente com 10phr de reforço, o que corresponde a uma maior densidade de reticulação e, conseqüentemente valores maiores de tensão. Quanto ao grau de inchamento, cabe ainda ressaltar o alto grau de inchamento reduzido das amostras ENR50/40phr 10A (4,83) e ENR50/40phr 20A (4,79), corroborando com os baixos valores de tensão e deformação na ruptura apresentados. A tabela com todos os valores do grau de inchamento encontra-se na seção 5.6, a ser discutida posteriormente.

Ainda cabe destacar os altos valores de deformação alcançados por praticamente todas as composições. Em alguns casos, para deformações acima de 1000%, os corpos de prova não chegaram a romper por limitação das condições de medida. A deformação absoluta atingiu o fundo de escala da máquina de ensaios.

Para a matriz ENR15, as composições ENR15/10phr Na<sup>+</sup> ultrassom e a ENR15/20phr Na<sup>+</sup> ultrassom, atingiram altos valores de tensão já para valores relativamente baixos de deformação rompendo a aproximadamente 500% de deformação. Este comportamento está relacionado ao efeito da epoxidação, onde as borrachas epoxidadas apresentam uma maior rigidez e maiores valores para a Tg e ao efeito de uma melhor distribuição da carga na matriz.

Analisando-se a morfologia destas amostras, apresentada na Figura 39, constatou-se uma distribuição bastante homogênea da carga na matriz, sendo este fator determinante para um bom grau de reforço. De uma maneira geral os valores mais elevados de tensão foram alcançados para as matrizes ENR15 e ENR20 onde a argila foi incorporada em emulsão e aplicou-se o ultrassom na emulsão da argila em água.

Os valores absolutos dos módulos bem como os valores de tensão e deformação na ruptura de todas as amostras encontram-se na Tabela 16.

**Tabela 16 - Valores absolutos dos módulos e demais propriedades mecânicas das composições a base de NR, ENR15, ENR20, ENR50 e NR/ENR50.**

<b>Amostra</b>	<b>Módulo a 100% (MPa)</b>	<b>Módulo a 300% (MPa)</b>	<b>Módulo a 500% (MPa)</b>	<b>Tensão Ruptura (MPa)</b>	<b>Def. Máxima (%)</b>	<b>Mód. Young (MPa)</b>
<b>NR</b>	1,19 ± 0,10	2,98 ± 0,20	6,24 ± 0,60	17,50 ± 3,60	760 ± 25	1,99 ± 0,10
<b>NR/10phr Na<sup>+</sup></b>	0,92 ± 0,10	2,35 ± 0,10	5,29 ± 0,07	18,28 ± 2,06	839 ± 24	1,23 ± 0,04
<b>NR/20phr Na<sup>+</sup></b>	1,32 ± 0,02	3,35 ± 0,01	7,62 ± 0,25	23,91 ± 3,50	855 ± 82	2,15 ± 0,06
<b>NR/40phr Na<sup>+</sup></b>	1,66 ± 0,06	4,28 ± 0,10	9,62 ± 0,13	20,58 ± 1,27	735 ± 28	2,63 ± 0,10
<b>NR/10phr 10A</b>	1,42 ± 0,08	2,97 ± 0,07	5,94 ± 0,04	22,97 ± 1,35	1045 ± 32	2,23 ± 0,08
<b>NR/10phr 20A</b>	1,33 ±	2,76 ±	5,66 ±	26,06 ±	1105 ±	2,12 ±

	0,07	0,03	0,10	0,69	17	0,12
<b>ENR15</b>	1,08 ± 0,10	2,89 ± 0,30	5,60 ± 0,90	8,51 ± 2,70	641 ± 117	1,79 ± 0,10
<b>ENR15/10phr Na<sup>+</sup></b>	1,45 ± 0,80	3,90 ± 2,20	6,65 ± 2,20	12,36 ± 3,20	745 ± 142	1,44 ± 0,08
<b>ENR15/20phr Na<sup>+</sup></b>	1,34 ± 0,03	4,43 ± 0,10	8,57 ± 0,10	28,53 ± 1,90	980 ± 36	1,88 ± 0,06
<b>ENR15/40phr Na<sup>+</sup></b>	3,19 ± 0,23	10,63 ± 0,65	*	15,08 ± 2,76	402 ± 51	3,54 ± 0,11
<b>ENR15/10phr Na<sup>+</sup> ultrassom</b>	2,45 ± 0,17	8,72 ± 0,79	17,98	13,63 ± 5,33	404 ± 107	3,18 ± 0,08
<b>ENR15/20phr Na<sup>+</sup> ultrassom</b>	1,25 ± 0,08	5,08 ± 0,15	10,75 ± 0,02	10,06 ± 1,08	521 ± 25	1,51 ± 0,05
<b>ENR20</b>	1,20 ± 0,10	3,89 ± 0,20	7,65 ± 0,30	23,15 ± 6,60	893 ± 125	1,56 ± 0,05
<b>ENR20/10phr Na<sup>+</sup></b>	2,16 ± 0,40	7,68 ± 1,90	14,85 ± 0,90	30,80 ± 6,30	794 ± 29	2,95 ± 0,14
<b>ENR20/20phr Na<sup>+</sup></b>	3,19 ± 0,30	12,06 ± 0,70	23,33 ± 0,10	21,95 ± 5,70	461 ± 99	3,54 ± 0,15
<b>ENR20/40phr Na<sup>+</sup></b>	1,83 ± 0,23	6,94 ± 0,67	*	12,63 ± 1,21	474 ± 13	2,18 ± 0,11
<b>ENR50</b>	0,96 ± 0,05	2,36 ± 0,12	4,69 ± 0,35	12,00 ± 7,55	731 ± 203	1,65 ± 0,02
<b>ENR50/10phr Na<sup>+</sup></b>	1,38 ± 0,04	3,64 ± 0,12	7,28 ± 0,34	17,60 ± 5,20	738 ± 94	1,99 ± 0,01
<b>ENR50/20phr Na<sup>+</sup></b>	1,53 ± 0,08	4,03 ± 0,13	7,91 ± 0,26	20,06 ± 2,49	781 ± 30	2,38 ± 0,04
<b>ENR50/40phr Na<sup>+</sup></b>	2,56 ± 0,03	5,99 ± 0,13	11,13 ± 0,02	13,30 ± 3,44	551 ± 93	3,50 ± 0,03
<b>ENR50/10phr 10A</b>	1,47 ± 0,13	3,92 ± 0,19	7,31 ± 0,25	13,39 ± 5,47	697 ± 144	2,38 ± 0,10

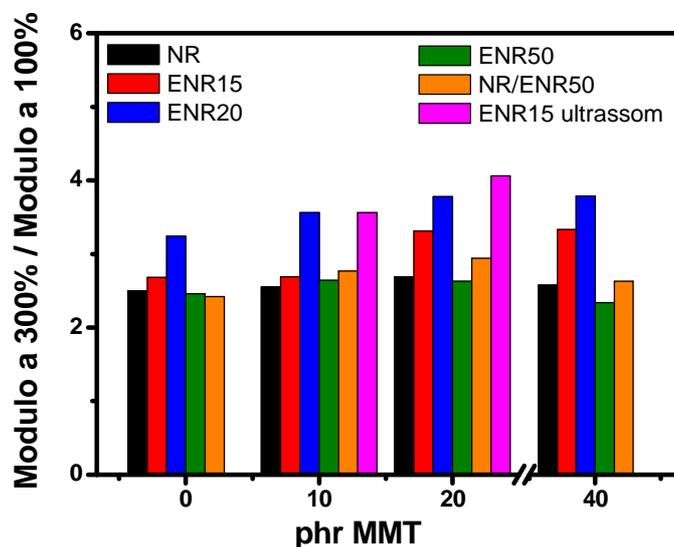
<b>ENR50/10phr 20A</b>	1,54 ± 0,14	3,62 ± 0,21	7,07 ± 0,34	17,63 ± 2,46	809 ± 70	1,98 ± 0,07
<b>NR/ENR50</b>	0,86 ± 0,03	2,08 ± 0,07	4,74 ± 0,28	17,85 ± 4,81	840 ± 137	1,43 ± 0,08
<b>NR/ENR50/ 10phr Na<sup>+</sup></b>	1,06 ± 0,03	2,94 ± 0,15	6,89 ± 0,60	21,57 ± 0,60	826 ± 19	1,72 ± 0,04
<b>NR/ENR50/ 20phr Na<sup>+</sup></b>	1,52 ± 0,007	4,47 ± 0,10	10,12 ± 0,30	26,17 ± 1,32	813 ± 35	2,22 ± 0,02
<b>NR/ENR50/ 40phr Na<sup>+</sup></b>	2,27 ± 0,05	5,96 ± 0,14	12,60 ± 0,40	15,38 ± 2,67	560 ± 45	2,95 ± 0,10
<b>NR/ENR50/ 40phr 10A</b>	2,14 ± 0,06	4,51 ± 0,21	8,91 ± 0,32	9,85 ± 0,52	536 ± 28	4,48 ± 0,08
<b>NR/ENR50/ 40phr 20A</b>	2,80 ± 0,61	5,55 ± 1,05	10,94 ± 2,11	13,03 ± 2,65	566 ± 30	6,27 ± 0,14

\*Estas amostras não atingiram 500% de deformação.

Mesmo uma análise mais detalhada dos valores da tabela e das curvas, não nos permite estabelecer uma tendência para o efeito de reforço nas composições aqui descritas em função dos teores de argila e do método de incorporação. É sabido que uma melhor interação entre o polímero e a carga pode ser promovida por um aumento na distância interplanar da argila, além disso, a intercalação das cadeias poliméricas é o primeiro passo para obtenção de estruturas esfoliadas. Na literatura<sup>40,63,65</sup>, a completa esfoliação da carga é uma pré-condição para obtenção de propriedades superiores dos compostos, porém o que é encontrado pela maioria dos pesquisadores são estruturas intercaladas e/ou parcialmente esfoliadas<sup>70,76,77,79,81,82</sup>. De fato, é definitivamente necessário certo grau de dispersão e interação entre a matriz e a carga para se obter ganhos nas propriedades mecânicas.

Como pode ser visto nas curvas tensão x deformação, a influência da carga fica mais pronunciada para deformações acima de 100%. Com base nisso, foi calculado os módulos reduzidos, que são calculados a partir da razão entre os módulos em certa deformação sobre o módulo a 100% de deformação, e avaliados conforme teor de carga empregado em cada composição. Um maior valor de módulo reduzido a uma mesma grandeza indica uma melhor efetividade de reforço<sup>4</sup>.

A Figura 45 apresenta a razão entre os módulos a 300% e 100% de deformação em função do teor de MMT adicionado. Como se pode observar, a adição de MMT na matriz NR resulta em valores muito próximos do seu módulo reduzido, indicando que a carga não apresenta uma boa interação com a matriz.



**Figura 45 - Razão entre os módulos a 300% e a 100% de deformação em função do teor de MMT**

A Tabela 17 apresenta os valores do módulo reduzido para as composições fabricadas neste trabalho. A influência do teor de carga nas propriedades mecânicas também foi avaliada.

**Tabela 17 - Módulos reduzidos das composições preparadas neste trabalho.**

Amostra	Mód. 300% / Mód. 100%	Mód. 500% / Mód. 100%
NR	2,50	5,24
NR/10phr Na <sup>+</sup>	2,55	5,75
NR/20phr Na <sup>+</sup>	2,69	5,77
NR/40phr Na <sup>+</sup>	2,58	5,80
NR/10phr 10A	2,09	4,18
NR/10phr 20A	2,08	4,26
ENR15	2,68	5,19
ENR15/10phr Na <sup>+</sup>	2,69	4,59

<b>ENR15/20phr Na<sup>+</sup></b>	3,31	6,40
<b>ENR15/40phr Na<sup>+</sup></b>	3,33	*
<b>ENR15/10phr Na<sup>+</sup> ultrassom</b>	3,56	*
<b>ENR15/20phr Na<sup>+</sup> ultrassom</b>	4,06	8,60
<b>ENR20</b>		
<b>ENR20</b>	3,24	6,38
<b>ENR20/10phr Na<sup>+</sup></b>	3,56	6,88
<b>ENR20/20phr Na<sup>+</sup></b>	3,78	7,31
<b>ENR20/40phr Na<sup>+</sup></b>	3,79	*
<b>ENR50</b>		
<b>ENR50</b>	2,46	4,89
<b>ENR50/10phr Na<sup>+</sup></b>	2,64	5,28
<b>ENR50/20phr Na<sup>+</sup></b>	2,63	5,17
<b>ENR50/40phr Na<sup>+</sup></b>	2,34	4,35
<b>ENR50/10phr 10A</b>	2,67	4,97
<b>ENR50/10phr 20A</b>	2,35	5,00
<b>NR/ENR50</b>		
<b>NR/ENR50</b>	2,42	5,51
<b>NR/ENR50/10phr Na<sup>+</sup></b>	2,77	6,50
<b>NR/ENR50/20phr Na<sup>+</sup></b>	2,94	6,66
<b>NR/ENR50/40phr Na<sup>+</sup></b>	2,63	5,55
<b>NR/ENR50/40phr 10A</b>	2,11	4,16
<b>NR/ENR50/40phr 20A</b>	1,98	3,91

\*Estas amostras não atingiram 500% de deformação.

A matriz ENR15 apresentou dois comportamentos distintos, o primeiro até 10phr de reforço e o segundo a partir de 20phr, indicando maior eficiência da carga para amostras reforçadas com 20phr ou mais de MMT. As amostras sonificadas apresentaram um aumento conforme a adição de MMT, o que é indicativo de uma maior razão de aspecto apresentada após a aplicação do ultrassom na argila, aumentando a mobilidade das cadeias na superfície da carga<sup>115,116</sup>.

O módulo reduzido da matriz ENR20 aumenta conforme o teor de MMT adicionado. A argila não influencia a cristalização por estiramento em grandes deformações. As matrizes

ENR50 e NR/ENR50 apresentam um comportamento semelhante, independente do teor de carga adicionado.

Em relação às amostras reforçadas com OMMT, conforme a Tabela 17, os menores valores apresentados pela matriz NR mostra que o efeito da carga é mais pronunciado para maiores deformações, onde o modificador orgânico da OMMT atua como surfactante, facilitando o deslizamento das cadeias entre as lamelas de argila, facilitando o processo de cristalização por estiramento em altas deformações.

Para as demais matrizes, as amostras reforçadas com OMMT 10A apresentaram comportamento semelhante às composições reforçadas com o mesmo teor de MMT empregado, e as reforçadas com OMMT 20A apresentaram valores inferiores, reflexo do diferente tipo de modificador orgânico presente.

A Figura 46 apresenta a razão entre os módulos a 500% e 100% de deformação em função do teor de MMT adicionado. O comportamento é semelhante ao que foi descrito para a razão entre os módulos a 300 e 100% de deformação, diferindo apenas para as composições de ENR50/40phr Na<sup>+</sup> e NR/ENR50 reforçados com 40phr de MMT, onde estes apresentam menores valores. Como a ENR50 é mais polar, para menores teores de reforço, a interação entre a matriz e a carga é mais forte, resultando em módulos reduzidos maiores. No caso da ENR50/40phr Na<sup>+</sup>, o módulo reduzido é menor devido à presença de aglomerados de carga na matriz, os quais atuam como defeitos no material. Mesma explicação pode ser atribuída às composições de NR/ENR50 reforçadas com 40phr de MMT.

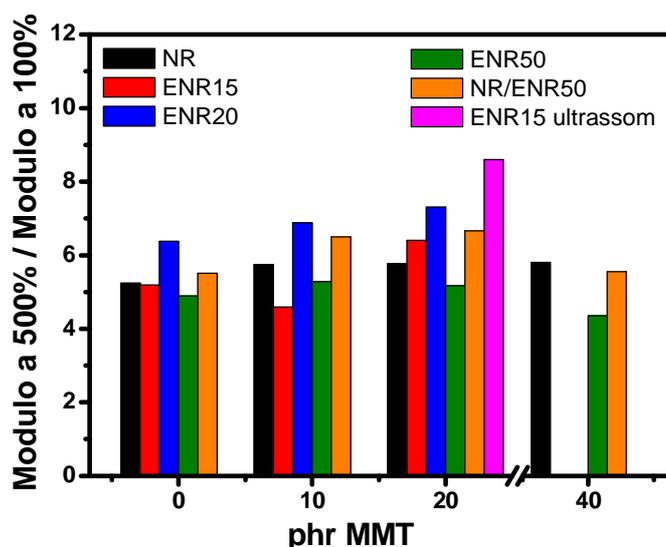
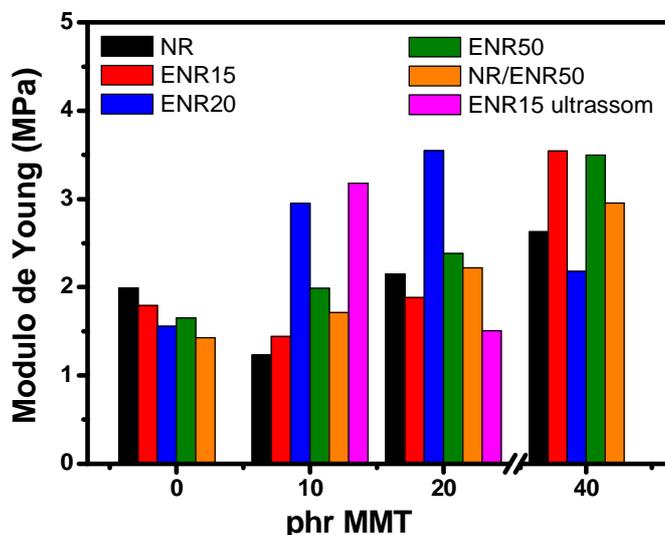


Figura 46 - Razão entre os módulos a 500% e a 100% de deformação em função do teor de MMT

A Figura 47 apresenta o módulo de Young das composições fabricadas em função do teor de MMT empregado. O módulo de Young ou módulo de elasticidade reflete a rigidez do material<sup>99</sup>.



**Figura 47 - Módulo de Young das composições fabricadas em função do teor de MMT**

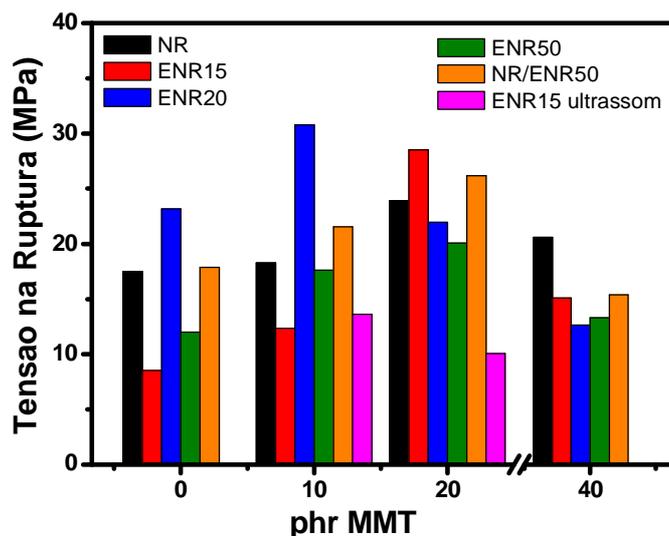
As matrizes NR e ENR15 apresentaram valores de módulo de elasticidade para 10phr de reforço, menores do que as composições não reforçadas. Isso é reflexo de uma baixa densidade de reticulação destas composições. A partir de 20phr de reforço, o módulo de Young é maior, devido às tensões serem distribuídas entre as lamelas e os segmentos de cadeia polimérica. O módulo de Young diminuiu para as amostras sonificadas em relação ao teor de carga empregado, visto que, neste método, para maiores quantidades de MMT, há uma tendência de aglomeração destas partículas, atuando como pontos de defeito no material.

A matriz ENR20 apresenta módulo de Young maior para 10 e 20 phr. Esse comportamento pode ser um indicativo de que é mais fácil intercalar a argila quando adicionado em menores teores do que para valores muito altos.

As composições baseadas em NR/ENR50 e ENR50, apresentam o mesmo comportamento, onde o módulo de Young aumenta com o teor de MMT. As tensões devem estar distribuídas uniformemente entre as camadas de argila e a cadeia polimérica.

Para as amostras de NR/ENR50/OMMT, o módulo de Young foi superior as demais amostras, devido a ENR50 atuar como compatibilizante entre a NR e OMMT e ao maior espaçamento entre as camadas verificado por DRX. Essa maior distância interlamelar faz com que as cadeias da borracha tenham maior mobilidade na superfície da carga, induzindo a cristalização da borracha em altas tensões.

A Figura 48 apresenta os valores de tensão na ruptura para as amostras em estudo.



**Figura 48 - Tensão na Ruptura das composições fabricadas em função do teor de MMT**

A matriz ENR20 apresenta um comportamento diferente das demais composições. A amostra com 10phr de MMT apresenta maior valor de tensão na ruptura, indicativo de uma ótima dispersão da carga na matriz e que esse teor de reforço não atrapalha o processo de cristalização a altas tensões da matriz.

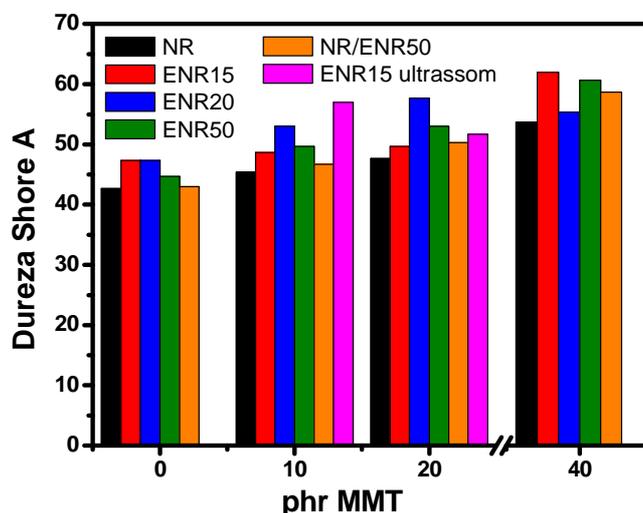
As demais composições apresentam um aumento na tensão na ruptura para teor de reforço de até 20phr e um decréscimo nas composições reforçadas com 40phr de MMT. Esse decréscimo nas composições de 40phr pode ser indicativo de uma maior aglomeração da carga, os quais atuam como pontos de defeito na amostra<sup>103,104</sup>.

As amostras NR/OMMT apresentaram valores de tensão na ruptura superiores às reforçadas com MMT. Esse comportamento indica uma boa dispersão da carga e a formação de uma estrutura intercalada<sup>102</sup>. O aumento na interação entre a matriz e a carga, assim como uma maior mobilidade das cadeias na superfície da carga são fatores que induzem a cristalização da borracha por estiramento em grandes deformações, refletindo nas boas propriedades apresentadas para essas composições<sup>115</sup>.

Resultados descritos na literatura<sup>4</sup> para o sistema NR/BR na proporção 60/40 aos quais foi adicionado 50 e 80 phr de OMMT alcançaram módulo a 300 de 5,35 e 2,65 e tensão na ruptura de 9,2 e 15,15 MPa, respectivamente. Em nossos resultados todas as amostras com 40phr de argila alcançaram valores superiores no módulo a 300 e a amostras NR/ 40 MMT valores de 20,6 MPa foram alcançados, mostrando que os resultados deste trabalho são comparáveis a dados da literatura.

### 5.5.2 Dureza

O ensaio de dureza pode indicar o grau de reforço alcançado, visto que conforme uma quantidade de carga é adicionada à matriz, se a dispersão for adequada, pode-se esperar um aumento na dureza Shore A. A Figura 49 apresenta os valores de dureza Shore A para as composições reforçadas com MMT.



**Figura 49 - Dureza Shore A para os nanocompósitos fabricados em função do teor de MMT adicionado.**

Uma tendência de aumento nos valores de dureza Shore A com o teor de MMT adicionado foi presenciado, conforme era esperado. O mesmo comportamento é atribuído por autores como efeito de uma melhor distribuição da carga na matriz e uma boa interação entre a carga e a borracha<sup>87,101</sup>. Fatores como a natureza química da matriz, o tipo de carga e a densidade de ligações cruzadas influenciam diretamente nos valores de dureza. A Tabela 18 apresenta os valores de dureza Shore A para os vulcanizados.

**Tabela 18 - Dureza Shore A dos nanocompósitos**

Amostra	Dureza Shore A	Amostra	Dureza Shore A
NR	43	ENR50	45
NR/10phr Na <sup>+</sup>	45	ENR50/10phr Na <sup>+</sup>	50
NR/20phr Na <sup>+</sup>	48	ENR50/20phr Na <sup>+</sup>	53
NR/40phr Na <sup>+</sup>	54	ENR50/40phr Na <sup>+</sup>	61
NR/10phr 10A	54	ENR50/10phr 10A	57
NR/10phr 20A	53	ENR50/10phr 20A	58

<b>ENR15</b>	47	<b>NR/ENR50</b>	43
<b>ENR15/10phr Na<sup>+</sup></b>	49	<b>NR/ENR50/10phr Na<sup>+</sup></b>	47
<b>ENR15/20phr Na<sup>+</sup></b>	50	<b>NR/ENR50/20phr Na<sup>+</sup></b>	50
<b>ENR15/40phr Na<sup>+</sup></b>	62	<b>NR/ENR50/40phr Na<sup>+</sup></b>	59
<b>ENR15/10phr Na<sup>+</sup> ultrassom</b>	57	<b>NR/ENR50/40phr 10A</b>	65
<b>ENR15/20phr Na<sup>+</sup> ultrassom</b>	52	<b>NR/ENR50/40phr 20A</b>	70
<b>ENR20</b>		47	
<b>ENR20/10phr Na<sup>+</sup></b>		53	
<b>ENR20/20phr Na<sup>+</sup></b>		58	
<b>ENR20/40phr Na<sup>+</sup></b>		55	

A amostra ENR15/10phr Na<sup>+</sup> ultrassom apresentou uma dureza Shore A 20% superior a mesma amostra não sonificada. Isso é mais um indicativo que o uso do sonificador para essa quantidade de reforço auxiliou na dispersão da MMT.

As composições reforçadas com OMMT apresentaram valores superiores de dureza Shore A quando comparadas as mesmas composições que utilizaram MMT como reforço, o que deve ser consequência a uma melhor compatibilidade entre a matriz e a carga. O tipo de interação entre a matriz e a carga também influencia na dureza.

A amostra ENR20/20phr Na<sup>+</sup> apresenta a maior dureza para os nanocompósitos fabricados a partir desta matriz. Uma melhor dispersão da carga, maior interação, a formação de uma estrutura intercalada e uma maior densidade de reticulação resultaram nestes valores superiores.

Os resultados de dureza podem ser utilizados para estimar algumas propriedades mecânicas, porém nenhuma relação entre a dureza e as demais propriedades podem ser relacionadas diretamente. Com isso, os valores de dureza não devem ser utilizados sozinhos, mas sim acompanhados dos valores obtidos por ensaio de resistência à tração.

## 5.6 INCHAMENTO

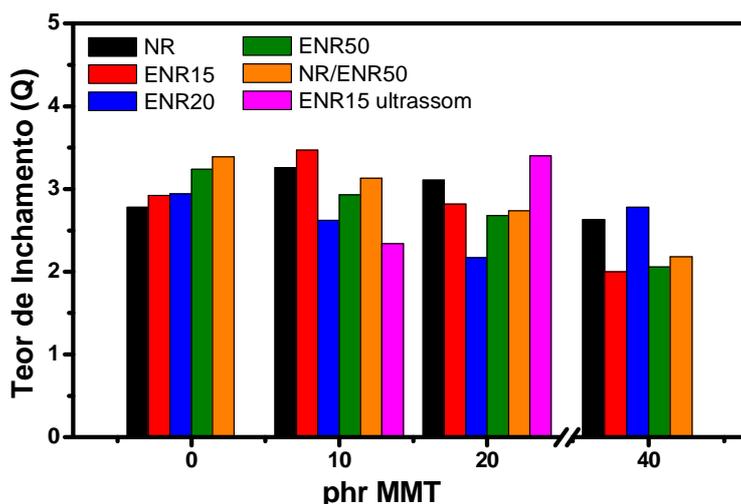
O grau de inchamento (Q) é uma técnica rápida e eficiente para avaliar a densidade de reticulação. Em borrachas reticuladas sem carga, a densidade de reticulação é inversamente proporcional ao grau de inchamento das amostras. Em amostras contendo cargas espera-se uma redução no grau de inchamento (Q) visto que o teor de borracha por unidade de massa é

menor e a carga, a princípio, não absorve o solvente. Desta forma, neste trabalho, avaliou-se o grau de inchamento da amostra com carga e calculou-se o grau de inchamento reduzido (Qred), ou seja, Q reduzido ao teor de borracha, efetivamente, presente na amostra. Os resultados de Qred foram comparados entre si e com a amostra sem carga.

As Figuras 50 e 51, e a

Tabela 19 apresentam Q e Qred para as composições sob análise. Consta-se que nas composições a base de NR houve uma tendência ao aumento do Qred com o teor de carga adicionado.

Para uma mesma borracha, um aumento no valor de Qred deve ser um indicativo de uma menor densidade de reticulação efetiva. Sabe-se da literatura que os agentes de cura podem interagir com a carga, fazendo com que os aceleradores se tornem indisponíveis para reação de vulcanização, gerando menos pontos de interligação químicos e conseqüentemente, menos pontos de entrelaçamentos permanentes (pontos de interligação físicos) entre as cadeias, determinando essa diminuição da densidade de ligações cruzadas<sup>50</sup>.



**Figura 50 - Teor de inchamento (Q) das amostras em função do teor de MMT adicionado**

Um aumento no grau de inchamento reduzido deve ser atribuído a uma menor densidade de reticulação, propriedade esta que se reflete, também, nas propriedades mecânicas. O alto grau de inchamento reduzido apresentado pela amostra ENR15/20phr Na<sup>+</sup> ultrassom e ENR20/40phr Na<sup>+</sup> se refletiu também nas suas propriedades mecânicas, sendo inferiores quando comparadas as demais composições de mesma matriz.

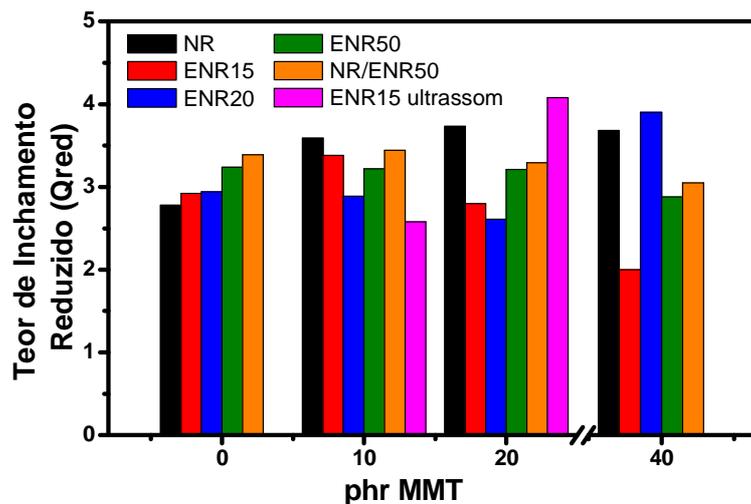


Figura 51 - Teor de inchamento reduzido (Qred) das amostras em função do teor de MMT adicionado

Tabela 19 - Grau de Inchamento dos nanocompósitos a base de NR.

Amostra	Q	Qred
NR	2,78	2,78
NR/10phr Na <sup>+</sup>	3,26	3,59
NR/20phr Na <sup>+</sup>	3,11	3,73
NR/40phr Na <sup>+</sup>	2,63	3,68
NR/10phr 10A	3,59	3,95
NR/10phr 20A	3,58	3,94
ENR15	2,92	2,92
ENR15/10phr Na <sup>+</sup>	3,47	3,82
ENR15/20phr Na <sup>+</sup>	2,82	3,38
ENR15/40phr Na <sup>+</sup>	2,00	2,80
ENR15/10phr Na <sup>+</sup> ultrassom	2,34	2,58
ENR15/20phr Na <sup>+</sup> ultrassom	3,40	4,08
ENR20	2,94	2,94
ENR20/10phr Na <sup>+</sup>	2,62	2,89
ENR20/20phr Na <sup>+</sup>	2,17	2,61
ENR20/40phr Na <sup>+</sup>	2,78	3,90

<b>ENR50</b>	3,24	3,24
<b>ENR50/10phr Na<sup>+</sup></b>	2,93	3,22
<b>ENR50/20phr Na<sup>+</sup></b>	2,68	3,21
<b>ENR50/40phr Na<sup>+</sup></b>	2,06	2,88
<b>ENR50/10phr 10A</b>	3,23	3,88
<b>ENR50/10phr 20A</b>	3,52	4,92
<b>NR/ENR50</b>	3,39	3,39
<b>NR/ENR50/10phr Na<sup>+</sup></b>	3,13	3,44
<b>NR/ENR50/20phr Na<sup>+</sup></b>	2,74	3,29
<b>NR/ENR50/40phr Na<sup>+</sup></b>	2,18	3,05
<b>NR/ENR50/40phr 10A</b>	3,45	4,83
<b>NR/ENR50/40phr 20A</b>	3,42	4,79

Uma redução no grau de inchamento com o aumento do teor de carga adicionada foi verificado para as amostras a base de ENR15 e ENR20 com 10 e 20phr de MMT, refletindo em uma maior densidade de reticulação, sendo indicativo de uma melhor distribuição e interação entre a matriz e a carga. A amostra ENR15/10phr Na<sup>+</sup> apresentou o maior inchamento em comparação com outras da mesma matriz. Esse comportamento está de acordo com suas fracas propriedades mecânicas em comparação a outros vulcanizados de ENR15, reflexo de sua baixa densidade de reticulação.

O uso do ultrassom teve efeito para amostra reforçada com 10phr de MMT, uma vez que as ondas ultrassônicas ajudam a desestabilizar os tactóides. Essa redução no grau de inchamento é reflexo de uma boa dispersão da carga na matriz e indicativo de interações entre a borracha e a carga mais fortes. Esses resultados estão de acordo com as propriedades mecânicas e imagens de microscopia para esta amostra.

A matriz ENR20 apresentou comportamentos distintos para cada amostra. Para ENR20/10phr Na<sup>+</sup> e ENR20/20phr Na<sup>+</sup>, as amostras apresentaram um grau de inchamento menor do que a matriz, podendo ser indicativo de uma boa interação entre a matriz e a carga. A amostra ENR20/20phr Na<sup>+</sup> apresentou uma densidade de reticulação maior do que as demais amostras de ENR20. Essa maior densidade de reticulação está de acordo com as propriedades mecânicas deste vulcanizado, as quais se destacaram em relação às demais composições.

A amostra ENR20/40phr Na<sup>+</sup> apresentou uma Qred menor a partir do qual pode-se inferir uma interação entre o agente de cura e a carga, tornando parte dos aceleradores indisponíveis para reação de vulcanização, levando a menores pontos de entrelaçamento entre as cadeias<sup>50</sup>.

Para estas matrizes, ENR50 e NR/ENR50, o efeito da adição de carga sobre o grau de inchamento foi o esperado, ou seja, maior quantidade de carga, menor a quantidade de borraça na amostra, menor o inchamento. O efeito contrário é apresentado para as amostras reforçadas com OMMT, as quais apresentaram uma menor densidade de reticulação. Esse aumento no inchamento é reflexo das interações entre a carga e o acelerador, tornando indisponível parte dos agentes de cura, levando a redução do número de radicais livres disponíveis para reação de vulcanização<sup>115</sup>.

## 5.7 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

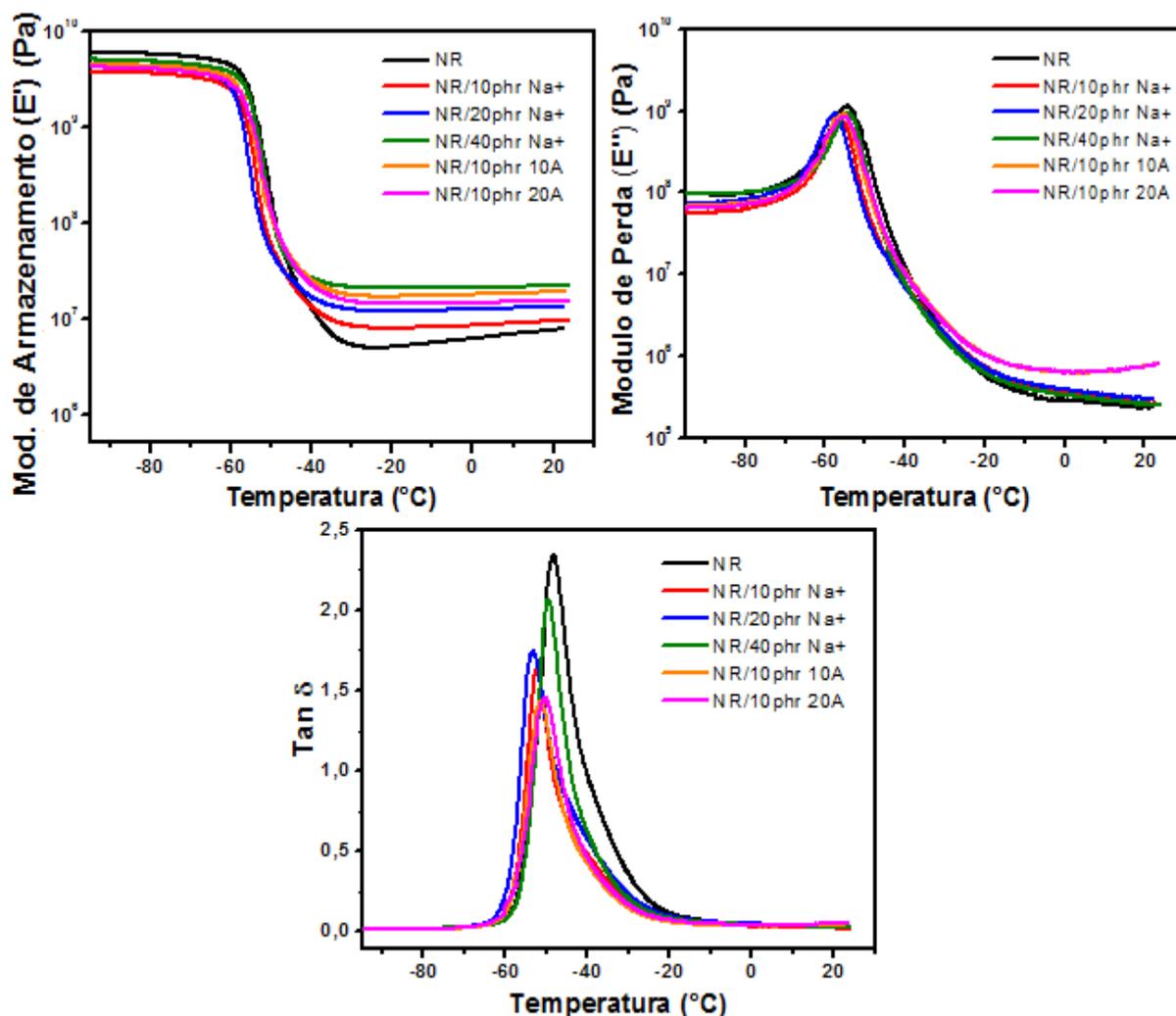
A análise dinâmico-mecânica (DMA) é uma das técnicas mais importantes que podem ser utilizadas para quantificar o comportamento viscoelástico dos elastômeros. Foram analisados a partir dos vulcanizados preparados neste trabalho, o módulo de armazenamento ( $E'$ ), o módulo de perda ( $E''$ ) e o fator de perda ( $\tan \delta$ ).

A Figura 52 mostra o módulo de armazenamento ( $E'$ ), o módulo de perda ( $E''$ ) e o fator de perda ( $\tan \delta$ ) para os nanocompósitos a base de NR.

Constata-se que abaixo da faixa de transição vítrea há relativamente pouca movimentação molecular e os segmentos da cadeia estão como que congelados, sendo capazes de vibrar nessas posições fixas, mas com poucas chances de rearranjos nas posições. Aumentando-se a temperatura, a amplitude das vibrações torna-se maior e é possível a movimentação ocasional de segmentos da cadeia. Quanto mais flexível a cadeia, mais baixa a temperatura na qual isto irá ocorrer<sup>117</sup>.

À medida que a temperatura aumenta, o módulo de armazenamento decresce até um declínio acentuado na região vítrea. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento da mobilidade molecular das cadeias poliméricas acima da Tg.

Na região elastomérica da NR, o módulo de armazenamento aumenta conforme o teor de MMT ou OMMT é adicionado, estando de acordo com a literatura<sup>20,89,115</sup>. Para um mesmo teor de carga, as amostras reforçadas com OMMT apresentaram um módulo superior na região elastomérica, indica uma melhor interação da carga com a matriz NR.



**Figura 52 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e o fator de perda ( $\tan \delta$ ) dos nanocompósitos a base de NR em função da temperatura.**

Em relação ao módulo de perda, pode-se afirmar que não houve mudanças significativas em seus valores quando a amostra foi reforçada com MMT. Entretanto, na região elasto-mérica, as amostras reforçadas com OMMT apresentaram um módulo de perda superior às demais, sendo um indicativo de uma melhor interação entre a NR apolar e os modificadores orgânicos presentes nas OMMT utilizadas<sup>118</sup>.

A  $\tan \delta$  mede a capacidade do material de converter energia mecânica em calor. O  $\tan \delta$  do material fornece um balanço entre a fase viscosa e a fase elástica da estrutura polimérica. Em nanocompósitos, este parâmetro de perda é influenciado pela incorporação, tipo e distribuição das cargas, bem como pela interação carga/matriz e o teor de vazios<sup>4</sup>.

Abaixo da  $T_g$ , a conversão de energia é baixa porque, nesta região, os segmentos da cadeia estão congelados, as deformações são primariamente elásticas e o deslizamento das

moléculas resultantes no fluxo viscoso é praticamente desprezível. Portanto, grande parte da energia recebida por ciclo não é convertida em calor devido aos altos tempos de relaxação em comparação à escala de tempo do experimento. Também, na região elastomérica, os segmentos das cadeias são livres para se mover resultando em uma conversão de energia mecânica, pois não há resistência ao fluxo<sup>4,97</sup>.

Observa-se que a adição de MMT ou OMMT influencia diretamente a largura e a altura do pico  $\tan \delta$ . A diminuição no pico para as amostras reforçadas com MMT indicam que a mobilidade dos segmentos de cadeias está sendo influenciada pela presença da argila. Um pico mais estreito e de menor intensidade foi visualizado para as amostras de NR/OMMT. Esse comportamento é indicativo de uma melhor interação entre a matriz e a carga<sup>110,113</sup>.

A temperatura no máximo do pico  $\tan \delta$  corresponde a Tg do material. A Tabela 20 apresenta os valores da temperatura de transição vítrea obtidos por DMA.

**Tabela 20 - Tg obtida por DMA para os nanocompósitos a base de NR**

<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>
<b>NR</b>	-48
<b>NR/10phr Na<sup>+</sup></b>	-52
<b>NR/20phr Na<sup>+</sup></b>	-53
<b>NR/40phr Na<sup>+</sup></b>	-50
<b>NR/10phr 10A</b>	-51
<b>NR/10phr 20A</b>	-50

As temperaturas de transição vítrea destes materiais apresentaram um leve decréscimo em seus valores com a presença de MMT ou OMMT. Essas variações de temperatura não podem ser atribuídas pela presença da carga, uma vez que segundo a literatura, a influência da carga na Tg se dá por mudanças superiores a 4K<sup>4,20</sup>. Neste caso, essa variação na Tg pode ser atribuída à menor densidade de reticulação da matriz NR, refletida nas medidas de inchamento e propriedades mecânicas.

A Figura 53 apresenta o módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E'') e o fator de perda ( $\tan \delta$ ) para os nanocompósitos a base de ENR15.

As amostras não sonificadas de ENR15 apresentaram comportamentos semelhantes em relação ao módulo de armazenamento, o qual o módulo aumenta conforme o teor de carga, tanto na região vítrea como na elastomérica. As amostras ENR15/10phr Na<sup>+</sup> e ENR15/20phr

Na<sup>+</sup> apresentaram valores muito próximos na região elastomérica, o que pode ser atribuído à menor densidade de reticulação da amostra ENR15/10phr Na<sup>+</sup>, como mostram as medidas de inchamento.

As amostras sonificadas apresentaram módulos superiores às composições não sonificadas de mesmo teor de reforço, sendo um indicativo de uma melhor eficiência do reforço com consequência e uma melhor dispersão. A amostra ENR15/10phr Na<sup>+</sup> ultrassom apresenta um módulo superior na região vítrea devido a maior densidade de reticulação desta amostra.

Em relação ao módulo de perda, não houve mudanças significativas com a adição da argila. Pequenas variações apresentadas na Figura 53 são referentes à densidade de reticulação destas amostras e/ou também a presença de voláteis que não foram eliminados durante o processo de coagulação e lavagem.

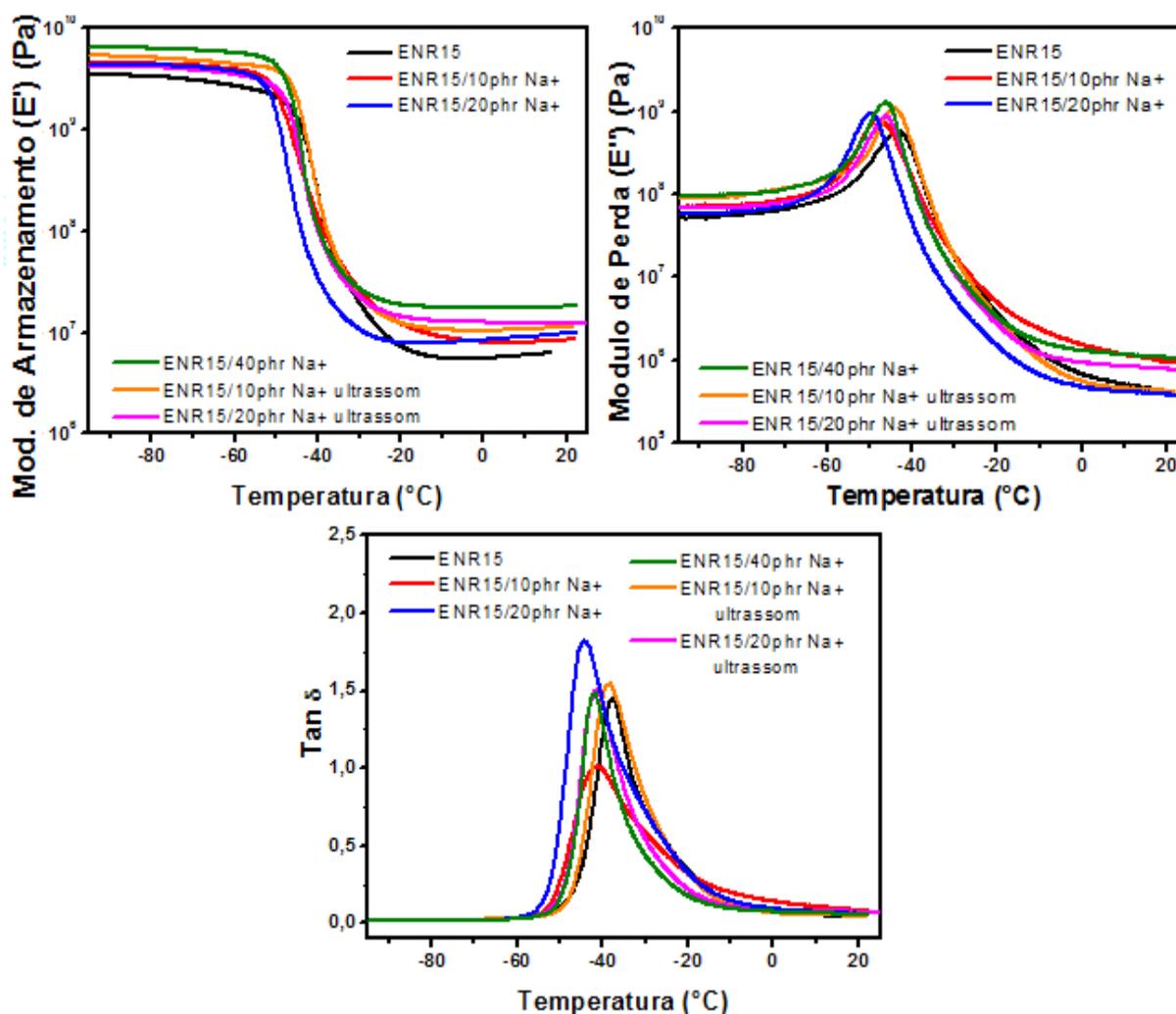


Figura 53 - Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e o fator de perda (tan  $\delta$ ) dos nanocompósitos a base de ENR15 em função da temperatura.

A adição de MMT e o uso do ultrassom pouco influenciaram a largura e a altura do pico  $\tan \delta$ , visto que uma vez que a energia é dissipada pela região de interface. As amostras ENR15/10phr Na<sup>+</sup> e ENR15/20phr Na<sup>+</sup> apresentaram picos mais largos para o fator de perda, e quanto maior a largura deste pico, mais heterogêneo é o sistema, indicando uma dispersão não eficiente, ou a presença de vazios que podem atuar como defeitos<sup>4,110,113</sup>.

A Tabela 21 apresenta os valores da temperatura de transição vítrea obtidos por DMA. As temperaturas de transição vítrea destes materiais apresentaram um leve decréscimo em seus valores para algumas composições utilizando MMT como reforço. Essas variações de temperatura são muito pequenas e não podem ser atribuídas pela presença da carga<sup>4,20</sup>.

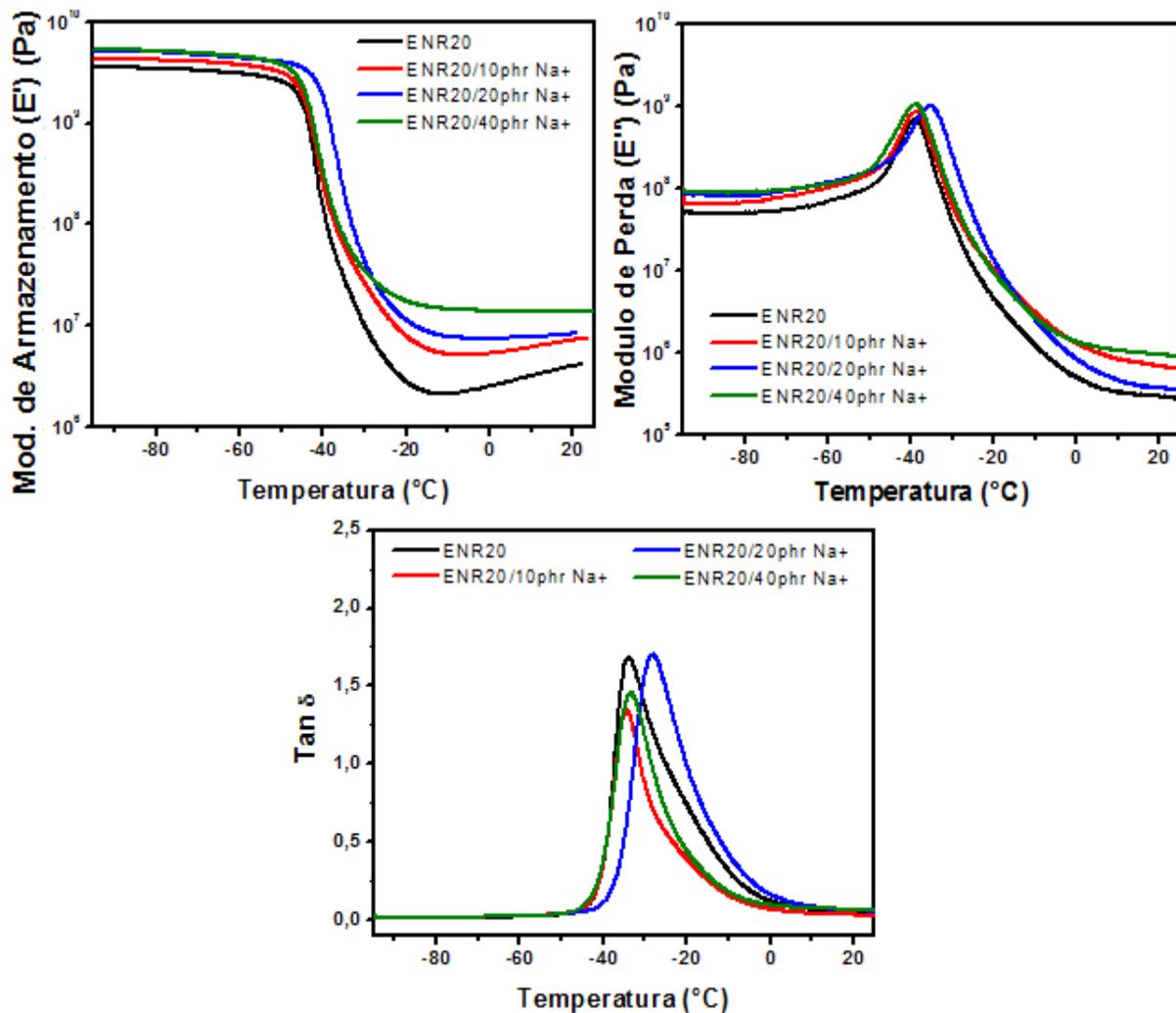
**Tabela 21 - Tg obtida por DMA para os nanocompósitos a base de ENR15**

<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>
<b>ENR15</b>	-39
<b>ENR15/10phr Na<sup>+</sup></b>	-40
<b>ENR15/20phr Na<sup>+</sup></b>	-44
<b>ENR15/40phr Na<sup>+</sup></b>	-43
<b>ENR15/10phr Na<sup>+</sup> ultrassom</b>	-39
<b>ENR15/20phr Na<sup>+</sup> ultrassom</b>	-43

A Figura 54 apresenta o módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E'') e o fator de perda ( $\tan \delta$ ) para os nanocompósitos a base de ENR20. As composições baseadas nesta matriz apresentaram um aumento no módulo de armazenamento com a adição de diferentes teores de argila. A amostra ENR20/20phr Na<sup>+</sup> apresentou um maior módulo na região vítrea, indicando que a energia necessária para vibração de segmentos de cadeia é maior do que para as outras composições, em virtude da MMT estar impedindo a movimentação molecular.

Com relação ao módulo de perda, a amostra ENR20/10phr Na<sup>+</sup> apresentou um módulo maior na região elastomérica em relação à amostra reforçada com 20phr de Na<sup>+</sup>. A amostra ENR20/10phr Na<sup>+</sup> apresentou um decaimento e estreitamento do pico  $\tan \delta$ , indicando uma

melhor interação entre a matriz e a carga. A ENR20/20phr Na<sup>+</sup> apresentou um deslocamento no pico para temperaturas maiores, indicando uma maior Tg para esta composição.



**Figura 54 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e o fator de perda ( $\tan \delta$ ) dos nanocompósitos a base de ENR20 em função da temperatura**

A

Tabela 22 apresenta a temperatura de transição vítrea para os vulcanizados a base de ENR20. Como se pode verificar, a amostra ENR20/20phr Na<sup>+</sup> apresenta uma Tg maior do que as demais composições. A razão deste comportamento é que a mobilidade dos segmentos de cadeia da borracha estão sendo restritos pelas camadas da argila, o que também é um sinal de formação de uma estrutura intercalada<sup>118</sup>. Uma maior densidade de reticulação também pode influenciar a Tg. As demais composições apresentaram a mesma temperatura de transição vítrea, independente do teor de carga.

**Tabela 22 - Tg obtida por DMA para os nanocompósitos a base de ENR20**

<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>
<b>ENR20</b>	-34
<b>ENR20/10phr Na<sup>+</sup></b>	-34
<b>ENR20/20phr Na<sup>+</sup></b>	-27
<b>ENR20/40phr Na<sup>+</sup></b>	-34

A Figura 55 apresenta o módulo de armazenamento ( $E'$ ), o módulo de perda ( $E''$ ) e o fator de perda ( $\tan \delta$ ) para os nanocompósitos a base de ENR50. Não há mudanças significativas no módulo de armazenamento na região vítrea. Na região elastomérica, o módulo de armazenamento aumenta conforme o teor de MMT ou OMMT é adicionado, estando de acordo com a literatura<sup>20,89,115</sup>.

Constata-se que as amostras ENR50/10phr 10A e ENR50/10phr 20A apresentam maior  $E'$  do que a amostra ENR50/40phr Na<sup>+</sup>, indicando que a OMMT interage de maneira melhor com a matriz ENR50 do que a MMT.

A adição de MMT ou OMMT influencia diretamente a largura e a altura do pico  $\tan \delta$ . A diminuição no pico para as amostras reforçadas com MMT indicam que a mobilidade dos segmentos de cadeias estão sendo influenciados pela presença da argila. As amostras reforçadas com OMMT apresentam um pico para a curva do fator de perda mais baixo e estreito, sendo indicativo de uma melhor interação entre a matriz e a carga<sup>110,113</sup>.

A Tabela 23 apresenta os valores da temperatura de transição vítrea obtidos por DMA. A adição de MMT ou OMMT na matriz ENR50 não ocasionou mudanças na temperatura de transição vítrea destes nanocompósitos.

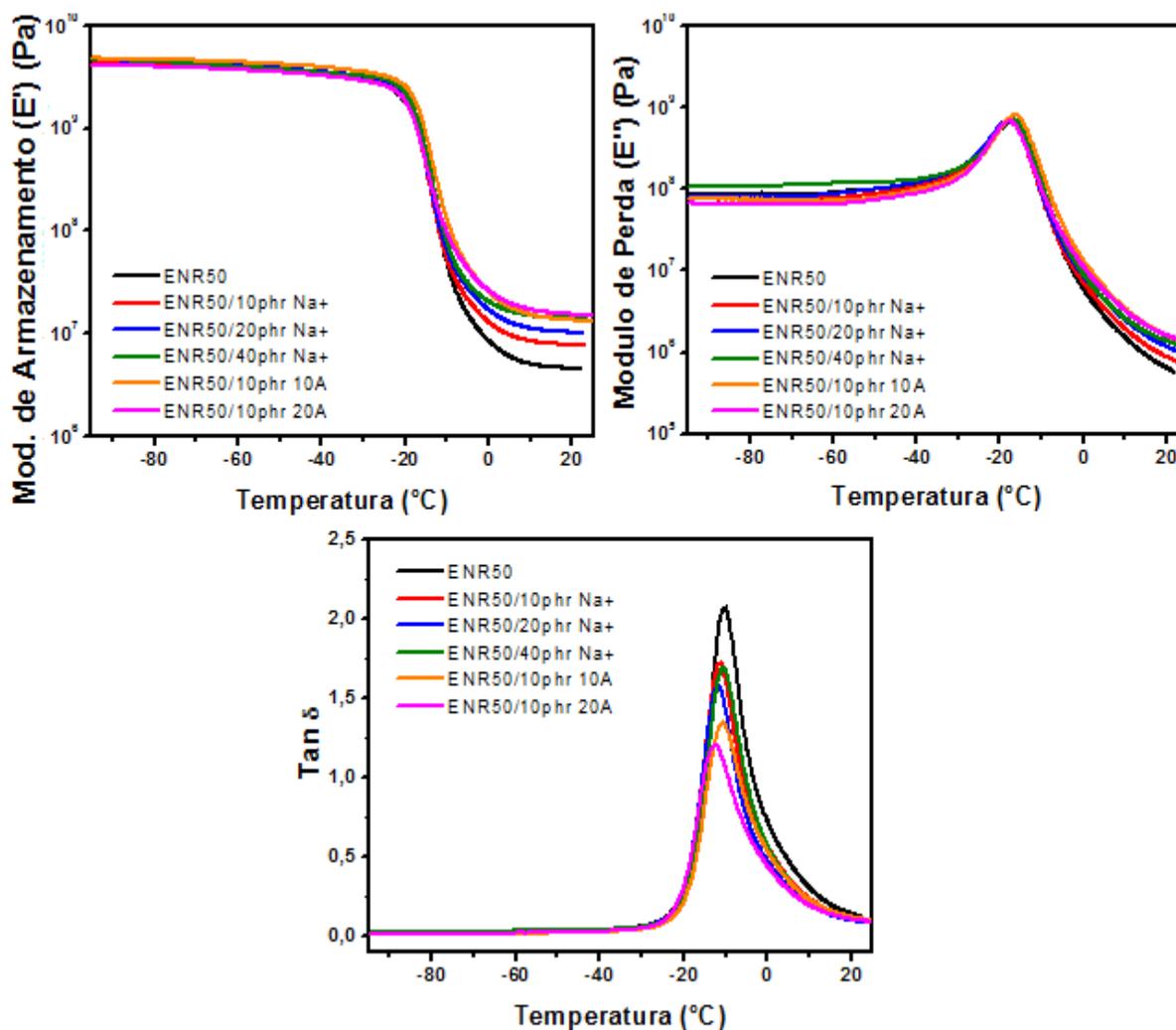


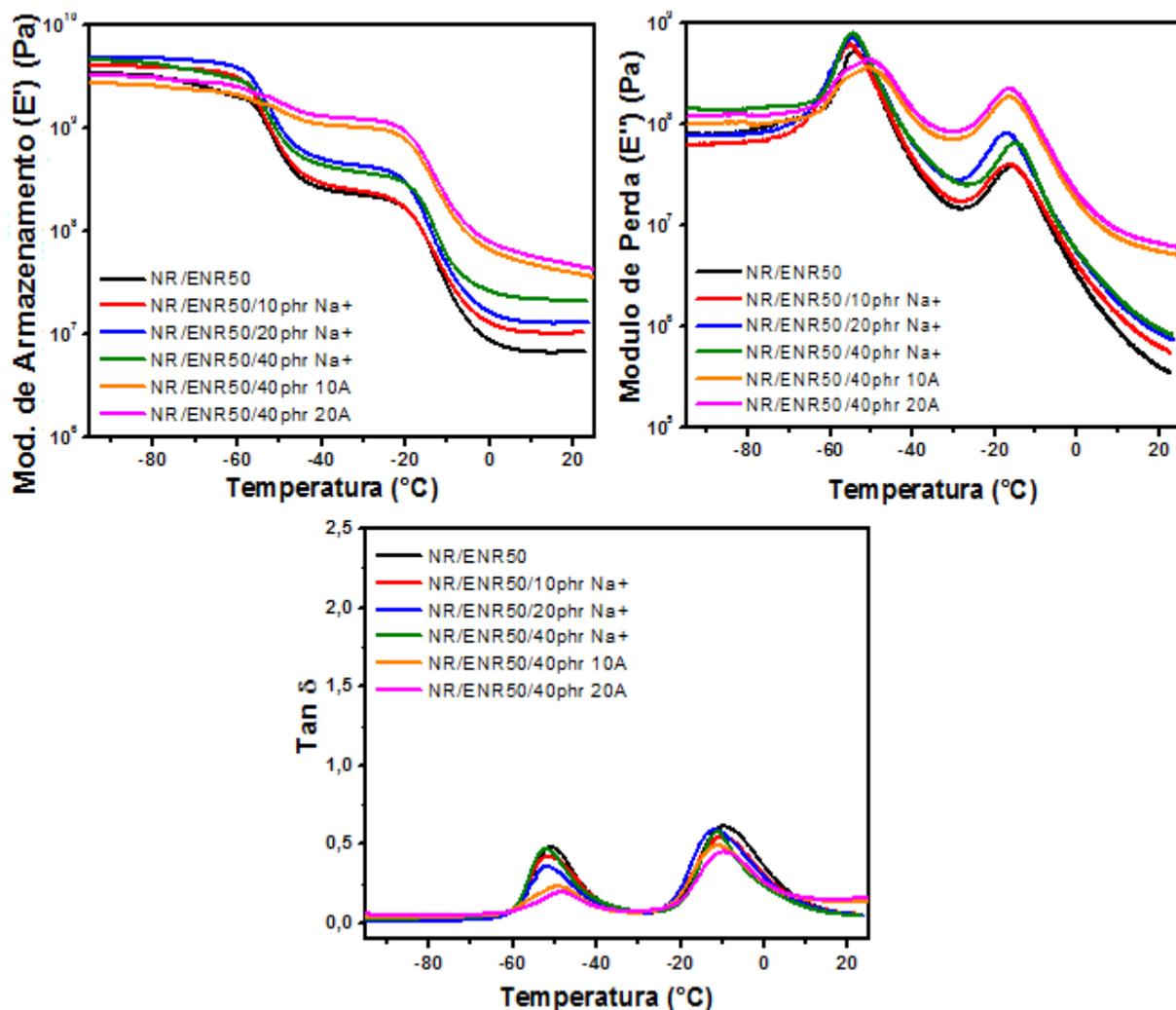
Figura 55 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e o fator de perda ( $\tan \delta$ ) dos nanocompósitos a base de ENR50 em função da temperatura

Tabela 23 -  $T_g$  obtida por DMA para os nanocompósitos a base de ENR50

Amostra	$T_g$ (°C)
ENR50	-10
ENR50/10phr Na <sup>+</sup>	-11
ENR50/20phr Na <sup>+</sup>	-11
ENR50/40phr Na <sup>+</sup>	-10
ENR50/10phr 10A	-10
ENR50/10phr 20A	-12

A Figura 56 apresenta o módulo de armazenamento ( $E'$ ), o módulo de perda ( $E''$ ) e o fator de perda ( $\tan \delta$ ) para os nanocompósitos a base de NR/ENR50 na proporção 60/40. Ob-

serva-se nitidamente duas transições vítreas e dois platôs elásticos nessa composição, indicando uma separação de fases nesse sistema, devido a alta diferença de polaridade das matrizes. Os módulos na temperatura ambiente são proporcionais ao teor de carga, observando-se maior módulo para as amostras com OMMT, o que é um indicativo de uma melhor interação carga-matriz. Além disso, deve ser destacado que a queda no módulo na região de transição vítrea da NR para as composições reforçadas com OMMT é bem menor, indicando uma alteração de comportamento da fase NR, decorrente de uma maior efetividade do reforço, aumentando a restrição imposta na matriz, fazendo com que a transferência de tensões em relação às cargas ocorram na região de interface<sup>92,115,119</sup>.



**Figura 56 - Módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e o fator de perda ( $\tan \delta$ ) dos nanocompósitos a base de NR/ENR50 em função da temperatura**

A literatura<sup>19</sup> descreve misturas constituídos de NR com 5 e 10 phr de ENR50 contendo 2 phr de argila, atingindo estruturas esfoliadas e intercaladas atribuindo à ENR50 o efeito de compatibilizante, fato que deve ter acontecido, também nas amostras sob análise.

Analisando o módulo de perda para essa matriz, as composições reforçadas com OMMT apresentam o pico referente à fase NR menor e mais largo, indicando que estes teores de OMMT alteraram a mobilidade das cadeias, devido ao aumento no volume livre e também a uma melhor interação entre a matriz e a carga<sup>113,115</sup>.

As composições reforçadas com OMMT apresentaram um pico de fator de perda menor e mais largo na região da fase NR, indicando que a mobilidade dos segmentos de cadeia da fase NR foram mais afetados pela presença da argila. Esse comportamento, associado com os resultados de DRX, indicam uma melhor interação entre a matriz e a carga. As amostras de NR/ENR50 apresentaram os menores valores para o fator de perda, reforçando o efeito de compatibilizante da ENR50<sup>19</sup>, melhorando a interação entre a NR e a MMT.

A Tabela 24 apresenta as temperaturas de transição vítrea para a série NR/ENR50. A presença da argila não altera os valores de Tg das matrizes.

**Tabela 24 - Tg obtida por DMA para os nanocompósitos a base de NR/ENR50**

<b>Amostra</b>	<b>Tg fase NR (°C)</b>	<b>Tg fase ENR50 (°C)</b>
<b>NR/ENR50</b>	-50	-10
<b>NR/ENR50/10phr Na<sup>+</sup></b>	-51	-9
<b>NR/ENR50/20phr Na<sup>+</sup></b>	-51	-11
<b>NR/ENR50/40phr Na<sup>+</sup></b>	-51	-11
<b>NR/ENR50/40phr 10A</b>	-49	-11
<b>NR/ENR50/40phr 20A</b>	-48	-9

Com base nos resultados de DMA, constata-se que a Tg de borrachas epoxidadas é proporcional ao grau de epoxidação como já descrito na literatura<sup>12,13</sup>. As temperaturas de transição vítrea determinadas por DMA situam-se em cerca de 10°C superior aos valores determinados para as mesmas composições por DSC. Essa diferença se deve principalmente as diferentes taxas de aquecimento (10°C/min para o DSC e 3°C/min para o DMA) e a maior sensibilidade do equipamento de DMA, que permite determinar essas transições de forma mais precisa, além de outras importantes informações que pode ser obtidas com apenas uma análise. Para efeito de publicações, a Tg apresentada será aquela determinada por DMA.

Apesar de muitas composições não terem apresentado mudanças significativas em suas temperaturas de transição vítrea com o teor de carga, pois segundo alguns autores<sup>20</sup>, uma variação menor ou igual a 4K não pode ser considerado como efeito da carga, outros estudos envolvendo borracha e argila como reforço, descrevem a obtenção de estruturas intercaladas e/ou parcialmente esfoliadas, mesmo sem alterações na temperatura de transição vítrea<sup>115,119,120</sup>.

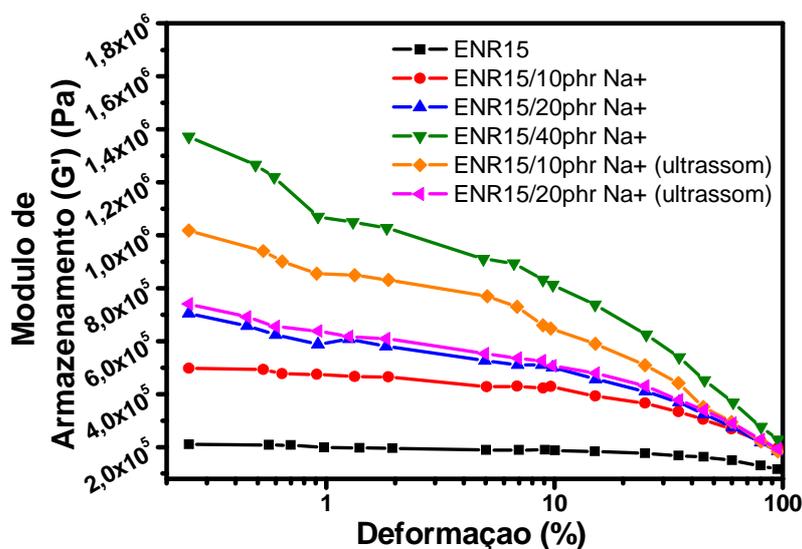
Com base nos resultados aqui apresentados, somados com os apresentados por difração de raios-X e propriedades dinâmicas, há fortes indícios de formação de estruturas intercaladas para os nanocompósitos fabricados neste trabalho, principalmente, para os menores teores de argila, 10 e 20 phr, assim como no caso das OMMT. Também fica evidente que o método de fabricação influencia diretamente a dispersão da carga. Já a formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas se deve muito mais à afinidade química entre o modificador orgânico presente na OMMT e a matriz do que ao método de fabricação dos nanocompósitos.

## **5.8 PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DE AMOSTRAS NÃO VULCANIZADAS EM FUNÇÃO DA AMPLITUDE DE DEFORMAÇÃO - EFEITO PAYNE - ESTUDO PRELIMINAR**

Em geral, a adição de uma carga em uma matriz elastomérica ocasiona um aumento no módulo viscoelástico da amostra não vulcanizada. Esse comportamento é causado pelo efeito de reforço hidrodinâmico que aumenta com o teor de carga, pelas as interações polímero-carga e pela interação carga-carga como, discutido no item 3.4.

A queda no módulo elástico ( $G'$ ) com o aumento da amplitude de deformação, denominado como “efeito Payne”, é geralmente utilizado como uma medida da formação de redes de carga, controlada principalmente pela interação carga-carga<sup>49</sup>. A Figura 57 apresenta a variação do módulo de armazenamento ( $G'$ ) com a varredura de deformação para as composições da série ENR15, onde a variação do módulo com a deformação é uma medida do efeito Payne.

A amostra ENR15/40phr Na<sup>+</sup> apresenta os maiores valores de módulo de armazenamento para esta matriz, indicando que para estes altos teores de carga, ocorreu a formação de uma rede de carga, resultado das fortes interações carga-carga. Essa rede de carga é destruída com o aumento da amplitude de deformação, resultando em uma queda no módulo de armazenamento.



**Figura 57 - Módulo de Armazenamento ( $G'$ ) em função da amplitude de deformação para nanocompósitos a base de ENR15**

Igualmente, a amostra ENR15/10phr Na<sup>+</sup> ultrassom e a ENR15/20phr Na<sup>+</sup> ultrassom destacam-se por apresentarem um efeito Payne mais pronunciado e um módulo de armazenamento maior em baixas deformações do que a correspondente ENR15/10phr Na<sup>+</sup>. Esse comportamento é um indicativo da existência de uma forte interação entre a matriz polar e argila, levando a formação de uma estrutura intercalada. Ao mesmo tempo, a quantidade de segmentos de borracha confinados devem ter aumentado atuando como uma carga de reforço adicional. Esses resultados indicam a eficiência do ultrassom para esse teor de reforço. Como nos demais resultados, também aqui a amostra de 20phr sonificada não apresentou mudanças significativas em comparação à mesma quantidade de reforço não sonificada, indicando anormalidade da mesma, em relação às demais composições da mesma matriz.

## 5.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todos os resultados aqui apresentados apontam para a dificuldade de se incorporar e dispersar, adequadamente, cargas de reforço em composições elastoméricas advindas da alta viscosidade da matriz borracha, das diferenças no aspecto e apresentação física da borracha e da carga, das diferenças de polaridade da borracha e da carga, necessitando-se altas forças e alto consumo de energia para a sua mistura. Somados a estes fatores, tem-se, ainda, a necessidade de reticular a matriz elastomérica, necessitando-se incluir mais componentes, com um controle de temperatura durante a mistura e o processo de reticulação.

Além disso, a caracterização final do produto torna-se mais complicada, tendo em vista que a amostra reticulada não dissolve mais em nenhum solvente, necessitando-se, para a sua caracterização, técnicas que analisam o comportamento macroscópico do material como um todo. Dentre as técnicas, destacam-se as propriedades mecânicas as quais sempre são resultado de uma série de fatores (densidade de reticulação, efeito da natureza e do teor de carga, grau de dispersão da carga) que se sobrepõem podendo haver sinergismo ou não. Dentro deste contexto pode-se citar a densidade de reticulação, que mesmo sendo uma propriedade microscópica é sempre determinada e calculada a partir de propriedades macroscópicas como grau de inchamento e módulo elástico. Portanto, ao se avaliar o módulo elástico, este é proporcional á densidade de reticulação, que é decorrência do fenômeno da vulcanização (teor e eficiência dos agentes de vulcanização) e ao efeito da carga.

Neste trabalho, tivemos dificuldades em avaliar o efeito da epoxidação sobre o grau de dispersão da carga, porque outros fatores, como a densidade de reticulação, interferiram no processo. Mesmo mantendo constante o teor de agentes de vulcanização, à medida que aumentou o teor de epoxidação e o teor de carga, diminui a densidade de reticulação, avaliada indiretamente, por medidas de inchamento, pois os agentes de vulcanização interagem com a matriz e a carga, tornando-se indisponíveis para as reações de interligação.

Vários destes fatores se potencializam no sistema NR/MMT, pois temos de um lado a alta viscosidade da borracha natural, e no outro a sua não homogeneidade, pois o lote da NR que foi epoxidada em laboratório é mais viscosa do que a correspondente ENR50 comercial.

De qualquer forma, os resultados aqui apresentados mostram as dificuldades, mas também as potencialidades do sistema aqui abordado. Os resultados nos induzem a concluir que existe ainda um grande potencial em se utilizar a MMT como carga de reforço. Que novas metodologias de incorporação e dispersão devem ser exploradas.

## 6. CONCLUSÕES

Os nanocompósitos fabricados neste trabalho em geral apresentaram melhores propriedades mecânicas e proporcionais ao teor de MMT ou OMMT adicionado na matriz. As composições NR/OMMT apresentaram valores de tensão na ruptura superiores às reforçadas com MMT, indicando uma melhor interação entre a carga e a matriz apolar.

O uso do sonificador resultou em melhores propriedades para teores de até 10phr de carga, apresentando módulos superiores as demais composições, como reflexo de uma melhor distribuição da argila na matriz, a partir do efeito do ultrassom, o qual permitiu uma melhor separação entre as lamelas. Para maiores teores de carga, efeito do sonificador foi desprezível.

Em relação aos parâmetros de vulcanização, a adição de MMT ou OMMT resultou em aumento no tempo ótimo de cura, devido à adsorção de parte dos agentes de cura na superfície da argila, tornando-os indisponíveis para o processo de vulcanização.

Todas as composições reforçadas com MMT apresentaram, aproximadamente, o mesmo aumento na sua distância interplanar, independente do método de incorporação e matriz. As amostras reforçadas com OMMT apresentaram ângulos de difração menores, indicando que os modificadores orgânicos contribuem para uma maior interação com a matriz polimérica, criando uma região de interface com alta concentração de argila, o qual facilita a difusão das cadeias da borracha entre as camadas da argila e a movimentação de segmentos de cadeia na superfície da carga.

Dentre as composições analisadas, as composições NR/ENR50/OMMT apresentaram o menor valor para o fator de perda ( $\tan \delta$ ) indicando uma boa interação carga-matriz e boa dispersão, resultado que nos permite sugerir o uso da ENR50 como agente compatibilizante.

Com base nestes resultados, há fortes indícios de formação de estruturas intercaladas para os nanocompósitos fabricados neste trabalho. Também fica evidente que o método de fabricação influencia diretamente a dispersão da carga. Já a formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas se deve muito mais a afinidade química entre a carga e a matriz do que ao método de fabricação.

Finalmente, cabe concluir, que apesar dos resultados finais utilizando-se a metodologia de incorporação da argila MMT em uma emulsão de borracha natural epoxidada não terem se mostrado altamente eficiente, aliado ao fato dos resultados com a OMMT terem sido melhores, mostra que o desafio de utilizar-se a MMT como carga, em substituição as cargas tradicionais, em elastômeros está longe de ter sido alcançado.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação do efeito compatibilizante da ENR50 em composições de NR/OMMT utilizando-se um teor menor de ENR50 e teores de carga de no máximo 20 phr.

- Estudos sobre o processo de vulcanização das amostras por DSC;

- Avaliação do tipo de estrutura formada, assim como a dispersão da nanocarga por microscopia eletrônica de transmissão;

- Fabricação de algumas composições desenvolvidas neste trabalho em misturador de aberto (misturador de rolos) e avaliar o efeito do processo sobre a dispersão da nanocarga;

- Avaliação do efeito da carga nas propriedades viscoelásticas em temperaturas elevadas utilizando-se a geometria *tension film* para o ensaio.

## 8. REFERÊNCIAS

---

- <sup>1</sup>BHOWMICK, A. K.; HALL, M.M.; BENAREY, H.A. *Rubber Products Manufacturing Technology*, Nova Iorque, Marcel Dekker Inc., 1994.
- <sup>2</sup>WOOD, P.R. *Rubber Mixing*, Shrewsbury, Rapra Technology Limited, 1996.
- <sup>3</sup>BHOWMICK, A. K.; STEPHENS, H. L. *Handbook of Elastomers*, Nova Iorque, Marcel Dekker Inc., 2001.
- <sup>4</sup>GALIMBERTI, M. *Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications*. Nova Jersey, John Wiley & Sons, 2011.
- <sup>5</sup>SUCHIVA, K. Next generation natural rubber. In: INTERNATIONAL RUBBER CONFERENCE, 2005, Yokohama.
- <sup>6</sup>TANAKA, Y. Structural characterization of natural polyisoprene: solve the mystery of natural rubber based on structural study. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, v. 74, p. 355-375, 2001.
- <sup>7</sup>VINOD, V.S.; VARGHESE, S.; KURIAKOSE, B. Degradation behavior of natural rubber-aluminium powder composites: effect of heat, ozone and high energy radiation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 75, p. 405-412, 2002.
- <sup>8</sup>BORRACHA NATURAL (NR). Disponível em: <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-natural.php>. Acesso: 22 de junho de 2011.
- <sup>9</sup>ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BORRACHA. *Anuário Brasileiro da Borracha*, Campinas, Editora Aspa, 2005.
- <sup>10</sup>BRYDSON, J. A. *Rubbery Materials and their compounds*, Londres, Elsevier, 1988.
- <sup>11</sup>RIPPEL, M. M. Borracha natural e nanocompósitos com argila. *Química Nova*, v. 32, p. 818-826, 2009.
- <sup>12</sup>SANTIN, C.; JACOBI, M. M.; VIGÂNCIO, E. M.; SCHUSTER R. H. Study of the epoxidation of polydiene rubbers II - Influence of the microstructure on the epoxidation of BR with performic acid. *Kautsch Gummi Kunstst*, v. 57, p. 82-89, 2004.
- <sup>13</sup>JACOBI, M. M.; NETO, C. P.; SCHNEIDER, C. G.; ROCHA, T. L. A. C.; SCHUSTER, R. H. Study of the epoxidation of polydiene rubbers I - Influence of the microstructure on the epoxidation of SBR with performic acid. *Kautsch Gummi Kunstst*, v. 55, p. 590-595, 2004.
- <sup>14</sup>RODGERS, B. *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*. Nova Iorque, Marcel Dekker Inc. 2004.

- 
- <sup>15</sup>SANTIN, C. *Obtenção e Propriedades de Borrachas de Polibutadieno Epoxidado*, 2001. 164f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
- <sup>16</sup>ROCHA, T. L. A.; JACOBI, M. M.; SCHUSTER, R. H.; SAMIOS, D.; MEIER, J. Study of the epoxidation of polydiene rubbers III - Influence of epoxidation on viscoelastic behaviour of SBR and BR melts. *Kautsch Gummi Kunstst* v. 57, p. 377-384, 2004.
- <sup>17</sup>ROCHA, T. L. A.; JACOBI, M. M.; SCHUSTER, R. H.; SAMIOS, D. Influence of epoxidation on physical properties of SBR and its interaction with precipitated silica. *Kautsch. Gummi Kunstst*, v. 57, p. 656-661, 2004.
- <sup>18</sup>JACOBI, M. M.; SCHNEIDER, L. K.; FREITAS, L. L.; SCHUSTER, R. H. Properties and morphology of thermoplastic vulcanizates based on PP/SBR and PP/EpSBR. *Kautsch Gummi Kunstst*, v. 59, p. 49-54, 2006.
- <sup>19</sup>TEH, P.L.; MOHD ISHAK, Z.A.; HASHIM, A.S.; KARGER-KOCSIS, J.; ISHIAKU, U.S. Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber-organoclay nanocomposites. *European Polymer Journal*, v. 40, p. 2513-2521, 2004.
- <sup>20</sup>VARGHESE, S.; KARGER-KOCSIS, J.; GATOS, K.G. Melt compounded epoxidized natural rubber/layered silicate nanocomposites: structure-properties relationships. *Polymer*, v. 44, p. 3977-3983, 2004.
- <sup>21</sup>INTERNATIONAL STANDARD ISO 1382:1996, *Rubber Vocabulary*, 1996.
- <sup>22</sup>DROBNY, J. R. *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. Nova Iorque, William Andrew Publishing, 2007.
- <sup>23</sup>XANTHOS, M. *Functional Fillers for Plastics*. Stuttgart, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2010.
- <sup>24</sup>FINK, J. K. *A Concise Introduction to Additives for Thermoplastic Polymers*. Nova Jersey, John Wiley & Sons, 2010.
- <sup>25</sup>SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A.. Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC)/argilas organofílicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 257-262, 2006.
- <sup>26</sup>NANOCOR® TECHNICAL REPORT. Disponível em: <http://www.nanocor.com/nanocomposites.asp>. Acesso: 30 de junho de 2011.
- <sup>27</sup>LEBLANC J. L. Rubber-Filler Interactions and Rheological Properties in Filled Compounds. *Progress in Polymer Science*, v. 27, p. 627-687, 2002.

- 
- <sup>28</sup>VENTER, S. A. S. *Estudo da Interação de Blenda Elastomérica SBR-BR com Cargas Particuladas na Formação de Compósitos*. 2001. 82f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual do Maringá, Maringá, 2003.
- <sup>29</sup>HUNSCHE, A.; GORL, U.; MULLER, A.; KNAACK, M.; GOBEL, T. Investigations concerning the reaction silica/organosilane and organosilane/polymer - Part 1: Reaction mechanism and reaction model for silica/organosilane. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, v.50, p. 881-889, 1997.
- <sup>30</sup>WHITE, J.; DE, S.K.; NASKAR, K. *Rubber Technologist's Handbook*, Shrewsbury, iSmithers Rapra, 2009.
- <sup>31</sup>MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. J. *X-Ray diffraction and the identification and the analysis of clay minerals*. Oxford, Oxford University Press, 1997.
- <sup>32</sup>BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science*, v. 19, p.1-3, 2001.
- <sup>33</sup>VALADARES, L. F.; LEITE, C. A. P.; GALEMBECK, F. Preparation of natural rubber-montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer-platelet adhesion. *Polymer*, v. 47, p. 672-678, 2006.
- <sup>34</sup>SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3.2, p. 26-35, 2008.
- <sup>35</sup>SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3.3, p. 1-11, 2008.
- <sup>36</sup>BRINDLEY, G.W. Structural Mineralogy of Clays. *Clays and Clays Technology Bulletin*, v. 169, 1955.
- <sup>37</sup>MAUL, P.L.; *Plastics Nanocomposites: The Concept Goes Commercial*, *Nanocor Technical Paper*, 1999.
- <sup>38</sup>WASCHBURGER, M. R. *Compósito de Polipropileno com Nanocarga*. 2006, 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- <sup>39</sup>AKELAH, A. Nanocomposites of Grafted Polymers Onto Layered Silicates. *Polymers and Other Advanced Materials: Emerging Technologies and Business Opportunities*, Nova Iorque, Plenum Press. p. 625-644, 1995.

- 
- <sup>40</sup>ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*. v. 28, p. 1-63, 2000.
- <sup>41</sup>STONE, G. R.; HEMSEL, M.; MENTING, H. Additives and Peptisers - their use in NR, International Review of High Performances Rubber Products Manufacture. In: RUBBER TECHNOLOGY INTERNATIONAL, Los Angeles, 1998.
- <sup>42</sup>AKIBA, M.; HASHIM, A.S.; Vulcanization and Crosslinking in Elastomers. *Progress in Polymer Science*, v. 22, p. 475-521, 1997.
- <sup>43</sup>MARK, J.E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. *Science and Technology of Rubber*, San Diego, Academic Press, 2005.
- <sup>44</sup>FLORY, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*, Nova Iorque, Cornell University Press, 1953.
- <sup>45</sup>UTRACKI, L.A. *Polymer Blends Handbook Vol. 1 & 2*, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- <sup>46</sup>HEIDEMAN, G.; DATTA, R.N.; NOORDERMEER, J.W.M. Activators in accelerated sulfur vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 77, p. 512-541, 2004.
- <sup>47</sup>BOKOBZA, L. The reinforcement of elastomeric networks by fillers. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 289, p. 607-621, 2004.
- <sup>48</sup>AZEREDO, L. K. *Obtenção e propriedades de nanocompósitos borracha/argila a partir de látices de borrachas comerciais e borrachas epoxidadas*. 2009, 160f, Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- <sup>49</sup>PAYNE, A.R. A note on the existence of a yield point in the dynamic modulus of loaded vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 3, p. 127, 1960.
- <sup>50</sup>LORENZ, O.; PARKS, C. R.; The crosslinking efficiency of some vulcanizing agents in natural rubber. *Journal of Polymer Science*, p. 299-312, 1961.
- <sup>51</sup>WOLFF, S.; DONNET, J.B. Characterization of fillers in vulcanizates according to the Einstein-Guth-Gold equation. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 63, p. 32-45, 1990.
- <sup>52</sup>GUTH, E.; GOLD, O. On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions. *Physical Review*, v. 53, p. 322, 1938.
- <sup>53</sup>HESS, W. M.; MCDONALD, G. C.; URBAN, E. Specific shape characterization of carbon black primary units. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 46, p. 204-231, 1973.
- <sup>54</sup>HUBER, G.; VILGIS, T. A. Universal properties of filled rubbers: mechanisms for reinforcement on different length scales. *Kautsch Gummi Kunstst*, v. 52, p. 102-107, 1999.

- 
- <sup>55</sup>WANG, M.J. The role of filler networking in dynamic properties of filled rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 72, p. 430-448, 1999.
- <sup>56</sup>KLÜPPEL, M.; SCHUSTER, R. H.; HEINRICH, G. Structure and properties of reinforcing fractal filler network in elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 70, p. 243-255, 1997.
- <sup>57</sup>FRÖHLICH, J.; NIEDERMEIER, W.; LUGINSLAND, H.D. The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement. *Composites: Part A*, v. 36, p. 449-460, 2005.
- <sup>58</sup>ROTHON, R.N. *Particulate-filled polymer composites*. Shrewsbury, Smithers Rapra Technology, 2003.
- <sup>59</sup>PAUL D.R.; ROBESON L.M. Polymer Nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, v. 49, p. 3187-3204, 2008.
- <sup>60</sup>BHOWMICK, A. K. *Current Topics in elastomers research*, Boca Raton, CRC Press, 2008.
- <sup>61</sup>GUPTA, R. K.; KENNEL, E.; KIM, K.J. *Polymer Nanocomposites Handbook*, Boca Raton, CRC Press, 2008.
- <sup>62</sup>MAITI, M.; BHATTACHARYA, M.; BHOWMICK, A. K. Elastomer nanocomposites. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 81, p. 384-469, 2008.
- <sup>63</sup>UTRACKI, L. A. *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Shrewsbury, Smithers Rapra Technology, 2004.
- <sup>64</sup>THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T. W. Nanocomposites in context. *Composites and Science Technology*, v. 65, p. 491-516, 2005.
- <sup>65</sup>RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, v. 28, p. 1539-1641, 2003.
- <sup>66</sup>PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, v. 33, p.1119-1198, 2008.
- <sup>67</sup>GIANNELIS, E. P. Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Advanced Materials*, v. 8, p. 29-35, 1996.
- <sup>68</sup>FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering C*, v. 23, p. 763-772, 2003.
- <sup>69</sup>LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, v. 15, p. 11-29, 1999.
- <sup>70</sup>KARGER-KOCSIS, J.; WU, C. M. Thermoset rubber/layered silicate nanocomposites. Status and future trends. *Polymer Engineering and Science*, v. 44, p. 1083-1093, 2004.

- 
- <sup>71</sup>KICKELBICK, G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Progress in Polymer Science*, v. 28, p. 83-114, 2003.
- <sup>72</sup>MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, F. R. *Science and Technology of Rubber*. San Diego, Academic Press, 2005.
- <sup>73</sup>ZHANG, Z.; ZHANG, L.; LI, Y.; XU, H. New Fabricate of styrene-butadiene rubber/montmorillonite nanocomposites by anionic polymerization. *Polymer*, v. 46, p. 129-136, 2005.
- <sup>74</sup>OSMAN, A.; CROCKETT, T. *Polymerization process for preparing butyl rubber nanocomposites*. United States Patent Application, U.S. 2010/0,036,037, 2010.
- <sup>75</sup>FRIEDRICH, K.; FAKIROV, S.; ZHANG, *Polymer composites. From nano- to macroscale*. Nova Iorque, Springer, 2005.
- <sup>76</sup>ZHENG G.; SONG, G.; LIU, W.; WANG, B.; LI, J. Preparation and properties of organo-montmorillonite/cis-1,4-polybutadiene rubber nanocomposites by solution intercalation. *Applied Clay Science*, v. 45, p. 50-53, 2009.
- <sup>77</sup>MAGARAPHAN, R.; THAIJAROEN, W.; LIM-OCHAKUN, R. Structure and properties of natural rubber and modified montmorillonite nanocomposites. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 76, p. 406-418, 2003.
- <sup>78</sup>BOKOBZA, L. New developments in rubber reinforcement. *Kautsch Gummi Kunstst*, v. 62, p. 23-27, 2009.
- <sup>79</sup>JOLY, S.; GARNAUD, G.; OLLITRAULT, R.; BOKOBZA, L. Organically modified layered silicates as reinforcing fillers for natural rubber. *Chemistry of Materials*, v. 14, p. 4202-4208, 2002.
- <sup>80</sup>YUSOFF, A. R. M.; AHMAD, A. B.; Thermally stimulated current measurements on epoxidized natural rubber (ENR50)-organically modified montmorillonite composite. *The European Physical Journal - Applied Physics*, v. 29, p. 167-171, 2005.
- <sup>81</sup>PAL, K.; RAJASEKAR, R.; KANG, D. J.; ZHANG, Z. X.; KIM, J. K.; DAS, C. K. Effect of epoxidized natural rubber-organoclay nanocomposites on NR/high styrene rubber blends with fillers. *Materials and Design*, v. 30, p. 4035-4042, 2009.
- <sup>82</sup>CATALDO, F. Preparation and properties of nanostructured rubber composites with montmorillonite. *Macromolecular Symposia*, v. 247, p. 67-77, 2007.
- <sup>83</sup>VARGHESE, S.; KARGER-KOCSIS, J. Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. *Polymer*, v. 44, p. 4921-4927, 2003.

- 
- <sup>84</sup>RAHMATPOUR, A.; ABDOLLAHI, M.; SHOJAEI, M. Structure and mechanical properties of 50/50 NR/SBR blend/pristine clay nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science: Physics*, v. 47, p. 523-531, 2008.
- <sup>85</sup>TAN, J., WANG, P., LUO, W., JIA, D. Rubber/clay nanocomposites by combined latex compounding and melt mixing: A masterbatch process. *Materials and Design*, v. 34, p. 825-831, 2011.
- <sup>86</sup>GAO, F. Clay/Polymer composites: the story. *Materials Today*, v. 7, p. 50-55, 2004.
- <sup>87</sup>WANG, Y.; ZHANG, L.; TANG, C.; YU, D. Preparation and characterization of rubber-clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 78, p. 1879-1883, 2000.
- <sup>88</sup>TABSAN, N., WIRASATE S., SUCHIVA K. Abrasion behavior of layered silicate reinforced natural rubber. *Wear*, v. 269, p. 394-404, 2010.
- <sup>89</sup>RAMORINO, G. BIGNOTTI, F., PANDINI, S., RICCÒ, T. Mechanical reinforcement in natural rubber/organoclay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 69, p. 1206-1211, 2009.
- <sup>90</sup>NAH, C.; RYU, H. J.; KIM, W. D.; CHANG, Y. W. Preparation and properties of acrylonitrile-butadiene copolymer hybrid nanocomposites with organoclays, *Polymer International*, v. 52, p. 1359-1364, 2003.
- <sup>91</sup>KADER, M. A.; KIM, K.; LEE, Y.-S.; NAH, C. Preparation and properties of nitrile rubber/montmorillonite nanocomposites via latex blending, *Journal of Material Science*, v. 41, p. 7341-7352, 2006.
- <sup>92</sup>WU, Y. P.; MA, Y.; WANG, Y. Q.; ZHANG, L. Q. Effects of characteristics of rubber, mixing and vulcanization on the structure and properties of rubber/clay nanocomposites by melt blending, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 289, p. 890-894, 2004.
- <sup>93</sup>GUERRA, B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 14, p. 289-294, 2004.
- <sup>94</sup>CANEVAROLO, S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, São Paulo, Artliber, 2004.
- <sup>95</sup>COWIE, J. M. G. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Nova Iorque, Intertext Books, 1973.
- <sup>96</sup>HIEMENZ, P. C. *Polymer Chemistry: The Basic Concepts*, Nova Iorque, Marcel Dekker Inc., 1984.
- <sup>97</sup>FELISBERTI, M. I.; CASSU, S. N. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova*, v. 28, p. 255-263, 2005.

- 
- <sup>98</sup>FERRY, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, Londres, Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1980.
- <sup>99</sup>CALLISTER JR., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*, Rio de Janeiro, LTC, 2002.
- <sup>100</sup>SMITH, L. P. *The Language of Rubber - An introduction to the specification and testing of elastomers*; Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993.
- <sup>101</sup>WANG, Y.; ZHANG, H.; WU, Y.; YANG, J.; ZHANG, L. Structure and properties of strain-induced crystallization rubber-clay nanocomposites by co-coagulating the rubber latex and clay aqueous suspension. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 96, p. 318-323, 2005.
- <sup>102</sup>ARROYO, M.; LOPEZ-MANCHADO, M. A.; HERRERO, B. Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds. *Polymer*, v. 44, p. 2447-2453, 2003.
- <sup>103</sup>SHARIF, J.; YUNUS, W.; MD Z. W.; MOHD DAHLAN, K. Z. H.; AHMAD, M. H. Preparation and properties of radiation crosslinked natural rubber/clay nanocomposites. *Polymer Testing*, v. 24, p. 211-217, 2005.
- <sup>104</sup>REINCKE, K.; HEINRICH, G.; GRELLMANN, W. Investigation of mechanical and fracture mechanical properties of elastomers filled with precipitated silica and nanofiller based upon layered silicates. *Rubber Chemistry Technology*, v. 77, p. 662-677, 2004.
- <sup>105</sup>HRACHOVA, J.; KOMADEL, P.; CHODAK, I. Natural rubber nanocomposites with organo-modified bentonite. *Clays and Clay Minerals*, v. 57, p. 444-451, 2009.
- <sup>106</sup>KUTZ, M. *Handbook of Materials Selection*. Nova Iorque, John Wiley & Sons, 2002.
- <sup>107</sup>SOUTHERN CLAY PRODUCTS - "CLOISITE<sup>®</sup> NA+ - TYPICAL PHYSICAL PROPERTIES BULLETIN". Disponível em: <http://www.scprod.com>. Acesso em 4 de fevereiro de 2011.
- <sup>108</sup>SOUTHERN CLAY PRODUCTS - "CLOISITE<sup>®</sup> 10A - TYPICAL PHYSICAL PROPERTIES BULLETIN". Disponível em: <http://www.scprod.com>. Acesso em 4 de fevereiro de 2011.
- <sup>109</sup>SOUTHERN CLAY PRODUCTS - "CLOISITE<sup>®</sup> 20A - TYPICAL PHYSICAL PROPERTIES BULLETIN", Disponível em: <http://www.scprod.com>. Acesso em 4 de fevereiro de 2011.

- 
- <sup>110</sup>MOUSA, A.; KARGER-KOCSIS, J. Rheological and thermodynamical behaviour of styrene/butadiene rubber-organoclay nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 286, p. 260-266, 2001.
- <sup>111</sup>GOMES, D.M.; KOWALSKI, E. L.; MUNARO, M.; ROBERT, E. R. Estudo de relaxações dielétricas e dinâmico-mecânicas da borracha natural por meio das técnicas de DMTA e TSC. *Revista Matéria*, v. 14, p. 1134-1145, 2009.
- <sup>112</sup>MORGAN, A.B.; GILMAN, J. W. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, p. 1329-1338, 2003.
- <sup>113</sup>CARRETERO-GONZÁLEZ, J.; RETSOS, H.; VERDEJO, R.; TOKI, S.; HSIAO, B. S.; GIANNELIS, E. P.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A. Effect of nanoclay on natural rubber microstructure, *Macromolecules*, v. 41, p. 6763-6772, 2008.
- <sup>114</sup>VARGHESE, S.; KARGER-KOCSIS, J.; GATOS, K.G. Melt compounded epoxidized natural rubber/layered silicate nanocomposites: structure-properties relationships, *Polymer*, v. 44, p. 3977-3983, 2003.
- <sup>115</sup>DAS, A.; COSTA, F. R.; WAGENKNECHT, U.; HEINRICH, G. Nanocomposites based on chloroprene rubber: effect of chemical nature and organic modification of nanoclay on the vulcanization behavior. *European Polymer Journal*, v. 44, p. 3456-3465, 2008.
- <sup>116</sup>ZHANG, L., WANG, Y., WANG, Y., SUI, Y., YU, D. Morphology and mechanical properties of clay/styrene-butadiene rubber nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 78, p. 1873-1878, 2000.
- <sup>117</sup>DALL'ANTONIA, A. C., MARTINS, M. A. Avaliação de Clones de Borracha Natural Crua por Ensaio Padrão e Análise Dinâmico-Mecânica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 239-245, 2006.
- <sup>118</sup>LOPEZ-MANCHADO, M. A.; HERRERO, B.; ARROYO, M. Organoclay-natural rubber nanocomposites synthesized by mechanical and solution mixing methods. *Polymer International*, v. 53, p. 1766-1772, 2004.
- <sup>119</sup>ZHENG, H.; ZHANG, Y.; PENG, Z.; ZHANG, Y. Influence of clay modification on the structure and mechanical properties of EPDM/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Testing*, v. 23, p. 217-223, 2004.
- <sup>120</sup>KATO, M.; TSUKIGASE, A.; TANAKA, H.; USUKI, H.; INAI, I. Preparation and properties of isobutylene-isoprene rubber-clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 44, p. 1182-1188, 2006.