

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Modificação das Propriedades dos Polímeros  
Comerciais de SBR e NBR a Partir da Incorporação  
de Nanopartículas Sintéticas.**

**Tatiane Moraes Arantes\***

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de  
concentração: FÍSICO-QUÍMICA

**Orientador:** Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo

\*Bolsista FAPESP

São Carlos - SP  
2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

A662mp

Arantes, Tatiane Moraes.

Modificação das propriedades dos polímeros comerciais de SBR e NBR a partir da incorporação de nanopartículas sintéticas / Tatiane Moraes Arantes. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

119 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Nanocompósitos. 2. Nanopartículas. 3. Elastômeros. 4. Argila. 5. Silica. I. Título.

CDD: 541.3 (20<sup>a</sup>)

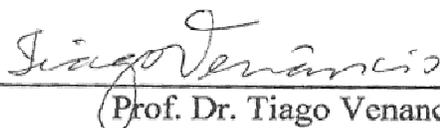
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Departamento de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Curso de Doutorado

---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado da candidata Tatiane Moraes Arantes, realizada em 23 de março de 2012:*



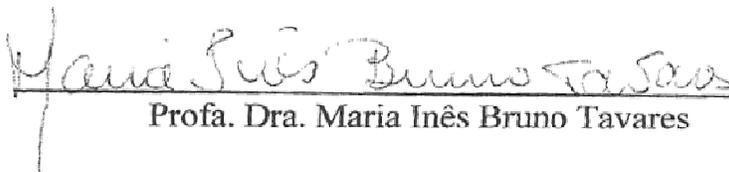
Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo



Prof. Dr. Tiago Venancio



Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho



Profa. Dra. Maria Inês Bruno Tavares



Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva

***Dedico este trabalho***

À Deus por tudo.

Ao Fernando pelo amor, dedicação, paciência e companheirismo.

A meus pais Laerte e Vanda, meus irmãos Thaís e Laércio e meus sobrinhos Daniel e Laerte Neto, por todo amor, confiança, carinho e apoio.

**“Não sei quantas almas tenho**

Não sei quantas almas tenho.  
Cada momento mudei.  
Continuamente me estranho.  
Nunca me vi nem acabei.  
De tanto ser, só tenho alma.  
Quem tem alma não tem calma.  
Quem vê é só o que vê,  
Quem sente não é quem é,

Atento ao que sou e vejo,  
Torno-me eles e não eu.  
Cada meu sonho ou desejo  
É do que nasce e não meu.  
Sou minha própria paisagem;  
Assisto à minha passagem,  
Diverso, móbil e só,  
Não sei sentir-me onde estou.

Por isso, alheio, vou lendo  
Como páginas, meu ser.  
O que sogue não prevendo,  
O que passou a esquecer.  
Noto à margem do que li  
O que julguei que senti.  
Releio e digo: "Fui eu?"  
Deus sabe, porque o escreveu.”

***Fernando Pessoa***

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo pela orientação, mas, sobretudo pelos ensinamentos e amizade.

Ao Prof. Dr. Elson Longo e ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pelas sugestões e discussões e disponibilizar o LIEC para realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Caio M. Paranhos por suas contribuições, em especial nas discussões e sugestões sobre toda a ciência dos Polímeros.

Ao Prof. Dr. Thiago Venâncio e ao Laboratório de RMN da UFSCar pelas medidas e discussões de RMN no estado sólido.

À todos os amigos do LIEC da cerâmica e da eletroquímica, em especial aos amigos do grupo: Luiz, Renata, Alexandre, Ronaldo, André, Lilian, Andressa, Alan, Talita e Felipe.

Aos técnicos do LIEC: Madalena, Rorivaldo e Ricardo pela ajuda com as medidas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Ao Ricardo Henrique Gonçalves pelas medidas de SAXS.

A FAPESP pela bolsa de doutorado. Ao CNPq, CAPES, CEPID/CMDMC e ao INCTMN.

A todos do departamento de química da UFSCar, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ).

A Nitriflex pelos látices de SBR e de NBR.

E meus agradecimentos a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	15
1.1. Nanocompósitos Poliméricos .....	15
1.2. Elastômeros .....	21
1.3. Nanocompósitos com Elastômeros .....	24
2. OBJETIVOS E METAS.....	35
2.1. Metas.....	35
2.1. Objetivos .....	35
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	36
3.1. Materiais.....	36
3.2. Síntese das Nanopartículas de Sílica (SiO <sub>2</sub> ) .....	36
3.3. Funcionalização das Nanopartículas de Laponita .....	37
3.4. Preparo dos Nanocompósitos .....	38
3.4.1. Nanocompósitos com Laponita .....	38
3.4.2. Nanocompósitos com Sílica .....	39
3.4.2. Nanocompósitos com as Nanopartículas Silanizadas .....	39
3.5. Caracterização .....	40
3.5.1. Difração de raios X (DRX) .....	40
3.5.2. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	40
3.5.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	40
3.5.4. Microscopia eletrônica de Varredura (FEG-SEM) .....	40
3.5.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) .....	41
3.5.6. Termogravimetria acoplada com Espectroscopia de Infravermelho (TGA-FTIR) .....	41
3.5.7. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	41
3.5.8. Análise dinâmico-mecânica (DMA) .....	43
3.5.9 – Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) .....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	44
4.1. Nanocompósitos com Laponita .....	44
4.2. Funcionalização da Laponita com TMSPM .....	74
4.3. Nanocompósitos com Laponita funcionalizadas com TMSPM.....	76
4.4. Síntese das nanopartículas de SiO <sub>2</sub> .....	84
4.5. Nanocompósitos com nanopartículas de SiO <sub>2</sub> .....	87
4.5. Funcionalização das nanopartículas de SiO <sub>2</sub> com TMSPM. ....	101

5. CONCLUSÕES .....	109
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	111

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do polímero SBR. ....	23
Figura 2. Estrutura química do polímero NBR. ....	23
Figura 3. Ilustração das diferentes estruturas formadas pela dispersão das argilas nos polímeros com os correspondentes resultados de difração de raios X e de microscopia de transmissão. Figura baseada na referência 7. ....	25
Figura 4. A) A argila Laponita é vendida como um pó seco que é facilmente dissolvido em água, resultando em um gel translúcido. B) Folhas de Laponita e as partículas do polímero formando um sistema coloidal estável em água. ....	27
Figura 5. Esquema ilustrativo do preparo dos nanocompósitos pela mistura coloidal do látex polimérico com a dispersão aquosa coloidal das nanopartículas. Figura baseada na referência 8. ....	38
Figura 6. Representação esquemática da sequência de pulsos utilizada para a determinação do $T_1H^{89}$ . ....	42
Figura 7. Unidades estruturais da argila composta por tetraedros de silício e octaedros de hidróxido de magnésio. Figura baseada na referência 90. ....	44
Figura 8. Difrátogramas de raios X dos nanocompósitos de SBR para diferentes porcentagens de Laponita. ....	45
Figura 9. A) Espectros de infravermelho do SBR e do SBR com diversas proporções de Laponita. B) Ampliação da região compreendida entre 900 e 650 $cm^{-1}$ . ....	46
Figura 10. Difrátogramas de raios X dos nanocompósitos de NBR para diferentes porcentagens de Laponita. ....	48
Figura 11. A) Espectros de infravermelho do NBR e do NBR com diversas proporções de Laponita. B) Ampliação da região compreendida entre 1200 e 800 $cm^{-1}$ . ....	48
Figura 12. Curva de DSC para os nanocompósitos de Laponita e NBR e para os nanocompósitos de Laponita e SBR. ....	49
Figura 13. TGA dos polímeros puros e dos nanocompósitos com 5% de Laponita em massa. Esquerda: NBR e nanocompósito NBR/Laponita. Inset: DTG do NBR e do nanocompósito. Direita: SBR e o nanocompósito SBR/Laponita. Inset: DTG do SBR e do nanocompósito. ....	50
Figura 14. FTIR dos gases oriundos da degradação térmica do NBR e do nanocompósito de NBR com 5% de Laponita. ....	52
Figura 15. FTIR dos gases oriundos da degradação térmica do SBR e do nanocompósito de SBR com 5% de Laponita. ....	53
Figura 16. Perfil de SAXS para o NBR puro e o SBR puro e para os nanocompósitos com diferentes teores de Laponita. ....	54

Figura 17. Gráfico de Guinier para o NBR e o SBR puros e seus nanocompósitos com diferentes teores de Laponita. ....	59
Figura 18. Medidas de DMA para os nanocompósitos de SBR e NBR com diferentes teores de Laponita. ....	61
Figura 19. Espectro RMN $^{13}\text{C}$ no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS: a) SBR; b) nanocompósito SBR/LAP 1% e c) nanocompósito SBR/LAP 5%. ....	67
Figura 20. Espectro RMN $^{13}\text{C}$ no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS: a) NBR; b) nanocompósito NBR/LAP 1% e c) nanocompósito NBR/LAP 5%. ....	69
Figura 21. Número dos carbonos nos grupos acrilonitrila e butadieno utilizados na atribuição dos espectros de RMN. ....	70
Figura 22. Exemplo de estrutura da cadeia de NBR para o carbono 2 do grupo batadiene entre grupos acrilonitrila. ....	70
Figura 23. Espectro de RMN $^{29}\text{Si}$ CP/MAS para os nanocompósitos de SBR e Laponita. ....	73
Figura 24. Estrutura da argila esmectita, com OH e átomos de silício em destaque. (a) Perspectiva lateral. Os oxigênios dos grupos OH são mostrados como círculos pretos cheios. (b) vista de cima. As linhas que conectam os átomos de oxigênio não são ligações, servem para delinear os tetraedros e octaedros de oxigênio na estrutura. Na montmorilonita, os sítios octaédricos (círculos grandes no centro da camada de (a)) são ocupados por $\text{Al}^{3+}$ ; $\text{Mg}^{2+}$ e $\text{Fe}^{3+}$ ; Na hectorita, elas são $\text{Mg}^{2+}$ e $\text{Li}^+$ . Figura retirada da ref. 123. ....	74
Figura 25. Difratogramas de raios X da Laponita (Lap) e da Laponita funcionalizada com TMSPM (Lap/TMSPM). ....	75
Figura 26. FTIR das Laponita (Lap) e da Laponita funcionalizada com o silano (Lap/TMSPM). ....	76
Figura 27. Difratogramas de raios X dos nanocompósitos de SBR e NBR para diferentes porcentagens de Laponita. ....	77
Figura 28. Espectros de infravermelho do SBR e do SBR com diversas proporções de Laponita. ....	78
Figura 29. Curva de DSC para o SBR e o NBR e seus nanocompósitos com difetes teores de Laponita modificada com o silano TMSPM (LAP-TMSPM). ....	79
Figura 30. Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ no estado sólido utilizando a técnica MAS: a) SBR; b) nanocompósito SBR/LAP-TMSPM 1% e c) nanocompósito SBR/LAP-TMSPM 5%. ....	80
Figura 31. Espectro de RMN $^{29}\text{Si}$ CP/MAS para os nanocompósitos de SBR e Laponita funcionalizadas com o TMSPM. ....	83
Figura 32. MEV/FEG e TEM das nanopartículas de $\text{SiO}_2$ sintetizadas em diferentes condições de síntese: A) 0,06 mol de $\text{NH}_3$ e 0,04 mol de TEOS e sem adição de	

água; B) 0,06 mol de  $\text{NH}_3$  e 0,02 mol de TEOS e sem adição de água; C) 0,03 mol de  $\text{NH}_3$  e 0,04 mol de TEOS e sem adição de água; D) 0,03 mol de  $\text{NH}_3$  e 0,02 mol de TEOS e sem adição de água; E) 0,06 mol de  $\text{NH}_3$  e 0,04 mol de TEOS e 0,10 mol de água; F) 0,06 mol de  $\text{NH}_3$  e 0,02 mol de TEOS e 0,10 mol de água; G) 0,03 mol de  $\text{NH}_3$  e 0,04 mol de TEOS e 0,10 mol de água; H) 0,03 mol de  $\text{NH}_3$  e 0,02 mol de TEOS e 0,10 mol de água..... 85

Figura 33. Difrátogramas de raios X dos nanocompósitos de SBR e NBR com diferentes porcentagens de  $\text{SiO}_2$ ..... 87

Figura 34. Perfil de SAXS para SBR e o NBR puro e para os nanocompósitos com diferentes teores de  $\text{SiO}_2$ . ..... 88

Figura 35. Representação esquemática da rede tridimensional de sílica formada ao longo da matriz polimérica (a) e (b) seria a visualização de um corte bidimensional. Figura baseada no artigo de Mélé et al. 134..... 90

Figura 36. Espectros de infravermelho do NBR e do SBR com diversas proporções de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ . ..... 90

Figura 37. Curva de DSC para os nanocompósitos de SBR e NBR com sílica. .... 92

Figura 38. Medidas de DMA para os nanocompósitos de SBR e NBR com diferentes teores de sílica. .... 94

Figura 39. Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS: a) SBR; b) nanocompósito SBR/ $\text{SiO}_2$  1% e c) nanocompósito SBR/ $\text{SiO}_2$  5%. ..... 97

Figura 40. Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS: a) NBR; b) nanocompósito NBR/ $\text{SiO}_2$  1% e c) nanocompósito NBR/ $\text{SiO}_2$  5%. ..... 99

Figura 41. Representação esquemática da funcionalização das nanopartículas de sílica pelo organosilano TMSPM. Figura baseada na referência 138. .... 102

Figura 42. FTIR das nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  e das nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ -TMSPM. .... 102

Figura 43. Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS das nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  e das nanopartículas funcionalizadas com TMSPM. .... 103

Figura 44. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  das nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , das nanopartículas funcionalizadas com TMSPM e do silano TMSPM. Utilizando como solvente o  $\text{CDCl}_3$ . .... 104

Figura 45. Difrátogramas de raios X dos nanocompósitos de SBR e de NBR para diferentes porcentagens de  $\text{SiO}_2$  funcionalizadas com TMSPM..... 105

Figura 46. Espectros de infravermelho do SBR e do SBR com diversas proporções de  $\text{SiO}_2$  funcionalizadas com TMSPM. .... 106

Figura 47. Curva de DSC para os nanocompósitos de SBR e NBR com as nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ -TMSPM..... 107

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Características físico-químicas para o SBR.....	36
Tabela 2. Características físico-químicas para o NBR.....	36
Tabela 3. Valores de temperatura de transição vítrea $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) para os nanocompósitos, determinadas a partir das curvas de DSC. ....	49
Tabela 4. Tamanho dos domínios (d) e a distância de correlação ( $L_c$ ) para os polímeros puros e para os nanocompósitos. ....	56
Tabela 5. Valores de expoente D para os nanocompósitos com diferentes teores de Laponita. ....	57
Tabela 6. Propriedades de amortecimento calculados para os nanocompósitos de SBR ou NBR com diferentes teores de Laponita. ....	65
Tabela 7. Deslocamento químicos para os espectros RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ =ppm) do SBR e dos nanocompósitos de SBR/LAP. ....	67
Tabela 8. Deslocamento químicos para os espectros RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ =ppm) do NBR e dos nanocompósitos de NBR/LAP. ....	70
Tabela 10. Tempo de relaxação longitudinal spin-rede do H ( $T_1H$ ), para o SBR e o NBR e para os nanocompósitos de SBR e NBR com diferentes teores de Laponita.	72
Tabela 10. Valores de temperatura de transição vítrea $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) para o SBR e o NBR e para seus nanocompósitos com Laponita modificada com TMSPM, determinadas a partir das curvas de DSC. ....	79
Tabela 11. Deslocamento químicos para os espectros RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ =ppm) do SBR e para os nanocompósitos de SBR/Lap-TMSPM. ....	81
Tabela 12. Tempo de relaxação spin-rede do H ( $T_1H$ ), para o SBR, os nanocompósitos SBR e Laponita modificada com TMSPM. ....	82
Tabela 13. Tamanho médio das nanopartículas de sílica em função das diferentes condições de síntese. ....	85
Tabela 14. Tamanho dos domínios (d) e a distância de correlação ( $L_c$ ) para os polímeros puros e para os nanocompósitos de SBR com diferentes teores de sílica. ....	89
Tabela 15. Tamanho dos domínios (d) e a distância de correlação ( $L_c$ ) para os polímeros puros e para os nanocompósitos de NBR com diferentes teores de sílica. ....	89
Tabela 16. Valores de temperatura de transição vítrea $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) para os nanocompósitos, determinadas a partir das curvas de DSC. ....	92

Tabela 17. Propriedades de amortecimento calculados para os nanocompósitos de SBR ou NBR com diferentes teores de sílica. ....	95
Tabela 18. Deslocamento químicos para os espectros RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ =ppm) do SBR e dos nanocompósitos de SBR/SiO <sub>2</sub> .....	97
Tabela 19. Deslocamento químicos para os espectros RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ =ppm) do NBR e dos nanocompósitos de NBR/SiO <sub>2</sub> . ....	99
Tabela 20. Tempo de relaxação longitudinal spin-rede do H ( $T_1H$ ), para o SBR e o NBR e para os nanocompósitos de SBR e NBR com diferentes teores de Laponita. ....	100
Tabela 21. Valores de temperatura de transição vítrea $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) para os nanocompósitos, determinadas a partir das curvas de DSC. ....	108

## RESUMO

### **MODIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS COMERCIAIS DE SBR E NBR A PARTIR DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS SINTÉTICAS.**

Inúmeros esforços têm se concentrado na busca por novos materiais que envolvem menor custo, maior durabilidade e menor impacto ambiental. Neste sentido, nanocompósitos poliméricos tornaram-se foco de muitos grupos de pesquisa devido às suas excelentes propriedades mecânicas e térmica. Neste trabalho, foram preparados nanocompósitos com o copolímero de estireno-butadieno (SBR) e com o copolímero de acrilonitrila-butadieno (NBR) por meio da simples mistura dos componentes por rota coloidal, com nanopartículas de sílica e com a argila sintética Laponita com e sem modificação superficial com o com o silano 3(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPM).

Os nanocompósitos de SBR e NBR com Laponita apresentaram estrutura esfoliada com a presença de tactoides de argila intercalados pela matriz polimérica, com homogeneidade a nível nanométrico e menor mobilidade molecular. Os nanocompósitos apresentaram maior estabilidade térmica que os polímeros puros e as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de NBR e SBR com Laponita mostraram um aumento no módulo de armazenamento e no módulo de perda, com significativo aumento nas propriedades de amortecimento (ruído, vibração). Também foram preparados nanocompósitos de SBR e NBR com Laponita funcionalizada com o silano TMSPM, e apresentaram estrutura intercalada com a presença de tactoides. Houve a redução na mobilidade molecular e o aumento na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) com ou aumento no teor de Laponita.

As nanopartículas de sílica foram sintetizadas por meio da hidrólise e condensação controlada do tetraetilortosilicato (TEOS) em meio alcoólico. Além disso, as nanopartículas de sílica foram funcionalizadas com o organossilano TMSPM. Os nanocompósitos de SBR e NBR com diferentes teores de sílica com e sem a funcionalização superficial foram preparados por meio da rota coloidal. Nos nanocompósitos foi observada que as nanopartículas de sílica com e sem modificação apresentaram estrutura tridimensional na forma de aglomerados. Os nanocompósitos de SBR e NBR com a sílica mostraram redução na  $T_g$ , em cerca de 10 °C, maiores módulos de armazenamento e de perda e propriedades de amortecimento, com o aumento na quantidade de sílica.

## **ABSTRACT**

### **MODIFICATION OF THE PROPERTIES OF THE COMMERCIAL POLYMERS SBR AND NBR FROM THE INCORPORATION OF SYNTHETIC NANOPARTICLES.**

Numerous efforts have focused on the search for new materials involving lower cost, greater durability and, especially, lower environmental impact. In this sense, polymer nanocomposites have become the focus of many research groups because of their superior mechanical and thermal properties. In this work, nanocomposites of SBR and NBR with silica nanoparticles and synthetic clay Laponite, without and with the surface modification with silane 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate (TMSPM), were prepared by means of simple mix of components using the colloidal route.

The nanocomposites of SBR and NBR with Laponite showed exfoliated structure, with the presence of clay tactoids intercalated by the polymeric matrix, with homogeneity at the nanometric level and lower molecular mobility. The nanocomposites had increase in the thermal stability than the pure polymer and the mechanical properties showed a increase in storage modulus, loss modulus and damping properties (noise, vibration). Nanocomposites of SBR and NBR with Laponite functionalized with TMSPM also been prepared and presented structure intercalated with the presence of clays tactoids. There was a reduction in molecular mobility and increased in the glass transition temperature ( $T_g$ ) with increase of the Laponite content.

The silica nanoparticles were synthesized by controlled hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate (TEOS) in an alcoholic medium. In addition, silica nanoparticles are functionalized with TMSPM. The nanocomposites of SBR and NBR with silica nanoparticles with and without the surface functionalization were prepared by the colloidal route. Nanocomposites showed silica agglomerates in the form three-dimensional structure nanoparticles with and without modification in the SBR and NBR. The nanocomposites of SBR and NBR with silica showed a decrease in  $T_g$ , around 10 °C, increase in storage and loss modulus and damping properties with the increased amount of silica.

## 1. INTRODUÇÃO

Os nanocompósitos poliméricos são materiais que tem despertado elevado interesse científico e tecnológico por possuírem propriedades mecânicas e térmicas diferenciadas quando comparados aos polímeros puros ou aos compósitos tradicionais. Por isso, existem inúmeros trabalhos a respeito da formação de nanocompósitos utilizando diferentes elastômeros, por diferentes formas de preparo, e em todos há um relato das melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira. Entretanto, além da melhoria de propriedades, há a necessidade de se entender físico-quimicamente o que ocorre com a matriz polimérica na presença das nanopartícula, e correlacionar a influência da forma e do tamanho das nanopartículas, as diferenças entre os sistemas compatibilizados por interações inter-moleculares e por ligações covalentes nanopartícula/polímero, com as propriedades finais dos nanocompósitos. Neste trabalho foram preparados nanocompósitos do colpolímero de estireno-butadieno (SBR) e com o copolímero de acrilonitrila-butadieno (NBR) com nanopartículas de sílica e com a argila sintética Laponita por meio da rota coloidal por mistura via látex. Também foram preparados nanocompósitos com estas nanopartículas funcionalizadas com o agente de acoplamento silano, o 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPM). Todos os nanocompósitos foram caracterizados, morfológica e estruturalmente por difração de raios X, espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS), ressonância magnética nuclear e espectroscopia de infravermelho. Os materiais também foram caracterizados quanto às suas propriedades térmicas e termo-mecânicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria e por ensaios dinâmico-mecânicos (DMA). A partir dos dados experimentais, foi possível elucidar a inter-relação entre a estrutura e as propriedades dos nanocompósitos de SBR e NBR.

### 1.1. Nanocompósitos Poliméricos

Um material compósito, natural ou sintético, pode ser descrito como todo aquele que é formado por duas ou mais fases separadas por uma interface, de tal forma que algumas das suas propriedades sejam modificadas pela interação

dessas distintas fases<sup>1</sup>. Este comportamento sinérgico entre as fases constituintes do material compósito pode ser tanto positiva (resultando no aumento da intensidade de uma propriedade) quanto negativa (com redução da intensidade). O benefício de se inibir ou intensificar uma dada propriedade depende do tipo de aplicação que se espera dar a este material compósito.

A incorporação de uma segunda fase, geralmente inorgânica, a um polímero puro para se obter um material compósito que apresente propriedades diferenciadas ou custos reduzidos se tornou um procedimento comum e amplamente utilizado pela indústria. Por outro lado, o advento dos nanocompósitos representou uma alternativa aos compósitos convencionais em função das qualidades que esses nanomateriais costumam apresentar, como maior leveza e maior resistência mecânica e química <sup>2</sup>. O termo nanocompósitos foi introduzido por Roy et al.<sup>3</sup>, na década de 80, para designar materiais compósitos contendo pelo menos, uma das suas fases dispersas com dimensões nanométricas. Nesta escala, mesmo em pequenas quantidades, a presença dessas nanopartículas promove melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, e físico-químicas dos polímeros, quando comparados aos polímeros puros ou aos compósitos poliméricos tradicionais<sup>4</sup>.

Os nanocompósitos mantêm a processabilidade e a densidade do polímero puro, pois são necessárias baixas quantidades de nanopartículas para alcançar melhorias nas propriedades mecânicas, enquanto que os compósitos poliméricos convencionais empregam elevadas quantidades de reforços inorgânicos para alcançar as propriedades mecânicas desejadas. Além disso, o alto teor de reforço pode trazer desvantagens nas propriedades do compósito, tais como o aumento na densidade do produto e a perda da tenacidade devido à incompatibilidade interfacial entre o polímero e o reforço inorgânico. Conseqüentemente, a processabilidade do material com o elevado teor de aditivo inorgânico torna-se mais difícil, dificultando a dispersão do reforço inorgânico na matriz polimérica. Já a dispersão em nível nanométrico aumenta a área de contato entre o reforço e o polímero, melhorando a compatibilidade entre as fases e devido ao reforço ter dimensões reduzidas, o material resultante pode apresentar transparência ótica <sup>5</sup>. A incorporação de reforços inorgânicos em polímeros resulta em materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas

ou elétricas melhoradas <sup>6-9</sup>, tudo isso mantendo ou melhorando as características de processabilidade dos polímeros <sup>10,11</sup>.

Os nanocompósitos costumam ser classificados pelo tipo de nanopartículas incorporadas, que podem ser esferas, fibras ou placas bidimensionais de espessura nanométrica <sup>6,7</sup>. No fim da década de 80, pesquisadores da Toyota desenvolveram uma classe de nanocompósitos obtidos a partir da poliamida 6.6 (Nylon) e argilas do tipo montmorilonitas modificadas <sup>12</sup>. Alguns trabalhos recentes mostram que o uso deste tipo de argilas na obtenção de nanocompósitos resulta em ganhos na resistência mecânica e química <sup>13-16</sup>, barreira a gases <sup>5,17-19</sup>, e nas características corta-fogo <sup>20</sup>.

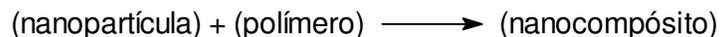
Além das argilas, existem muitas outras espécies nanométricas que podem ser utilizadas para a síntese de nanocompósitos, possibilitando aplicações não restritas ao desempenho mecânico dos materiais. Estes materiais apresentam várias propriedades diferenciadas, que não são obtidas através de seus constituintes isolados, como a condutividade elétrica, fluorescência, características fotocatalíticas, etc. Por exemplo, Oliveira et al. <sup>21</sup> observaram um aumento na condutividade da polianilina com a inserção de nanopartículas de prata. Recentemente, foi publicada a formação de um nanocompósito luminescente por meio da incorporação de nanopartículas de ZnS dopados com Mn em uma matriz de polimetil metacrilato (PMMA) <sup>22</sup>. Também são encontradas diversas referências ao uso de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  <sup>23</sup>,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  <sup>24</sup>, silicatos fibrosos ou mesmo hidróxidos lamelares <sup>25</sup> para o preparo de nanocompósitos poliméricos. Também foram pesquisados Polímeros com propriedades magnéticas preparados pela incorporação de óxidos como o  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  <sup>26</sup>. Huynh et al. obtiveram células solares poliméricas com rendimento de 6,5% de conversão de luz solar em energia elétrica a partir da incorporação de nanopartículas de CdSe em poli(3-hexiltiofeno) <sup>27</sup>, o que é considerado um rendimento alto para células solares híbridas em relação aos 2% observados em células orgânica/inorgânicas.

Nos últimos anos foram preparadas nanocompósitos com inúmeros polímeros, considerando que a etapa crítica para a formação de qualquer tipo de nanocompósito é a dispersão das espécies nanométricas na matriz polimérica. A estratégia de síntese adotada depende da compatibilidade das

nanopartículas com a matriz polimérica usada <sup>14</sup>, sendo que as propriedades reológicas dos nanocompósitos são influenciadas pela morfologia das nanopartículas e pela sua dispersão na matriz polimérica <sup>28</sup>. Por isso, a estratégia de síntese escolhida determinará ou não a necessidade de um pré-tratamento do material nanométrico. Se as superfícies das nanopartículas forem compatíveis com o polímero, será possível promover sua incorporação direta na matriz polimérica, o que geralmente ocorre quando são utilizados polímeros solúveis em água, como o polioxietileno (PEO) ou a polivinilpirrolidona (PVP). Por outro lado, muitos polímeros como o polietileno e o polipropileno são hidrofóbicos, devido a sua baixa polaridade. Neste caso, é necessário algum tipo de pré-tratamento em uma das fases, como a funcionalização da superfície das nanopartículas ou seu encapsulamento, o uso de técnicas de polimerização “*in situ*”, preparo de blendas ou mesmo trabalhando com polímeros em fase coloidal <sup>29</sup>.

Em sua maioria, os nanocompósitos podem ser preparados por três estratégias de sínteses, ainda que por vezes sejam utilizadas mais de uma estratégia para a obtenção de um material complexo <sup>9</sup>.

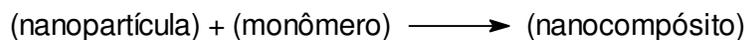
1-Simples mistura dos componentes:



2 - Síntese das nanopartículas “*in situ*”:



3 -Polimerização “*in situ*”:



Cada uma das três estratégias exibe vantagens e desvantagens relativas. Por exemplo, a simples mistura dos componentes é a estratégia mais utilizada pelo setor industrial para a produção de nanocompósitos. Tem sido comum dissolver os polímeros em um solvente apropriado e então adicionar as espécies nanométricas compatíveis com o sistema. Após a retirada do solvente, obtém-se o nanocompósito desejado. Apesar de sua aparente simplicidade, existem inúmeros procedimentos possíveis que levam a compatibilização das distintas fases constituintes. Muitos grupos empregam

polímeros que se apresentam como uma dispersão coloidal na forma de látex ou de emulsão, para contornarem a necessidade de dissolvê-lo e ainda tiram proveito da tendência de muitas nanopartículas serem facilmente dispersas no meio coloidal <sup>29</sup>. Outro método amplamente utilizado é a funcionalização da superfície das nanopartículas antes de sua adição à matriz polimérica <sup>30-32</sup>. Neste caso, pode-se conseguir que as nanopartículas interajam covalentemente com as cadeias poliméricas, modificando completamente o micro-ambiente no qual estão inseridas <sup>33,34</sup>. Esta abordagem pode ser aplicada para nanopartículas com qualquer formato, tamanho e composição. Além disso, pode-se simplesmente encapsular as nanopartículas com algum polímero ou com algum surfactante. Neste caso, a compatibilidade entre a fase nanométrica inorgânica e a fase orgânica polimérica resulta da presença desta camada intermediária. Essas nanopartículas encapsuladas podem ser facilmente incorporadas ao polímero por fusão. Inclusive, existe referência ao uso de extrusoras convencionais para a incorporação dessas nanopartículas encapsuladas <sup>24</sup>.

Por outro lado, a síntese das nanopartículas “*in situ*” envolve métodos de preparação bastante sofisticados e amplamente empregados em diversas áreas da Química dos Materiais <sup>35-38</sup>. De modo geral, as técnicas mais empregadas são aquelas classificadas por Yoshimura como “Soft Solution Methods” <sup>39</sup>. Especificamente para a síntese de nanopartículas “*in situ*” para a produção de nanocompósitos, são empregados dois métodos que envolvem reações do tipo sol-gel e materiais estruturantes também conhecidos como “*self-assembly*” <sup>40</sup>.

A síntese de nanopartículas “*in situ*” por meio de reações sol-gel tem sido aplicada na obtenção de sistemas compósitos que requerem grande homogeneidade e transparência, como aqueles desenvolvidos para aplicações ópticas <sup>41</sup>. Nestes casos são utilizados polímeros que apresentem grupos funcionais que possam estabelecer interações atrativas com a fase inorgânica nanométrica, como por exemplo o polimetilmetacrilato (PMMA), o polivinilacetato (PVAc), ou mesmo as poliamidas. As reações sol-gel ocorrem a partir de precursores inorgânicos do tipo  $ROM(OR')_3$ , em que M é freqüentemente Si ou Ti, e R e R' são grupos orgânicos não hidrolisáveis. As reações envolvidas neste processo são aquelas nas quais os grupos OR são

substituídos por grupos silanol (Si-OH). Estes grupos podem reagir entre si ou com outros grupos OR por meio de reações de condensação, formando ligações siloxano, originando uma rede tridimensional de sílica. À medida que a condensação progride, o solvente fica retido no interior dos poros da estrutura e obtém-se um gel que se torna progressivamente mais denso. Na seqüência, os grupos OR' dos derivados alcóxido são hidrolisados na presença da matriz polimérica, seguida de reações de condensação, levando à formação de um gel no qual o polímero fica retido <sup>41,42</sup>. Os tetraalcóxidos de Si ou Ti são os precursores comerciais mais usados nas sínteses das nanopartículas pelas rotas sol-gel, com especial destaque para o tetraetilortosilicato (TEOS), usado para se obter nanosílicas <sup>43</sup>.

Em grande parte, as propriedades do compósito são determinadas pelas características do polímero. Assim, a polimerização “*in situ*” na presença das nanopartículas possibilita tanto um rigoroso controle das propriedades físico-químicas da matriz polimérica quanto uma distribuição uniforme das nanopartículas, o que refletirá diretamente nas propriedades finais do nanocompósito. Neste caso, destacam-se os nanocompósitos preparados a partir das poliolefinas, poliésteres (insaturados), resinas epóxi, poliuretanas e as poliamidas e poliimidas. De modo geral, as nanopartículas recebem algum tipo de tratamento em sua superfície exatamente para permitir sua solubilização, algumas vezes fazendo uso de técnicas de encapsulamento <sup>44</sup>. Huang et al. modificaram as superfícies da argila montmorilonita simultaneamente à polimerização polietileno, sendo obtidos nanocompósitos com melhorias significativas na miscibilidade entre o polietileno e as lamelas de argila <sup>45</sup>.

Quando a técnica de emulsão é utilizada para a polimerização, há necessidade de um rigoroso controle dos parâmetros experimentais. O solvente nestes casos é geralmente a água e envolve um iniciador solúvel, surfactantes e monômeros insolúveis ou pouco solúveis. A reação de polimerização ocorre preferencialmente no interior das micelas formadas. A principal vantagem deste método é o controle sobre o tamanho das cadeias poliméricas e sobre a distribuição das massas moleculares. Muitos grupos têm utilizado a possibilidade de intercalar monômeros nas galerias de compostos lamelares para se obter nanocompósitos de alto desempenho <sup>46-48</sup>.

A estratégia de preparação de nanocompósitos de matriz polimérica por meio da polimerização “*in situ*” na presença das nanopartículas requer um conhecimento prévio das condições e do mecanismo de polimerização, assim como a seleção criteriosa dos monômeros adequados. Contudo, uma vez estabelecidas às condições, permite preparar nanofilamentos, fibras ou até filmes finos, e se os monômeros possuírem o tamanho e a geometria apropriada, poderão ser inseridos nos poros ou canais de uma estrutura micro ou mesoporosa por troca iônica ou inclusão direta, empregando um gás ou de uma fase líquida. Este método tem sido na verdade referido como uma das estratégias mais promissoras, e a tendência parece apontar para a sua aplicação cada vez mais variada, quer de reforços inorgânicos, quer de matrizes poliméricas.

Por sua vez, a polimerização em massa é relativamente rápida quando comparada às outras técnicas de síntese e dispensa o uso de solventes. Todavia, a formação de um sistema de alta viscosidade durante o processo de síntese pode dificultar a dispersão das nanopartículas inorgânicas. Ainda assim, é um dos processos industriais de maior aplicabilidade para a obtenção de nanocompósitos, pois as indústrias utilizam os equipamentos já disponíveis em sua produção e muitas vezes já amortizados, não sendo necessários investimentos ou contratações.

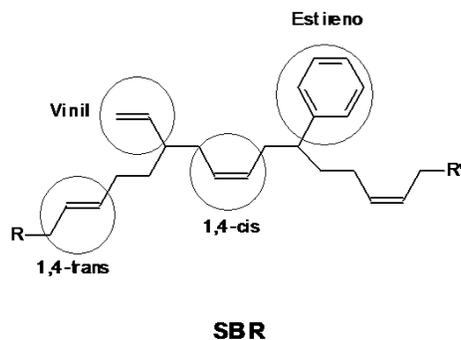
## 1.2. Elastômeros

Elastômeros ou borrachas são termos empregados de maneira análoga para designar uma classe de materiais cuja característica peculiar é apresentar uma notável deformação reversível a baixos valores de tensão. Esses materiais possuem a habilidade de serem deformados segundo níveis de deformação muito elevados e, em seguida, retornarem elasticamente às suas formas originais <sup>49</sup>. A palavra inglesa para designar borracha, *rubber*, é proveniente de seu primeiro uso como apagador. A palavra borracha, em português, teve sua origem nas primeiras aplicações úteis deste produto em Portugal, quando foi utilizada na fabricação de *botijas*, em substituição às chamadas *borrachas de couro*, que os portugueses usavam no transporte de vinhos.

Devido à presença de duplas ligações nas cadeias poliméricas da borracha, é possível ocorrer um processo de reticulação, conhecido por vulcanização. Na maioria das reações de vulcanização, compostos de enxofre são adicionados ao elastômero aquecido. Cadeias de átomos de enxofre se ligam com as cadeias poliméricas adjacentes, formando ligações cruzadas. A borracha natural não vulcanizada é mole e pegajosa, e possui baixa resistência à abrasão. O módulo de elasticidade, o limite de resistência à tração e a resistência à degradação por oxidação são melhorados por vulcanização.

A borracha natural foi o primeiro elastômero de utilização industrial. É obtida pela extração da seiva, que forma um látex, de algumas árvores, principalmente da Seringueira (*Hevea brasiliensis*), sendo constituído em sua maioria por *cis*-1,4-poli-isopreno. Esse polímero está presente na forma de partículas coloidais estáveis aproximadamente esféricas com diâmetro de 20 a 1300 nm. Contudo, o látex natural fresco contém pequenas quantidades de proteínas, lipídeos e fosfolipídios, carboidratos, aminoácidos, outros ácidos orgânicos e compostos inorgânicos. Contém também pequenas quantidades de outras fases particuladas de estruturas complexas<sup>50</sup>. Embora no início de sua utilização industrial toda borracha fosse proveniente de fonte vegetal, grande parte dos elastômeros atualmente conhecidos tem sua origem nos derivados de petróleo.

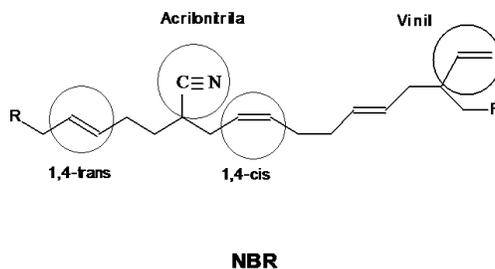
A borracha de estireno-butadieno (SBR) é o copolímero de estireno e butadieno (figura 1). O primeiro registro de sua síntese foi em 1929 na Alemanha por Tchunkur e Bock, que descobriram que misturas de butadieno e estireno, na proporção de 3:1, poderiam ser copolimerizados em emulsão. O copolímero, por possuir melhores propriedades após a vulcanização do que a borracha de butadieno despertou de imediato o interesse da indústria. A produção em escala industrial do SBR começou após a Primeira Guerra Mundial com a denominação inicial de BUNA S. Durante a Segunda Guerra Mundial o SBR começou a ganhar importância quando parte do sudeste asiático foi tomado pelo império japonês, interrompendo o fornecimento de borracha natural para os países aliados. Assim, o desenvolvimento de um material que tivesse propriedades similares a borracha natural, como o SBR, foi favorecido.



**Figura 1.** Estrutura química do polímero SBR.

Atualmente o SBR é o elastômero sintético de maior utilização mundial, e junto com a borracha natural, compartilham cerca de 75% do mercado mundial de elastômeros, sendo utilizado principalmente na indústria automobilística. Muitos produtos podem ser feitos com SBR, assim ele é utilizado em diversos segmentos industriais diferentes, concentrando seu uso na fabricação de pneus, material cirúrgico, mangueiras, solados de calçados entre outras <sup>51</sup>.

Outra borracha que apresenta significativa importância industrial é a borracha nitrílica (NBR), copolímero de acrilonitrila-butadieno (figura 2). Este copolímero começou a ser produzido há aproximadamente 60 anos, começou a ser produzido em escala industrial após a Primeira Guerra Mundial, com a denominação inicial de BUNA N. O NBR tem grande utilização, principalmente, devido a sua resistência a solventes. Essa característica é interessante, do ponto de vista comercial, quando são necessários materiais resistentes a solventes à base de hidrocarbonetos, por isso utilizado em artefatos que tenham contato direto com combustíveis. O NBR também é utilizado em misturas com outros elastômeros para aumentar a resistência a óleos desses elastômeros <sup>51</sup>.



**Figura 2.** Estrutura química do polímero NBR.

### 1.3. Nanocompósitos com Elastômeros

Mesmo hoje em dia, o negro de fumo continua a ser o mais importante agente de reforço na indústria da borracha. Cerca de 5 milhões de toneladas de negro de fumo são consumidas mundialmente anualmente, enquanto que apenas 250 mil toneladas de sílica de diferentes séries (incluindo a sílica de alta dispersão) são usados a cada ano <sup>52</sup>. Contudo, devido à sua natureza poluente, à sua cor e a sua dependência do petróleo como matéria-prima, os pesquisadores estão buscando outros agentes de reforços que substituam o negro de fumo. Um dos agentes de reforços que mais pesquisado para a substituição do negro de fumo é a sílica. No entanto, como a sílica pouco reativa com a borracha, agentes de acoplamento silanos são usados para a modificação de sua superfície <sup>53</sup>. Porém, o tempo de cura de borracha com a sílica é maior do que com negro de fumo e assim, o tempo de produção é estendido, resultando em redução na produtividade <sup>54</sup>. Por outro lado, a argila vem sendo utilizada como enchimento barato na indústria da borracha, apresenta baixa capacidade de reforço, devido ao elevado tamanho de partículas e conseqüentemente baixa atividade superficial. Só recentemente é que pesquisadores conseguiram intercalar polímeros nas camadas de argila e, assim preparar nanocompósitos poliméricos com excelentes propriedades mecânicas e boas propriedades de barreira e térmicas <sup>12,52</sup>.

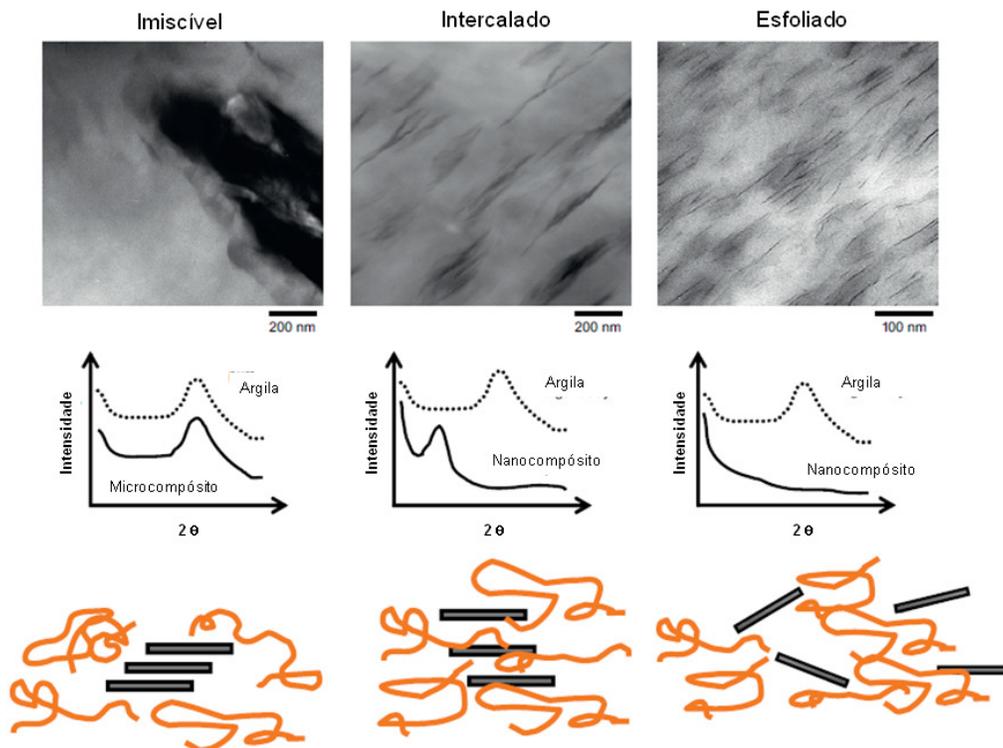
Atualmente, os filosilicatos de origem natural e sintéticas, como as argilas, estão sendo utilizados para a modificação de propriedades de polímeros como os termoplásticos <sup>5,14,31,32,55</sup> e as resinas termofixas <sup>5,14,32,56</sup>. No entanto, elastômeros ou borrachas são matrizes poliméricas muito promissoras para a preparação dos nanocompósitos poliméricos devido às seguintes razões <sup>52,57,58</sup>:

- i. Alguns compostos de amina agem como agentes de cura nas reação de enxofre nos processos de vulcanização da borracha. Estes agentes de cura são substâncias tipicamente polares, e podem penetrar entre as camadas de argila, promovendo as interações entre as cadeias de borracha e as camadas da argila, promovendo um aumento na intercalação/esfoliação.
- ii. Borrachas apresentam alta viscosidade quando fundidas. Assim, durante a mistura, as viscosidades extremamente elevadas da borracha leva a tensões

de cisalhamento altas que facilitam o esfoliamento das lamelas de argila e favorecem uma boa dispersão da argila na matriz da borracha.

iii. A maioria das borrachas estão disponíveis na forma de látex, e as argilas puras naturalmente esfoliam em soluções aquosas e as organofílicas esfoliam-se normalmente em solventes orgânicos, formando uma suspensão coloidal.

Quando as argilas são dispersas na matriz polimérica podem apresentar três estruturas distintas (figura 3): estrutura de fase separada (imiscível), quando as cadeias poliméricas não intercalam as lamelas de argila levando à obtenção de um compósito convencional; estrutura intercalada, quando as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas de argila, formando uma estrutura multicamada bem ordenada, que apresenta propriedades superiores à de um compósito convencional; e estrutura esfoliada, onde a argila é completamente dispersa na matriz polimérica, e esta dispersão intensifica as interações polímero-argila levando a significativas melhorias nas propriedades físicas e mecânicas<sup>5,6,7</sup>.



**Figura 3.** Ilustração das diferentes estruturas formadas pela dispersão das argilas nos polímeros com os correspondentes resultados de difração de raios X e de microscopia de transmissão. Figura baseada na referência 7.

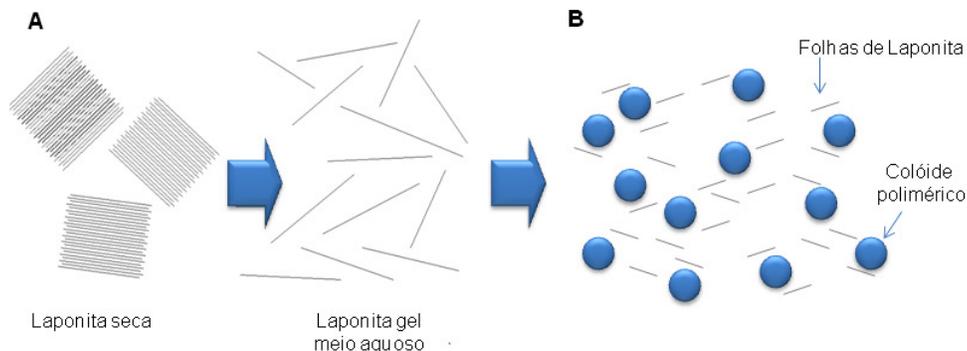
Os nanocompósitos poliméricos com borrachas vêm sendo preparados por diferentes rotas <sup>52,57,58</sup>:

- mistura por solução;
- mistura via látex (rota coloidal);
- intercalação direta do polímero fundido ou mistura mecânica;
- polimerização in-situ.

Como a maioria das borrachas estão disponíveis nas formas sólidas ou de látex, as intercalações direta por fusão ou via látex são considerados os métodos viáveis para a preparação nanocompósitos de borracha em escala industrial <sup>58</sup>. Embora a polimerização in-situ seja uma rota viável, ela ainda é pouco usada com borrachas <sup>52</sup>.

#### *Mistura via látex (rota coloidal)*

A maioria das borrachas estão disponíveis na forma de látex, que é uma dispersão coloidal aquosa de partículas de borracha na faixa de alguns micrometros, sendo que o tamanho das partículas depende das condições de síntese. Por outro lado, as argilas são facilmente dispersas em água, pois a água age como um agente de inchamento devido à hidratação dos cátions interlamelares, normalmente  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ . A capacidade de inchamento das argilas naturais não são as mesmas mas dependem do tipo de argila e da sua capacidade de troca iônica <sup>59</sup>. Portanto, a mistura do látex com as argilas, com capacidade de troca iônica alta, seguido ou não por coagulação, é uma rota promissora para a produção de nanocompósitos de borracha <sup>60</sup> como representado esquematicamente para a argila hectorita sintética (Laponita) na figura 4. Além das argilas, um conjunto enorme de nanopartículas podem ser sintetizadas e dispersas em suspensões coloidais para serem inseridas ao látex da borracha, possibilitando a formação de nanocompósitos com diferentes propriedades. Contudo, atualmente existem poucos trabalhos que relatam o preparo e caracterização de nanocompósitos de borrachas com nanopartículas diferentes das argilas, destacam-se a utilização de nanotubos de carbono, sílica e óxido de titânio.



**Figura 4.** A) A argila Laponita é vendida como um pó seco que é facilmente disperso em água, resultando em um gel translúcido. B) Folhas de Laponita e as partículas do polímero formando um sistema coloidal estável em água.

Existem diversos trabalhos sobre o preparo e as propriedades de nanocompósitos de diferentes borrachas com um enorme conjunto de argilas por meio do método da mistura via látex. Varghese e Karger-Kocsis<sup>61</sup> prepararam nanocompósitos de borracha natural (NR) com a argila natural bentonita sódica e a argila sintética fluorohectorita sódica, por meio do método da mistura via látex, ambos com 10% em massa de argila na composição, tendo observado que os nanocompósitos com a argila natural e a sintética apresentaram propriedades mecânica, térmica, e de inchamento em solventes orgânicos, melhores que as da borracha pura e do compósito tradicional. Essas melhorias foram atribuídas não só à intercalação/esfoliação dos silicatos, mas também à formação de uma rede tridimensional de argila na matriz de NR. Por meio de ensaios dinâmicos-mecânicos, foi observado um elevado aumento no módulo elástico em cerca de 450%, especialmente para a fluorohectorita e uma redução no pico de  $\tan \delta$ , que sugerem uma elevada interação da argila com a matriz de NR diretamente relacionada a menores propriedades de amortecimento (damping) para estes nanocompósitos.

Wang et al.<sup>62</sup> compararam as propriedades mecânicas dos nanocompósitos de argila (bentonita) e o SBR preparados via látex e por mistura em solução. Os nanocompósitos obtidos pelas duas rotas apresentaram estrutura intercadala da argila na matriz polimérica. Adicionalmente, observaram que com quantidades equivalentes de argila, os nanocompósitos preparados pela mistura via látex apresentaram propriedades mecânicas superiores àqueles preparados pela técnica de mistura em solução. Em estudos posteriores, Wang et al.<sup>63</sup> prepararam nanocompósitos com argila

montmorilonita (MMT) com borracha natural (NR-MMT) e borracha de cloropreno (CR-MMT) por meio da intercalação via látex seguida da coagulação. As medidas de microscopia de transmissão (TEM) mostraram que as camadas de argila foram dispersos na matriz de NR e CR em nível nanométrico, apresentando estrutura intercalada nas medidas de difração de raios X. Os resultados mostraram que ambos os nanocompósitos apresentaram valores de módulo elástico, dureza, tensão de ruptura e propriedade de barreira a gases superiores aos de compósitos preparados com estes polímeros e negro de fumo. Em outros estudos <sup>64</sup> observaram que houve um re-ordenamento da argila durante a coagulação.

Zhang et al. <sup>65</sup> patentearam uma metodologia para o preparo de nanocompósitos utilizando a técnica de intercalação via látex. Nessa técnica, uma dispersão aquosa de argila entre 0,2 e 20% em massa é misturada a uma emulsão polimérica. A dispersão obtida passa por ultrassom durante 10 min, e depois é coagulada com uma solução eletrolítica. Durante a etapa de mistura, podem ser adicionados ao sistema agentes de acoplamento como trietanolamina, silanos, ou sais de amônio quarternários, dentre outros, em uma razão entre 0,5 e 2% em massa de argila. Com base nesta patente, estes autores publicaram uma série de trabalhos utilizando diversos polímeros elastoméricos, entre eles: a borracha nitrílica<sup>66,67</sup>, o poli(isobutileno-isopreno) <sup>68</sup> o poli(butadieno-estireno) <sup>63,69</sup>, a borracha natural <sup>70</sup> e o poli(etileno-co-propileno-co-dieno) <sup>71</sup>. Em todos estes trabalhos, os nanocompósitos apresentaram estrutura intercalada, com a presença de tactoides de argilas com tamanhos de até 40 nm de espessura, mostrando boas propriedades mecânicas e de barreira a gases. Os nanocompósitos de SBR/MMT também mostraram significativa redução na propagação de chamas, contudo não observaram nenhuma melhora no índice de oxigênio (OI) <sup>69</sup>. Destaca-se também um dos seus estudos no qual nanocompósitos de NBR carboxilada com MMT foram preparados pela rota patenteada e, posteriormente, seguido pela composição tradicional de borracha e vulcanização. A relação de aspecto das plaquetas de argila foi reduzida devido ao alinhamento em uma forma mais ordenada das camadas da argila durante o processamento no moinho de dois rolos. E a estrutura intercalada dos nanocompósitos permaneceu a mesma, mesmo após a cura da borracha.

Stephen et al.<sup>72</sup> estudaram o impacto da inserção da bentonita sódica e fluorohectorita sódica no comportamento reológico da NR, do SBR carboxilado (XSBR), e de suas blendas com especial atenção à taxa de cisalhamento, temperatura e teor de argila. Eles observaram que com a concentração crescente da argila a viscosidade dos látices aumentou e também exibiram comportamento pseudoplástico, ou seja, apresentam um decréscimo de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Este comportamento foi explicado pelos autores com base na intercalação/esfoliação das lamelas da argilas, indicado que houve uma organização das lamelas da argila segundo o sentido do fluxo, permitindo que escorreguem umas sobre as outras de forma mais fácil, reduzindo assim a viscosidade.

#### *Mistura em solução*

Neste método, a borracha seca é dissolvida em um solvente adequado, juntamente com as argilas organicamente modificadas e em seguida solvente é evaporado formando os nanocompósitos. Compostos de cura podem ser adicionados antes da remoção do solvente, mas eles geralmente são adicionados após a remoção parcial ou completa do solvente<sup>73</sup>, para em seguida, vulcanizá-lo a uma temperatura específica. Existem trabalhos que relatam a utilização da mistura em solução para o preparo de nanocompósitos de diversos elastômeros com argilas organofílicas.

Sadhu e Bhowmick<sup>74</sup> estudaram as propriedades dos nanocompósitos de SBR com diferentes argilas: montmorilonita de sódio, bentonita e montmorilonita de potássio modificadas com aminas de diferentes comprimentos de cadeia, preparados pela intercalação em solução utilizando como solvente o tolueno. As aminas utilizadas foram a octadecilamina, a hexadecilamina, a dodecilamina e a decilamina. Por meio da difração de raios X e microscopia de transmissão, observaram que os nanocompósitos formados apresentaram estrutura intercalada, sendo que a distância intergaléria das lamelas da argila aumentou com a incorporação das diferentes aminas, sendo que quanto maior a cadeia maior foi a distância interplanar. Todos os nanocompósitos apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas em relação ao SBR puro. Contudo, A resistência à tração aumentou com o

aumento comprimento da cadeia da amina. Além disso, comparando-se os nanocompósitos com diferentes argilas, os melhores resultados foram obtidos com a montmorilonita de sódio. Este comportamento foi explicado pelas medidas de raios X, já que o aumento na distância intergalerias foi mais pronunciado para a montmorilonita de sódio, do que para as argilas com potássio. Os dados de DSC mostraram um deslocamento na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para maiores valores para os nanocompósitos com as argilas modificadas com aminas de cadeia maiores, indicando que a modificação da superfície das argilas levou a uma melhor interação polímero-argila.

Em outros estudos, Sadhu e Bhowmick<sup>75,76</sup> estudaram a influência de diferentes solventes (tolueno, clorofórmio, e tetracloreto de carbono) para o preparo de nanocompósitos de SBR com montmorilonita modificada com octadecilamina e também a influência de borrachas com diferentes polaridades (SBR, NBR e polibutadieno), no preparo de nanocompósitos com montmorilonita modificada com estearil-amina pela mistura em solução utilizando como solvente o tolueno. Em todos os estudos, os nanocompósitos apresentaram estrutura esfoliada e as imagens de microscopia eletrônica de transmissão revelaram a homogeneidade da distribuição da argila na matriz polimérica, com espessuras dos tactoides da ordem de 10 a 15 nm. A natureza do solvente influenciou as propriedades mecânicas dos nanocompósitos, sendo que os maiores valores de resistência a tração foram obtidos para os nanocompósitos preparados utilizando o tolueno como solvente, enquanto que os maiores valores de tensão de ruptura foram observados para as amostras utilizando o clorofórmio. Já para o módulo elástico, os menores valores foram para as amostras preparadas em clorofórmio e tetracloreto de carbono. Segundo os autores, esses resultados acima podem ser explicados devido ao desenovelamento das cadeias do SBR em tolueno, por possuírem polaridade semelhante, levando a melhor esfoliação da argila neste sistema. Para os nanocompósitos vulcanizados, a tendência nas propriedades mecânicas permaneceu as mesmas observadas para os nanocompósitos. Já na comparação das propriedades mecânicas dos nanocompósitos de SBR, BR, e NBR, foi verificado que as extensões das melhorias nas propriedades mecânicas foram dependentes da polaridade da borracha. Assim, os

nanocompósitos de NBR foram os que apresentaram as melhores propriedades mecânicas, devido à forte interação da argila com o polímero, por causa das ligações de hidrogênio dos grupos acrilonitrila presentes no NBR com os grupos hidroxilas superficiais da argila.

Alguns autores avaliaram a metodologia de preparo dos nanocompósitos via solução e mistura mecânica. Vu et al.<sup>77</sup> compararam o preparo de nanocompósitos de poliisopreno (IR) com bis (2-hidroxiethyl) metil montmorilonita de amônio, por mistura em solução utilizando tolueno ou metil etil cetona (MEK) como solventes, e compararam com os nanocompósitos obtidos por mistura mecânica. Os resultados indicaram a intercalação do IR nas lamelas da argila para os nanocompósitos obtido por solução em tolueno e para aqueles obtido por mistura mecânica. Já os que utilizaram MEK apresentaram estrutura esfoliada, sendo que as propriedades de tração dos nanocompósitos foi fortemente dependente do grau de dispersão das camadas da argila na matriz elastomérica. Já Lopez-Manchado et al.<sup>78</sup> investigaram as propriedades físicas e mecânicas de nanocompósitos de borracha natural (NR) e saponita modificada com octadecilamina (ODA) obtidos por mistura em solução e por mistura mecânica. Os autores também compararam o efeito da adição de um agente silano Si69, bis[3-(trietoxisilil) propil] tetrasulfeto, à dispersão da argila organofílica. Por meio de difração de raios X e microscopia de transmissão, observaram a intercalação e/ou esfoliação das lamelas da argila na matriz de NR para ambos os métodos de preparo. Entretanto, houve uma melhoria da compatibilidade entre a argila e a borracha para os nanocompósitos preparados pelo método de mistura em solução. Além disso, houve melhor intercalação, pois o solvente aumentou o espaçamento interlamelar da argila e também causou um desenovelamento das cadeias do polímero. De acordo com os autores isto explica por que as propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos preparados por mistura em solução foram melhoradas em relação aos nanocompósitos sintetizados pela mistura mecânica. Um aumento ainda maior nas propriedades foi observado quando as argilas organofílicas foram tratadas Si69, o que melhorou a aderência na interface silicato/elastômero.

### *Intercalação direta do polímero fundido ou mistura mecânica*

Do ponto de vista industrial, a intercalação direta do polímero fundido ou pela mistura mecânica é o método mais direto, mais rentável e ecologicamente correto por não empregar solventes orgânicos para preparar nanocompósitos com borracha, pois as indústrias utilizam os equipamentos já existentes em suas linhas de produção. A intercalação por fusão de polímeros com argilas organicamente modificadas é impulsionada principalmente pelos efeitos entálpicos nas interações polímero/argila, enquanto que a força motriz para intercalação de polímeros em solução é a entropia adquirida pela dessorção de pequenas moléculas das galerias da argila <sup>6</sup>. Além disso, na intercalação por fusão, geralmente são utilizadas as argilas organofílicas modificadas com sais de amônio, e o papel dos cátions de amônio alquila nos organossilicatos é o de diminuir a energia de superfície e, assim, melhorar a interação superficial com os polímeros. Um resultado da melhoria nas interações polímero/argila é a melhora das características de resistência por causa das interações fortes interfaciais entre as camadas de silicato e as cadeias do polímero. Por outro lado, dependendo da escolha do radical alquila do sal de amônio, pode-se sintetizar híbridos orgânico-inorgânicos <sup>1,10</sup>. Dentre as pesquisas que utilizaram a mistura mecânica para incorporar a argila à borracha no estado fundido, um procedimento frequentemente utilizado foi o de vulcanizar o nanocompósito durante ou após a incorporação da argila <sup>77,78</sup>. Muitos desses trabalhos tiveram como objetivo substituir o negro de fumo (utilizado em pneus e mangueiras para líquidos aquecidos) por argila, sem procurar soluções com os problemas ambientais envolvidos com a borracha vulcanizada. De maneira geral, estes trabalhos mostraram que esta substituição aumentou o módulo elástico e alterou a reologia da borracha vulcanizada, além de acelerar o processo de vulcanização em relação ao realizado na presença de negro de fumo <sup>79</sup>.

Varghese et al. <sup>80</sup> estudaram o efeito da inserção da argila em borracha natural epoxilada (ENR) por meio da intercalação por fusão, seguida da vulcanização com enxofre. Bentonita sódica, fluorohectorita sódica (origem sintética), montmorilonita sódica (MMT) e modificadas com octadecilamina (MMT-ODA), e montmorilonita modificada com o sal quaternário de amônio metil sebo-bis-2-hidroxiethyl amônio (MMT-MTH) foram utilizados

como agentes de reforço com teor de 10 phr na matriz de ENR. Os nanocompósitos contendo MMT-ODA foram os que apresentaram cura mais rápida e a melhores propriedades mecânicas. Segundo os autores, os nanocompósitos apresentaram estruturas parcialmente esfoliada (MMT-ODA), parcialmente intercaladas (MMT) e parcialmente confinadas (MMT-MTH), o confinamento foi relatado para a redução na distância interlamelar da argila.

Posteriormente houveram alguns estudos para a verificação da influência da presença da argila, com ou sem modificação, na reação de reticulação de diferentes borrachas por vulcanização. Alguns autores<sup>81,82,83,84</sup> verificaram a influência da inserção de argilas, com e sem modificações, com sais de amônio quarternários na cinética de vulcanização da borracha natural e do SBR. Eles verificaram que a inserção da argila sem modificação não afetou a velocidade de vulcanização da borracha, e atribuíram esse resultado à pobre interação entre a argila e a matriz polimérica hidrofóbica. No entanto, o tempo de cura foi drasticamente reduzido na presença da argila organofílica, comportando-se assim, como um catalisador eficaz na vulcanização das borrachas, por causa da presença dos grupos amônio superficiais na argila modificada. A inserção da argila organofílica na matriz de borracha provocou um aumento no valor de torque devido a formação de um maior número de ligações cruzadas, que foi atribuído ao confinamento das cadeias de borracha pelas lamelas da argila. Além disso, a argila organofílica comportou-se como um eficaz agente de reforço para a borracha natural e o SBR mostrando-se mais eficiente que o negro de fumo. As propriedades mecânicas (como recuperação, resiliência, dureza, compressão, resitência à abrasão e módulo de elástico) das borrachas com 10 phr de argila organofílica foi comparável com o composto com 40 phr de negro de fumo.

O comportamento viscoelástico dos nanocompósitos de SBR reforçados com a montmorilonita modificada com octadecil-trimetilamina foi investigado por Mousa e Karger-Kocsis<sup>85</sup>. O comportamento viscoelástico do SBR vulcanizado foi melhorado com a incorporação da argila organofílica, como evidenciado a partir do módulo de armazenamento, que apresentou um aumento em cerca de 300% e a diminuição nos valores módulo de perda. Este comportamento foi explicado com base no aumento da densidade de reticulação (favorecido pela presença da amina na argila organofílica) e pelo

efeito de reforço da argila devido à elevada razão de aspecto das lamelas da argila. O comportamento pseudoplástico e a elevada tensão de ruptura dos nanocompósitos com o aumento do teor de argila opuseram-se ao esperado para nanocompósitos esfoliados e reticulados. Para resolver esta contradição, os autores propuseram um modelo onde as lamelas da argila foram intercaladas/esfoliadas por uma camada de borracha de maior densidade de reticulação (*bound rubber*) do que no “*bulk*”.

Schon e Gronski <sup>86</sup> compararam o efeito da inserção de nanopartículas de sílica e de argila organofílica (ODA-MMT) como agentes de reforço no SBR por meio da intercalação por fusão. Eles observaram que o limite de percolação foi muito menor para o sistema SBR com argila organofílica em comparação com o SBR/sílica, o que foi atribuído à estrutura anisotrópica da argila. As propriedades mecânicas finais, em especial o significativo aumento no módulo elástico bem como a diminuição na área da  $\tan \delta$  em relação aos nanocompósitos reforçados com a mesma quantidade de sílica isotrópica. Também observaram que com o aumento no grau de esfoliação há uma diminuição na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a maior estabilidade da estrutura ou rede tridimensional formada pela argila na matriz polimérica.

Kim et al. <sup>87,88,89</sup> prepararam diversos nanocompósitos com NBR e montmorilonita modificadas com alquil amônio com diferentes comprimentos de cadeia alquílicas. Em todos os nanocompósitos foram observados que as lamelas da argila organofílica foram uniformemente dispersas na matriz polimérica, apresentando estrutura intercalada. Estudos de DMA revelaram que o módulo de armazenamento ( $E'$ ) e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foram maiores para os nanocompósitos quando comparados com NBR puro. Uma grande diminuição da área sob a curva do pico do módulo de perda ( $E''$ ) foi observado para todos os sistemas contendo argila em comparação com NBR puro, o que indicou que as propriedades amortecimento (*damping*) foram reduzidas com aumento do teor de argila. Além disso, a mudança e a ampliação dos picos de  $\tan \delta$  para temperaturas mais elevadas nos nanocompósitos, indicaram uma forte interação da matriz polimérica com a superfície da argila. Este comportamento foi explicado pelos autores como resultado da restrição dos movimentos segmentares da cadeia polimérica na interface orgânico-inorgânico dos nanocompósitos intercalados.

## **2. OBJETIVOS E METAS**

### **2.1. Metas**

A meta deste trabalho é estudar a influência da inserção de nanopartículas inorgânicas sintéticas nas propriedades físico-químicas dos elastômeros comerciais o SBR e o NBR.

### **2.1. Objetivos**

- Obter nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  esféricas sintetizadas pelo método da hidrólise e condensação controlada do tetraetilortosilicato (TEOS) em meio alcoólico (método de Stöber<sup>90</sup>).
- Modificar a superfície destas nanopartículas sintéticas, as sílicas esféricas e as lamelas esfoliadas da argila comercial (Laponita) empregando agentes de acoplamento silanos funcionalizados.
- Obter nanocompósitos com as nanopartículas sintéticas e com as nanopartículas funcionalizadas inseridas por via coloidal em uma matriz de polímeros comerciais disponíveis na forma de dispersões aquosas (látex).
- Caracterizar o comportamento dos nanocompósitos obtidos em função do tamanho, da forma e da concentração relativa das nanopartículas no meio polimérico.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Polímeros

Os látices poliméricos cedidos pela Nitriflex que foram utilizados neste trabalho foram o copolímero de estireno-butadieno (SBR produto L-2108-TB lote 200407) e o copolímero acrilonitrila-butadieno (NBR produto NTL-610-TB lote 100407). De acordo com o fabricante, os polímeros apresentaram as características mostradas na tabela 1 para o SBR e na tabela 2 para o NBR.

**Tabela 1.** Características físico-químicas para o SBR.

Propriedades	Ref. Tec.	Unidade	Resultado
Estireno combinado	ASTM D-1417	%	22,1
Estireno Residual	ASTM D-1417	%	0,10
pH	ASTM D-1417	-	11,2
Sólidos Totais	ASTM D-1417	%	38,9
Tensão Superficial	ASTM D-1417	dynes/cm	55
Viscosidade	ASTM D-1417	cP	18

**Tabela 2.** Características físico-químicas para o NBR.

Propriedades	Ref. Tec.	Unidade	Resultado
Acrlonitrila Combinada	ASTM D-3533	%	40,5
pH	ASTM D-1417	-	10,5
Sólidos Totais	ASTM D-1417	%	35,8
Tensão Superficial	ASTM D-1417	dynes/cm	38
Viscosidade	ASTM D-1417	cP	13

#### 3.2. Síntese das Nanopartículas de Sílica (SiO<sub>2</sub>)

As nanopartículas de SiO<sub>2</sub> foram sintetizadas pela sintetizadas pelo método da hidrólise e condensação controlada do tetraetilortosilicato (TEOS) em meio alcoólico (método de Stöber<sup>90</sup>). Para se ter um controle de tamanho das nanopartículas no processo de síntese, procurou-se variar as concentrações iniciais de TEOS, amônia e água, seguindo um planejamento

fatorial 2<sup>3</sup>. Para tanto, “x” mol de TEOS (0,04 mol ou 0,02 mol) foi dissolvido em etanol anidro (100 mL) seguido da adição de “y” mol de uma solução aquosa de hidróxido de amônia (0,06 mol ou 0,03 mol). Para observar a influência da presença de água, as sínteses foram realizadas com a adição de 1,8 mL (0,10 mol) de água e sem adição de água. As soluções permaneceram sob agitação por 24 h em temperatura ambiente. Posteriormente, a dispersão coloidal foi centrifugada, lavada com etanol para eliminação dos reagentes iniciais e seca em placa de petri a 50 °C.

Posteriormente ao estudo da influência das condições de síntese no tamanho das nanopartículas de sílica, para o preparo dos nanocompósitos foram realizadas sínteses na condição experimental D com 0,03 mol de NH<sub>3</sub> e com 0,02 mol de TEOS.

### **3.2.1. Funcionalização das Nanopartículas de Sílica (SiO<sub>2</sub>)**

As nanopartículas de sílica tiveram a superfície modificada com o silano 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPM) para o posterior preparo dos nanocompósitos. Para tanto, 1g das nanopartículas de SiO<sub>2</sub> foram dispersas em etanol anidro (99 mL) e, posteriormente, foi adicionado a esta dispersão o 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPM) seguindo a razão de (20 mmol/g SiO<sub>2</sub>), permanecendo sob agitação por 24h em temperatura ambiente. Após este período, as nanopartículas foram centrifugadas e lavadas com etanol anidro para eliminação dos resíduos do silano que não reagiram. As nanopartículas foram então secas em placa de Petri a 50 °C em estufa com circulação de ar forçado.

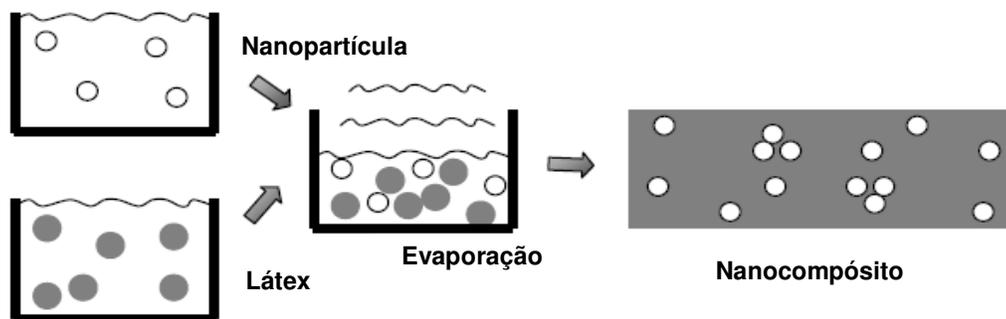
### **3.3. Funcionalização das Nanopartículas de Laponita**

Para a modificação da superfície da Laponita, a argila foi dispersa em água a 1% em massa. A suspensão aquosa de Laponita ficou sob agitação por 24h, para completa esfoliação da argila. A suspensão de Laponita foi adicionada a uma solução de 50 mL de etanol anidro contendo o 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPM) seguindo a razão de (20 mmol/g Laponita), permanecendo sob agitação por 24h em temperatura ambiente.

Após este período, a suspensão de Laponita foi centrifugada e lavada com etanol anidro para eliminação dos resíduos do silano que não reagiram, e foram então secas em placa de Petri a 50°C.

### 3.4. Preparo dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos foram sintetizados pela simples mistura dos componentes. Para tanto, as dispersões aquosas coloidais do polímero, na forma de látex, foram misturadas com as dispersões aquosas coloidais das nanopartículas com e sem funcionalização. Após a homogeneização, ocorreu a formação de uma dispersão coloidal entre o polímero e as nanopartículas que posteriormente com a evaporação do solvente, levou à formação nanocompósito, como esquematizado na figura 5.



**Figura 5.** Esquema ilustrativo do preparo dos nanocompósitos pela mistura coloidal do látex polimérico com a dispersão aquosa coloidal das nanopartículas. Figura baseada na referência 8.

#### 3.4.1. Nanocompósitos com Laponita

Os nanocompósitos foram preparados utilizando a Laponita (hectorita sintética - Laporte Inds.) dispersa em água a 1% em massa. A suspensão aquosa de Laponita ficou sob agitação magnética por 24h, para completa esfoliação da argila. A suspensão de Laponita foi adicionada aos látices sob agitação magnética e homogeneizados por 1 hora. Os nanocompósitos foram vertidos em placa de Petri e secos em estufa de circulação de ar forçado a

50°C, e então destacados na forma de filmes auto-sustentados. Foram feitos nanocompósitos nas proporções de 1%; 2,5% e 5% em massa de Laponita.

### **3.4.2. Nanocompósitos com Sílica**

Os nanocompósitos foram preparados utilizando as nanopartículas de sílica com cerca de 20 nm, para tanto foi preparada uma dispersão coloidal de 1 g das nanopartículas em 99 g de água, com 1% em massa. Posteriormente, esta suspensão coloidal de sílica foi adicionada aos látices de SBR ou NBR sob agitação magnética e homogeneizados por 1 hora. Os nanocompósitos foram vertidos em placa de Petri e secos em estufa de circulação de ar forçado a 50°C, e então destacados na forma de filmes auto-sustentados. Foram preparados nanocompósitos com as proporções de 1% e 5% em massa de sílica.

### **3.4.2. Nanocompósitos com as Nanopartículas Silanizadas**

Os nanocompósitos com a Laponita silanizada ou com a sílica silanizada foram preparados seguindo o mesmo procedimento. Para a dispersão das nanopartículas de sílica ou Laponita em meio aquoso após a silanização foi necessário a utilização de um agente surfactante, o dodecil sulfonato de sódio (SDS). Para tanto, foi preparada a suspensão aquosa contendo 1 g da sílica ou da Laponita silanizadas com a adição do SDS em uma concentração de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, para garantir que todo surfactante esteja na forma de micelas, acima de sua concentração micelar crítica (CMC) que é de 8,0 mmol.L<sup>-1</sup>. Posteriormente, estas suspensões coloidais foram adicionadas aos látices de SBR ou NBR sob agitação magnética e homogeneizados por 1h. Os nanocompósitos foram vertidos em placa de Petri e secos em estufa de circulação de ar forçado a 50°C, e então destacados na forma de filmes auto-sustentados. Foram preparados nanocompósitos com as proporções de 1% e 5% em massa de sílica silanizada e 1% e 5% em massa de Laponita silanizada tanto com o SBR quanto com o NBR.

### **3.5. Caracterização**

#### **3.5.1. Difração de raios X (DRX)**

As nanopartículas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) para identificação das estruturas cristalinas, empregando um difratômetro Rigaku modelo DMax 2500PC (radiação Cu K $\alpha$ ) com  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , operando na faixa de  $2\theta$  de  $3^\circ$  a  $30^\circ$ , com velocidade de passo de  $0,01^\circ$  e tempo de passo de 1s. Para analisar e comparar o grau de intercalação da Laponita no polímero, os nanocompósitos foram caracterizadas por difração de raios X, operando na faixa de  $2\theta$  de  $3^\circ$  a  $30^\circ$ , com velocidade de passo de  $0,01^\circ$  e tempo de passo de 1s.

#### **3.5.2. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)**

Os nanocompósitos foram analisados por meio de espectroscopia de infravermelho em um espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Bruker modelo EQUIXOX 55 com um acessório de ATR (monocristal de ZnSe). Os espectros foram coletados na região de  $650\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . As nanopartículas foram analisadas utilizando o acessório de reflectância difusa (DRIFT) na região de  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

#### **3.5.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

As medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos nanocompósitos foram realizadas em um analisador termogravimétrico com varredura térmica diferencial (DSC) NETZSCH modelo DSC 204 Phoenix, com taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  na faixa de temperatura de  $-100^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$ , em atmosfera de nitrogênio com a vazão de  $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

#### **3.5.4. Microscopia eletrônica de Varredura (FEG-SEM)**

A morfologia das partículas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Para esse efeito, foi utilizado um microscópio Zeiss Supra 35VP com

canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (FEG-SEM) trabalhando a 30 kV. Para tanto as nanopartículas de sílica foram dispersas em acetona (1% m/m) em um banho ultrasônico por 15 min e posteriormente uma alíquota de cada suspensão foi depositada sobre um substrato de silício.

### **3.5.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)**

A imagens de microscopia de transmissão foram realizadas em um microscópio Philips CM 120, com filamento termo-iônico de  $\text{LaB}_6$  (alto brilho), voltagem de aceleração de 120 KV e resolução pontual de 1,7Å. As amostras foram depositadas em uma grade de cobre coberta com uma fina camada de carbono.

### **3.5.6. Termogravimetria acoplada com Espectroscopia de Infravermelho (TGA-FTIR)**

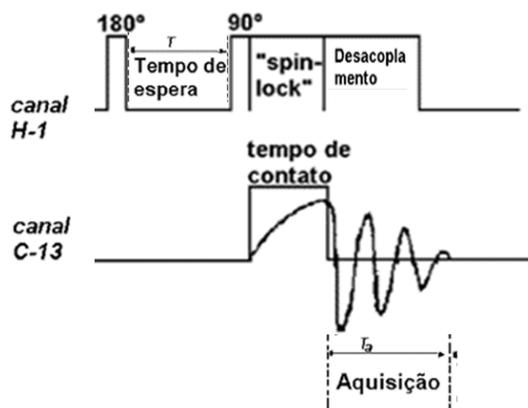
Para a análise da degradação térmica dos nanocompósitos utilizou-se um analisador de termogravimetria (TGA) modelo TG 209 F1 (Netzch, Alemanha) com taxa de aquecimento  $10^\circ\text{C} / \text{min}$  entre  $30^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$  a uma atmosfera de oxigênio com vazão de  $30 \text{ mL} / \text{min}$ . Os gases emitidos da degradação térmica foram analisados por um espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) modelo Vertex 70 (Bruker-Alemanha), na região de  $650\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , equipado com uma célula de gás que foi mantida a  $200^\circ\text{C}$  para evitar a condensação dos produtos da degradação dentro da linha de transferência do TGA para o FTIR.

### **3.5.7. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

Os espectros de RMN no estado sólido para as amostras de sílica e para os nanocompósitos de SBR e NBR com Laponita ou sílica foram obtidos em um espectrofotômetro VARIAN Unity 400 e Bruker AVANCE III respectivamente, operando em 79,5 MHz para  $^{29}\text{Si}$  e em 100,4 MHz para o  $^{13}\text{C}$ , com a sonda em temperatura ambiente e com desacoplamento de alta

eficiência. Para aquisição dos espectros de RMN utilizou-se um rotor de óxido de zircônio de 7 mm de diâmetro com velocidade de 6 kHz. Os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  foram obtidos utilizando a técnica de polarização cruzada com rotação no ângulo mágico (CP/MAS), com tempo de reciclo de 5 s entre os pulsos de  $90^\circ$  e tempo de contato de 5 ms. Já os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  foram obtidos utilizando a técnica CP/MAS-TOSS, ou seja, a técnica de polarização cruzada (*CP: cross-polarization*) com rotação no ângulo *mágico* (*MAS: magic angle spinning*) e com supressão das bandas laterais (*TOSS: Total Suppression of Sidebands*), com tempo de reciclo de 5 s entre os pulsos de  $90^\circ$ , tempo de contato de 2000  $\mu\text{s}$  e tempo de aquisição de 34 ms.

A determinação dos tempos de relaxação longitudinal dos hidrogênios ( $T_1\text{H}$ ) foi realizada indiretamente por RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS-TOSS. Pois, como em um experimento de polarização cruzada, as intensidades observadas para o núcleo menos abundante ( $^{13}\text{C}$ ) são função das transferências de polarização dos núcleos abundantes ( $^1\text{H}$ ) diretamente ligados, a frequência de repetição de um experimento de polarização cruzada passa a ser dependente da recuperação da magnetização do  $^1\text{H}$  e não do  $^{13}\text{C}$  <sup>91</sup>. Na figura 6 está apresentada a seqüência de pulso utilizada para medir o  $T_1\text{H}$  através da medida das intensidades dos sinais dos núcleos de carbono. Onde o tempo de contato foi de 750  $\mu\text{s}$ , o tempo de aquisição de 34 ms e o tempo de espera entre os pulsos (T) variou de 10 ms, 25 ms, 50 ms, 100 ms, 250 ms, 500 ms, 1000 ms, 2500 ms, 5000 ms, 10000 ms, 30000 ms e 60000 ms.



**Figura 6.** Representação esquemática da seqüência de pulsos utilizada para a determinação do  $T_1\text{H}$  <sup>91</sup>.

### **3.5.8. Análise dinâmico-mecânica (DMA)**

As propriedades dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos de SBR e NBR foram medidas em um equipamento DMA 2980, TA instruments Q800, em uma frequência de 1 Hz no modo de tensão. As medidas foram realizadas com as amostras em forma de filmes retangulares com dimensões: 30 mm de comprimento, 5 mm de largura e 0,5 mm de espessura. As varreduras ocorreram na faixa de temperatura de -100 °C até 30 °C sob uma taxa de aquecimento de 2°C/min, com uma amplitude de 20 µm. Este valor de amplitude permite que as medidas sejam realizadas na região viscoelástica linear para ambos os polímeros.

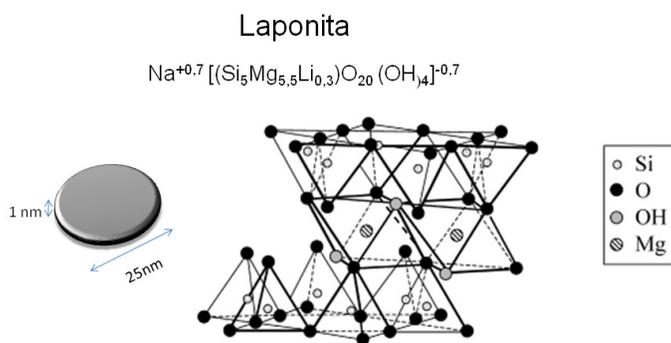
### **3.5.9 – Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)**

As medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foram realizadas Bruker AXS Nanostar (EUA) com radiação Cu K<sub>α</sub> com  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , a uma distância amostra-detector de 670 mm permitindo uma resolução mínima em  $q = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ . As medidas foram realizadas com tempo de exposição de 600 s e uma voltagem de 40 kV.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Nanocompósitos com Laponita

A Laponita é uma hectorita sintética (argilomineral esmectítico) desenvolvida entre 1965 e 1970 pelas Indústrias Laporte, sendo idêntica estruturalmente e também em propriedades tecnológicas à hectorita sódica natural. Essa argila é um argilomineral pertencente à família dos filossilicatos 2:1, semelhante à montmorilonita, mas com o alumínio octaédrico substituído pelo magnésio. É formada por duas camadas tetraédricas de sílica, que fazem um “sanduíche” da camada interna, onde o Mg está em coordenação octaédrica. Os cátions de Mg sofrem substituição isomórfica com cátions de lítio na folha central, além disso, a presença de algumas vacâncias ocasionam uma carga negativa parcial, compensada por cátions de sódio na superfície entre as camadas da argila. Além disso, a Laponita tem cristaltos com tamanhos uniformes de aproximadamente 25 nm de diâmetro por 1 nm de espessura. Estes cristais são menores do que os cristais de montmorilonita, que estão na faixa de 80 nm<sup>92,93</sup>. Vale ressaltar que por ser sintética a Laponita é livre de impurezas muitas vezes presentes nas argilas naturais. Sua fórmula de célula unitária e estrutura cristalina estão mostrados na figura 7.

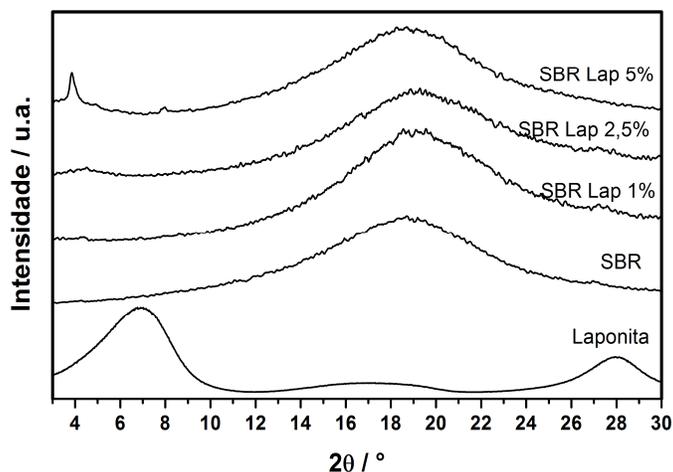


**Figura 7.** Unidades estruturais da argila composta por tetraedros de silício e octaedros de hidróxido de magnésio. Figura baseada na referência 92.

Na ausência de impurezas, as faces das camadas são eletricamente neutras e se empilham por forças de van der Waals, deixando entre si um espaço conhecido como espaço interlamelar ou galeria de cerca de 1 nm entre as lamelas. Laponita é um material lamelar que é facilmente disperso em meio

aquoso, resultando em um gel transparente e solúvel em água. Por outro lado, o NBR e o SBR são produzidos na forma de látex, que é o polímero em uma dispersão aquosa coloidal de partículas esféricas com cerca de 0,5 micrômetros. Quando a Laponita na forma do gel é adicionada ao látex polimérico sob homogeneização mecânica, um sistema complexo é obtido. A dispersão coloidal permanece estável devido às repulsões mútuas das suas duplas camadas difusas, pois em ambos os sistemas as partículas são carregadas negativamente. Valadares et al.<sup>94</sup> relataram o caráter flexível das lamelas de argila dispersa. Eles observaram por microscopia transmissão camadas de montmorillonita adsorvidas sobre a superfície dos colóides de borracha natural. Devido a essa interação, nanocompósitos uniformes podem ser facilmente formados através da eliminação do solvente.

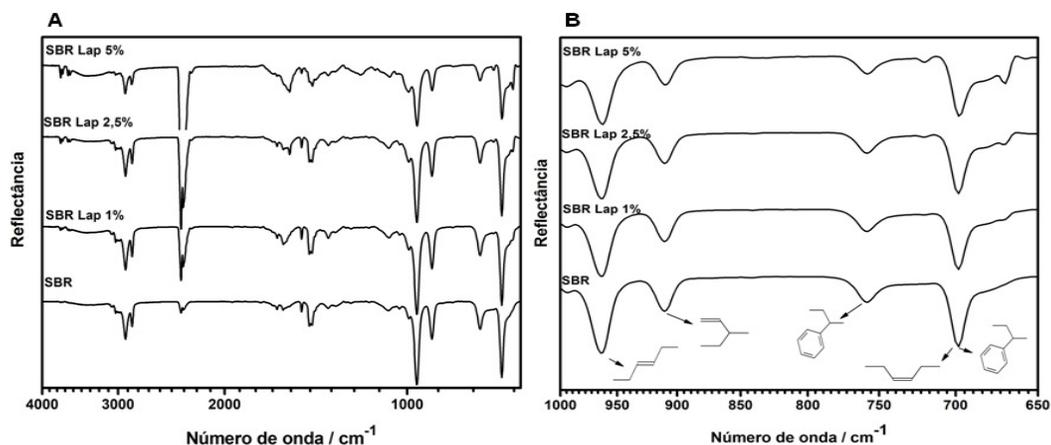
Neste trabalho foram feitos nanocompósitos de Laponita com o SBR em diversas proporções. Os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios X para se observar o grau de dispersão da argila e também o grau de desordem da estrutura da argila no polímero (figura 8).



**Figura 8.** Difratogramas de raios X dos nanocompósitos de SBR para diferentes porcentagens de Laponita.

Como pode ser observado na figura 8 não foi observado nenhum pico de difração nos difratogramas dos nanocompósitos com 1% e 2,5% de Laponita diferente do polímero puro, indicando que as lamelas da Laponita foram esfoliadas e completamente dispersas na matriz polimérica. Quando se alcança a esfoliação, isto é, quando camadas individuais de silicato estão dispersas

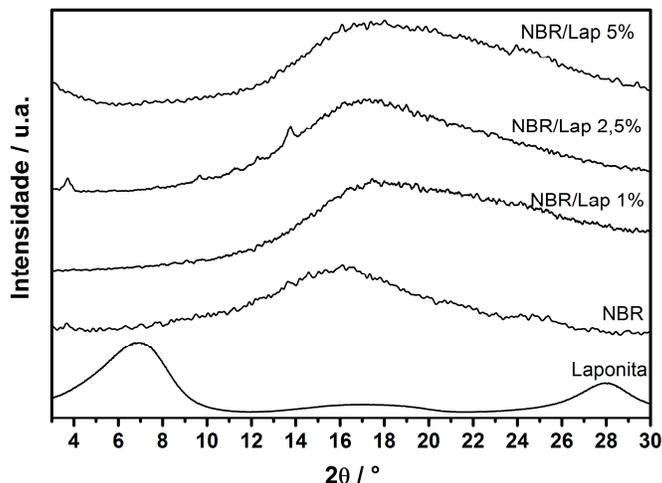
homogeneamente na matriz, os difratogramas de raios X não apresentam picos para valores de  $2\theta$  na faixa de ângulo ( $3$  a  $10^\circ$ ) em virtude da perda da identidade estrutural da argila <sup>5,59</sup>. Isso significa que a argila perde seu empilhamento basal, e nenhum tactóide original aparece empilhado no nanocompósito. Já para o nanocompósito com 5% de Laponita, pode-se verificar que houve apenas a intercalação das lamelas de argila pelas cadeias do polímero, existindo ainda na matriz tactóides da argila que mantêm seu empilhamento original, mas com distanciamento entre as lamelas pela intercalação com o polímero. Este distanciamento pode ser observado pelo aparecimento de um pico de difração em  $2\theta$  de  $5,8^\circ$  correspondente a uma distância lamelar  $d = 1,52$  nm associado a estes tactóides. Já para a Laponita pura, o pico (001) está em cerca de  $6,4^\circ$  de  $2\theta$ , o que corresponde a uma distância  $d = 1,38$  nm, comprovando que as lamelas de polímeros estão intercalando a lamelas da argila, pois estas estão se distanciando após a formação dos nanocompósitos. A presença de uma estrutura não totalmente esfoliada, ao contrário da esperada separação das camadas devido à hidratação, pode ser relacionada ao fenômeno chamado de reverso da esfoliação <sup>95</sup>, no qual as nanopartículas retornam ao seu empilhamento próximo do original devido a uma segregação entre as fases polimérica e inorgânica durante o processo de formação do filme. A segregação das partículas de argila e borracha é favorecida termodinamicamente, no entanto é limitada cineticamente pela lenta difusão das placas de argila e das cadeias poliméricas no nanocompósito.



**Figura 9.** A) Espectros de infravermelho do SBR e do SBR com diversas proporções de Laponita. B) Ampliação da região compreendida entre  $900$  e  $650$  cm<sup>-1</sup>.

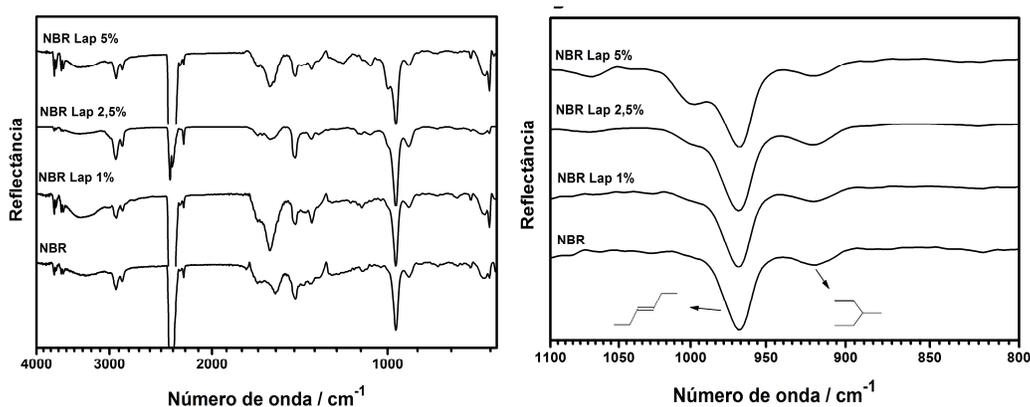
A análise do espectro de infravermelho do SBR (figura 9B) mostra a banda relativa ao estiramento fora do plano das ligações C-H ( $758\text{ cm}^{-1}$ ) do anel aromático no estireno, e a banda característica do grupamentos 1,4-cis-butadieno ( $698\text{ cm}^{-1}$ ) que coincide com o estiramento fora do plano da ligação C=C do anel ( $700\text{ cm}^{-1}$ ) na mesma região, além da banda relativa ao 1,4-trans-butadieno ( $960\text{ cm}^{-1}$ ) e unidades 1,2 butadieno ( $910\text{ cm}^{-1}$ )<sup>96</sup>. Pode ser observado na figura 6B que há o aumento na intensidade da banda em  $670\text{ cm}^{-1}$  com o aumento da quantidade de Laponita, referente à vibração no plano da ligação dos grupos 1,4-cis-butadieno presentes no SBR, que pode ser verificado a partir da razão entre os picos em 698 e 669. Este aumento proporcional na intensidade da banda indica que há uma maior interação das cadeias de Laponita com as duplas ligações do polímero com aumento da quantidade de Laponita no nanocompósito, facilitando o estiramento destas ligações.

Pode ser verificado nos difratogramas da figura 10 dos nanocompósitos de NBR com 1% de Laponita que houve a esfoliação das cadeias lamelares da Laponita, caracterizado ausência de picos de difração característicos (entre  $3^\circ$  e  $10^\circ$ ). Nos nanocompósitos com 2,5% de Laponita, foi observado pico de difração em  $2\theta = 4,66^\circ$  correspondente a um espaçamento  $d = 1,88\text{ nm}$ , mostrando a presença de tactóides de argila somente a intercalados pela matriz polimérica. Já nos nanocompósitos com 5%, observa-se o aparecimento de um pico de difração em  $2\theta$  de  $3^\circ$  (espaçamento  $d = 2,91\text{ nm}$ ), indicando que existem tactóides de argila intercalados pelo polímero, contudo as lamelas estão bem mais espaçadas .



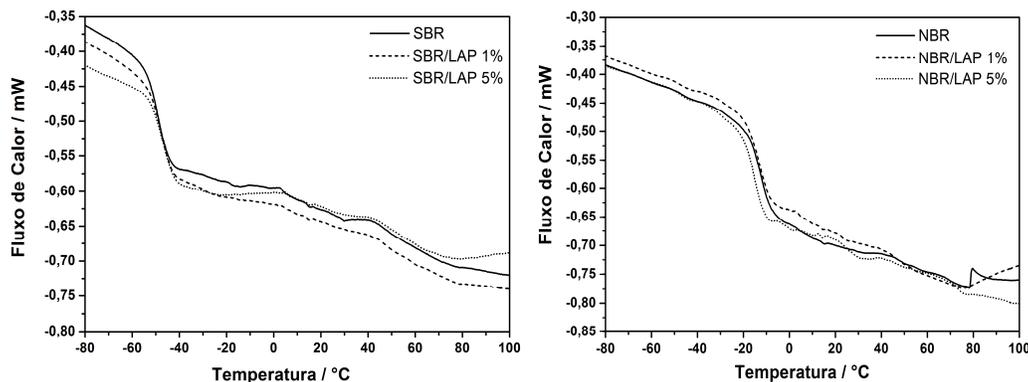
**Figura 10.** Difratogramas de raios X dos nanocompósitos de NBR para diferentes porcentagens de Laponita.

Na figura 11 estão apresentados os espectros de infravermelho para os nanocompósitos com diferentes quantidades de Laponita. A análise do espectro para NBR mostra a banda relativa ao estiramento característica para o grupamento nitrila em  $2230\text{ cm}^{-1}$ , as bandas características dos grupamentos 1,4-cis-butadieno ( $760\text{ cm}^{-1}$ ) 1,4-trans-butadieno ( $960\text{ cm}^{-1}$ ) e unidades 1,2-butadieno ( $910\text{ cm}^{-1}$ ). Observa-se que com o aumento no teor de Laponita surge um ombro na banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  indicando que possivelmente há uma forte interação com o grupamento 1,4-trans-butadieno das moléculas de polímero com a argila.



**Figura 11.** A) Espectros de infravermelho do NBR e do NBR com diversas proporções de Laponita. B) Ampliação da região compreendida entre  $1200$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ .

Pode-se observar nos termogramas de DSC (figura 12) dos nanocompósitos de NBR e SBR contendo 1 e 5 % em massa de Laponita, um comportamento similar para todas as curvas, havendo apenas variações na posição do pico de transição vítrea ( $T_g$ ).



**Figura 12.** Curva de DSC para os nanocompósitos de Laponita e NBR e para os nanocompósitos de Laponita e SBR.

**Tabela 3.** Valores de temperatura de transição vítrea  $T_g$  (°C) para os nanocompósitos, determinadas a partir das curvas de DSC.

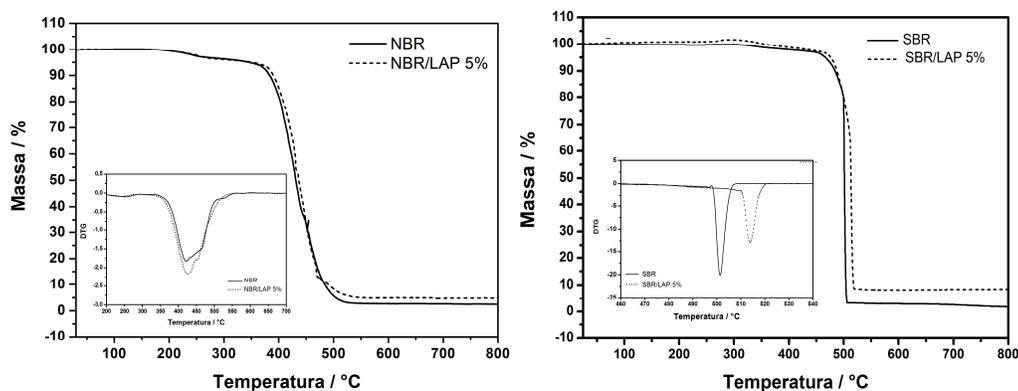
	<b>SBR</b>	<b>NBR</b>
	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>
Puro	-49,31	-12,70
1% Laponita	-48,05	-12,86
5% Laponita	-47,35	-13,35

Na tabela 3 estão apresentados os valores da transição vítrea ( $T_g$ ) dos nanocompósitos de SBR-Laponita e NBR-Laponita e dos polímeros puros. Como pode ser observado, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) mostra uma tendência de diminuição para todos os nanocompósitos de NBR-Laponita em relação ao NBR puro, enquanto que para os nanocompósitos de SBR-Laponita houve um leve aumento na  $T_g$  quando comparados com o SBR puro. Este aumento no valor da  $T_g$  também foi verificado por Alexandre e Dubois<sup>5</sup> e pode ser atribuído à restrição na mobilidade das cadeias poliméricas pelas camadas de argila devido a interação das lamelas da argila com as cadeias poliméricas, deixando o polímero mais rígido. Esta interação polímero-argila causa uma orientação nas cadeias poliméricas que estão interagindo diretamente com superfície da argila. Foi verificado tanto para o SBR quanto para o NBR que

apesar de não haver variações significativas na  $T_g$ , há um aumento na variação da capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) para ambos os nanocompósitos. Este aumento na  $\Delta C_p$  com o aumento no teor de Laponita está relacionado ao aumento dos domínios amorfos rígidos nos nanocompósitos, associados a uma forte interação argila-polímero que orienta e restringe a mobilidade das cadeias vizinhas as nanopartículas.

Schandler et al.<sup>97</sup> verificaram que ao modificarem a superfície das nanopartículas com o agentes de acoplamento ou mesmo variando o pH, as propriedades dos nanocompósitos finais foram afetadas, incluindo a temperatura de transição vítrea. Concluíram que se uma superfície apresentar interação atrativa com os polímeros, sua  $T_g$  irá aumentar, se não ocorrer interação a  $T_g$  não será afetada, e se a interação for repulsiva, a  $T_g$  irá diminuir. Como o comportamento nas interfaces é definido pelas interações energéticas, as propriedades interfaciais são um efeito entrópico, sendo que, os efeitos entrópicos desempenham um papel secundário. Os autores propõem que este processo seja desfavorável entropicamente e que seja compensado por um ganho entalpia devido à um aumento dos contatos moleculares dispersos na superfície nanopartícula<sup>98</sup>.

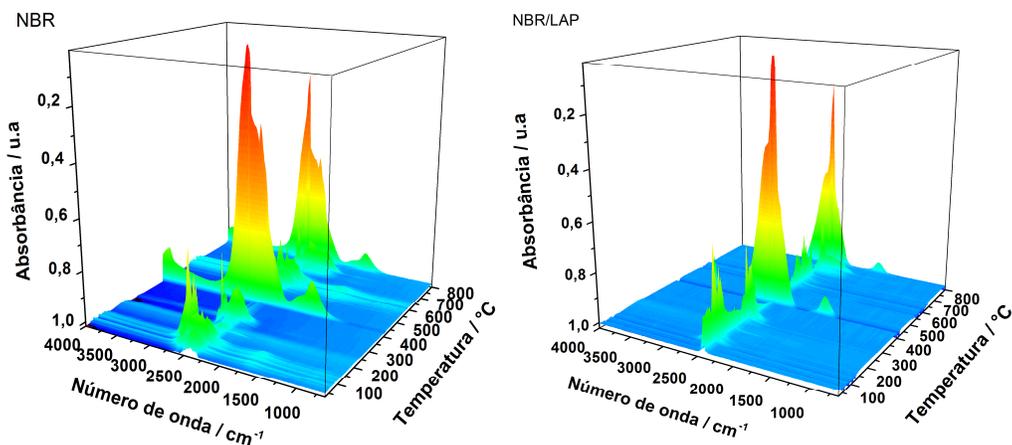
Por meio da análise termogravimétrica acoplada com espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (TGA-FTIR) foi estudado a estabilidade térmica dos nanocompósitos de SBR e de NBR contendo 5% de Laponita em massa. Foi realizada a termo-degradação em atmosfera oxidante com gás oxigênio, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (figura 13).



**Figura 13.** TGA dos polímeros puros e dos nanocompósitos com 5% de Laponita em massa. Esquerda: NBR e nanocompósito NBR/Laponita. Inset: DTG do NBR e do nanocompósito. Direita: SBR e o nanocompósito SBR/Laponita. Inset: DTG do SBR e do nanocompósito.

Pode-se observar nas medidas de TGA que a temperatura de degradação do nanocompósito de NBR e Laponita aumentou de 422°C no polímero puro para 427°C para nanocompósitos. Já para os nanocompósitos de SBR, a temperatura de degradação aumentou de 501°C para o polímero puro para 514°C. No entanto, não foi observada nenhuma mudança do processo de degradação térmica entre os polímeros puros e os nanocompósitos, já que as curvas de degradação térmica dos nanocompósitos de NBR ou SBR apresentaram o mesmo perfil de perda de massa observado nos polímeros puros. A borracha nitrílica praticamente não mostrou perda de massa até 360°C, mas a partir desta temperatura, houve uma perda de massa bastante acentuada e rápida (96%), que prosseguiu até toda decomposição térmica do polímero a uma temperatura de cerca de 520°C. Houve uma diferença de cerca de 5 °C entre as temperaturas de degradação do NBR puro e do nanocompósito para todas as etapas da degradação. Com relação à decomposição térmica do SBR, ela inicia-se em 450°C terminando em 506°C para o polímero puro, mas começando em 471°C e terminando no 520°C para o nanocompósito. Houve uma diferença em cerca de 20 °C entre as temperaturas de degradação do polímero puro e do nanocompósito para todas as etapas da degradação, indicando uma maior estabilidade térmica do nanocompósito. A incorporação da argila no NBR e no SBR aumenta a estabilidade térmica, não só pelo fato de que a Laponita ter alta estabilidade térmica, mas também porque sua estrutura lamelar proporcionar um bom efeito de barreira, diminuindo a evaporação de compostos de baixa massa molar durante a degradação térmica, reduzindo a difusão do oxigênio molecular na matriz polimérica<sup>99</sup>. A maior estabilidade térmica dos nanocompósitos também pode ser atribuída ao menor movimento térmico das cadeias de polímero ligado nas galerias da argila<sup>100</sup>.

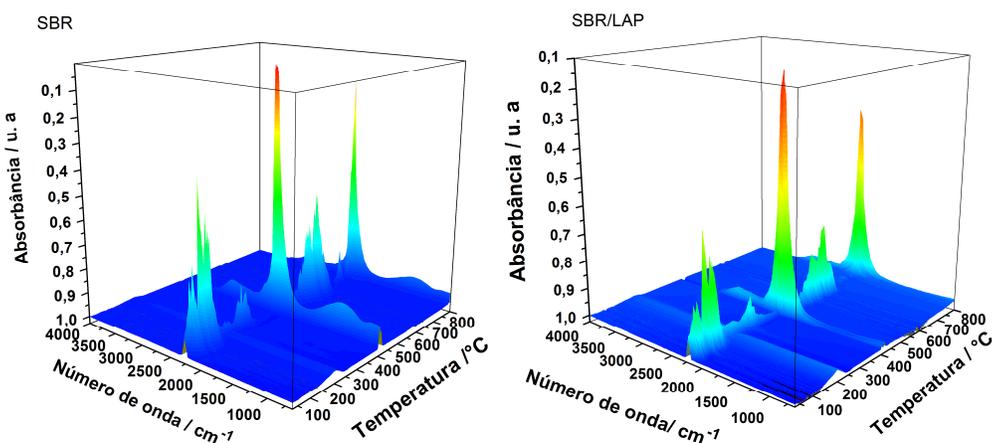
Para estudar o efeito da inserção das nanopartículas de argila na degradação térmica dos polímeros, os gases oriundos da degradação foram analisados por FTIR resolvido no tempo (figura 14).



**Figura 14.** FTIR dos gases oriundos da degradação térmica do NBR e do nanocompósito de NBR com 5% de Laponita.

A figura 14 mostra os espectros de FTIR coletados durante o processo de degradação do NBR e do nanocompósito NBR/Laponita em atmosfera de oxigênio. Pode-se observar em ambos os espectros que na faixa de temperatura de maior degradação, ou seja, maior perda de massa; é que foi possível a observação da maioria das bandas. Foi possível observar nos produtos de degradação bandas entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  relativas ao estiramento da ligação de grupos OH, possivelmente originadas pela presença de moléculas de água. Os picos em  $2860$  e  $2930\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de deformação simétrico e assimétrico do  $\text{CH}_2$  presentes no espectro de NBR em cerca de  $416\text{ }^\circ\text{C}$  e no nanocompósito em  $520\text{ }^\circ\text{C}$ . Os picos na região de  $1410$  e  $1670\text{ cm}^{-1}$  correspondem à vibração de deformação CH da dupla ligação, oriundos da cadeia butadiênica; e as bandas entre  $1667\text{ cm}^{-1}$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  correspondem as vibrações  $\text{C}=\text{C}$  como o estiramento de uma dupla trans, e de uma dupla cis em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , à vibração angular no plano do vinil em  $1416\text{ cm}^{-1}$ . Os picos em  $2365\text{ cm}^{-1}$  e  $2339\text{ cm}^{-1}$  são característicos das vibrações da molécula de  $\text{CO}_2$ , além disso, nesta região há a banda relativa ao estiramento característica para o grupamento nitrila ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) em  $2230\text{ cm}^{-1}$ . Também se observa as bandas características dos grupos 1,4-butadieno-trans em  $967\text{ cm}^{-1}$ , unidades de 1 e 1,2-butadieno (grupos de vinil) a  $932\text{ cm}^{-1}$  e aparece na faixa de  $312\text{ }^\circ\text{C}$ . Observou-se que as bandas dos espectros diminuíram na presença de Laponita, indicando a redução da velocidade de difusão dos produtos de degradação. Isto ocorre quando o nanocompósito está

decompondo e a argila gradualmente forma camadas carbonizadas que separam a matriz polimérica subjacente, prevenindo ou retardando uma degradação posterior<sup>99,101</sup>. Chen et al.<sup>101</sup> encontraram por meio da análise TGA-FTIR que os principais produtos da degradação térmica da borracha nitrílica são o 1,3-butadieno e a acetonitrila. Também observaram a migração da dupla ligação seguida da clivagem dos grupos alílicos na formação de propeno e acetonitrila. Assim, puderam concluir que os produtos principais da degradação são olefinas com um grupo final de duplas ligações ou acetonitrila.

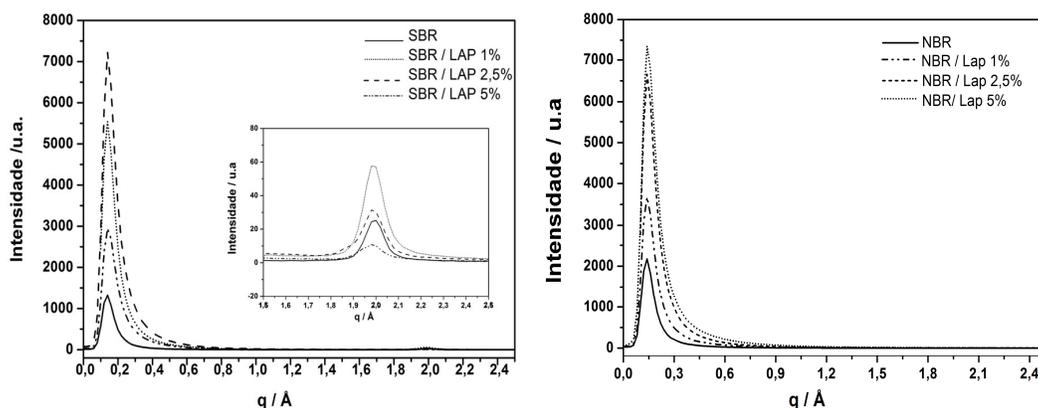


**Figura 15.** FTIR dos gases oriundos da degradação térmica do SBR e do nanocompósito de SBR com 5% de Laponita.

A figura 15 mostra os espectros de FTIR resolvidos no tempo durante o processo de degradação do SBR e dos nanocompósito de SBR com 5% de Laponita em atmosfera de oxigênio. Existem várias bandas que devem ser usados para identificar os componentes de degradação térmica do SBR<sup>99,102</sup>. Pode-se observar nos espectros tanto do polímero puro quanto do nanocompósito a presença de diversas bandas relacionadas aos produtos de degradação na faixa de temperatura de 400 a 500 °C. Observa-se nos espectros a presença das bandas em cerca de 2900  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem às vibrações dos grupos CH as vibrações relacionadas aos grupos CH aromático e os grupos C=C do anel aromático nas regiões 750 e 700  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, originados da degradação da cadeia poliestirênica. Também se observa as bandas características das vibrações do CH dos grupos vinil (990 e 910  $\text{cm}^{-1}$ ) e dos grupos 1,4- trans-butadieno em 960  $\text{cm}^{-1}$  oriundos da

degradação da cadeia butadiênica. Os picos em cerca de  $2360\text{ cm}^{-1}$  são característicos das vibrações da molécula de  $\text{CO}_2$  formados pela queima do polímero. Além disso, na faixa de temperatura entre  $400$  e  $500^\circ\text{C}$  onde ocorre a maior degradação, há a formação de oligômeros de comprimento variável em consequência da cisão aleatória da cadeia polimérica. Berridi et al.<sup>102</sup> observaram a degradação térmica de uma blenda de borracha natural e SBR que em temperaturas elevadas há a evolução de isopreno, dipenteno e diferentes produtos insaturados voláteis originados da degradação da cadeia polibutadiênica. Por outro lado, a degradação térmica da cadeia de estireno leva à liberação de compostos aromáticos gasosos, como o estireno, o metil-estireno e o benzeno<sup>103</sup>. É interessante notar que para os nanocompósitos há uma menor evolução dos produtos de degradação, que pode ser observado pela menor intensidade das bandas de absorção, indicando que a argila aumenta a estabilidade térmica do polímero, no entanto, sem modificar o mecanismo das reações de degradação térmica.

Para a elucidação estrutural dos nanocompósitos e entendimento de como a inserção das nanopartículas na matriz polimérica afeta ou modifica as suas propriedades macroscópicas, a estrutura interna dos nanocompósitos foi analisada por espalhamento de raios X de baixo ângulo (SAXS). As curvas de SAXS obtidas para o SBR e o NBR puros e para os nanocompósitos destes polímeros com Laponita são mostradas na figura 16.



**Figura 16.** Perfil de SAXS para o NBR puro e o SBR puro e para os nanocompósitos com diferentes teores de Laponita.

O perfil de SAXS para o NBR puro e para os nanocompósitos com diferentes teores de Laponita mostram um pico de espalhamento centrado em  $q = 0,14 \text{ \AA}^{-1}$ . Já para o SBR puro e nanocompósitos, há um pico intenso também centrado em  $q = 0,14 \text{ \AA}^{-1}$  e outro pico de menor intensidade centrado em  $q = 1,98 \text{ \AA}^{-1}$  o que pode ser explicado ao se considerar que as estruturas do SBR e do NBR apresentam um empacotamento devido à presença das cadeias butadiênicas. Mas, além deste tipo de empacotamento, no SBR há também um empacotamento da cadeia estirênica em menor extensão devido a presença dos anéis aromáticos. A partir desta consideração, a distância média mais provável entre os domínios organizados ( $d$ ) dos polímeros e dos nanocompósitos pode ser estimada utilizando a equação de Bragg por <sup>104,105</sup> (equação 1).

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin(\Theta)} \quad \text{Eq. 1}$$

Considerando que o vetor de espalhamento para o SAXS é dado pela equação 2.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda \sin(\Theta)} \quad \text{Eq. 2}$$

A equação ( $d$ ) para o SAXS pode ser descrita pela equação 3.

$$d = \frac{2\pi}{q_{\text{máx}}} \quad \text{Eq. 3}$$

Além disso, uma estimativa inicial do tamanho médio do volume de correlação associado à distribuição espacial destes nanodomínios ( $L_c$ ) pode ser obtida pela aplicação da equação de Scherrer para SAXS <sup>104,105</sup>, onde ( $\Delta q$ ) é a largura a meia-altura do pico de correlação para SAXS (equação 4).

$$L_c = \frac{4\pi}{\Delta q} \quad \text{Eq. 4}$$

A tabela 4 mostra o tamanho dos domínios ( $d$ ) e a distância de correlação ( $L_c$ ) para os polímeros puros e para os nanocompósitos com

diferentes composições de Laponita relativos aos picos de correlação que apareceram no perfil de SAXS.

**Tabela 4.** Tamanho dos domínios (d) e a distância de correlação (L<sub>c</sub>) para os polímeros puros e para os nanocompósitos.

Amostras	d (Å)		L <sub>c</sub> (Å)	
	0,14 Å	1,98 Å	0,14 Å	1,98 Å
NBR	44,43	-----	233,49	-----
NBR/LAP 1%	43,15	-----	223,96	-----
NBR/LAP 2,5%	42,40	-----	220,31	-----
NBR/LAP 5%	42,74	-----	207,02	-----
SBR	43,94	3,15	162,34	154,55
SBR/LAP 1%	41,96	3,16	141,21	137,16
SBR/LAP 2,5%	41,89	3,16	139,42	143,55
SBR/LAP 5%	41,45	3,17	136,39	125,66

\* q (Å<sup>-1</sup>)

Observa-se que há um decréscimo no tamanho dos domínios e nas distâncias de correlação com o aumento no teor de Laponita para os nanocompósitos com NBR e com SBR. Todavia, nota-se que os nanodomínios de menores tamanhos associados aos anéis aromáticos nos nanocompósitos com SBR não sofrem modificações em seu tamanho com o aumento no teor da argila, somente as suas distâncias são diminuídas. Estes resultados estão diretamente relacionados a uma elevada dispersão da Laponita na matriz polimérica, favorecendo a extensão de regiões onde os nanodomínios cristalinos estão espacialmente correlacionados. Vale à pena ressaltar que não há de picos referentes às lamelas da argila, que de acordo com o observado nas medidas de DRX seriam em cerca de  $q = 0,33 \text{ \AA}^{-1}$ , indicando que as lamelas da argila perderam seu empilhamento original característico estando totalmente dispersas na matriz polimérica. A figura 15 mostra um aumento na intensidade nos picos de espalhamentos tanto no SBR quanto no NBR com o aumento no teor de Laponita, com exceção da amostra de SBR com 5% de Laponita. Este comportamento pode ser atribuído a um aumento no número de tactóides de Laponita homogeneamente dispersos com o aumento no teor da argila. Já para a amostra de SBR com 5% de Laponita, verifica-se que a intensidade é menor que os nanocompósitos com menores teores, o que pode ser um indicativo de que as lamelas não estão homogeneamente dispersas na

matriz polimérica apesar do maior teor de argila, havendo regiões em que a argila está apenas intercalada pelas cadeias poliméricas, como pode ser observado pela presença de um pequeno pico nas medidas de DRX.

Um modo de se avaliar o estado de agregação das lamelas de Laponita nos nanocompósitos pode ser obtido a partir do expoente relacionado à função de potência de decaimento observada na faixa de baixo  $q$  nos espectros de SAXS dos nanocompósitos (tabela 5). Nesta região, o perfil de intensidade pode ser ajustado por uma lei de potência simples do tipo  $I(q) \propto q^{-D}$ , onde o expoente  $D$  é a dimensão fractal <sup>106</sup>. Esse expoente é comumente associado com a natureza da superfície do fractal formado ou a densidade estrutural da partícula.

**Tabela 5.** Valores de expoente  $D$  para os nanocompósitos com diferentes teores de Laponita.

<b>Amostra</b>	<b>D</b>
NBR	3,66
NBR/LAP 1%	2,88
NBR/LAP 2,5%	2,80
NBR/LAP 5%	2,68
SBR	3,78
SBR/LAP 1%	3,09
SBR/LAP 2,5%	3,03
SBR/LAP 5%	3,22

Pode-se verificar que os valores de  $D$  na tabela 5 para os nanocompósitos do NBR com Laponita diminuem à medida que o teor de Laponita aumenta. Em sistemas diluídos contendo partículas no formato de plaquetas orientadas aleatoriamente o expoente deve estar situado ao redor de  $-2$  <sup>106</sup>. Observa-se que há uma menor dimensão do fractal para os nanocompósitos com NBR com o aumento do teor de argila. Além disso, observa-se que o arranjo que inicialmente tendia a uma ordem tridimensional com valores de  $D$  próximos a 3. À medida que se aumenta a concentração nota-se uma maior desordem nos nanocompósitos com 5% com  $D$  em 2,6. Este arranjo tridimensional das lamelas da argila deve-se à forte interação das

lamelas com os grupamentos nitrila da cadeia polimérica, e à medida que o teor de Laponita aumenta faz com que se perca a ordem tridimensional e as lamelas tendem a sua ordem bidimensional de empilhamento. Já para os nanocompósitos de SBR com Laponita, observa-se que o expoente  $D$  permanece praticamente constante e próximo de 3, indicando que a Laponita apresenta-se na forma de agregados tridimensionais dispersos na matriz polimérica<sup>106</sup>. Lazzara et al.<sup>107</sup> Estudaram a estrutura de nanocompósitos de PEG2000, PEO e PMMA com Laponita por SAXS e por espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (SANS). Eles observaram que a Laponita forma agregados tridimensionais nestes nanocompósitos, e observaram que a presença destes agregados leva a modificações nas propriedades macroscópicas.

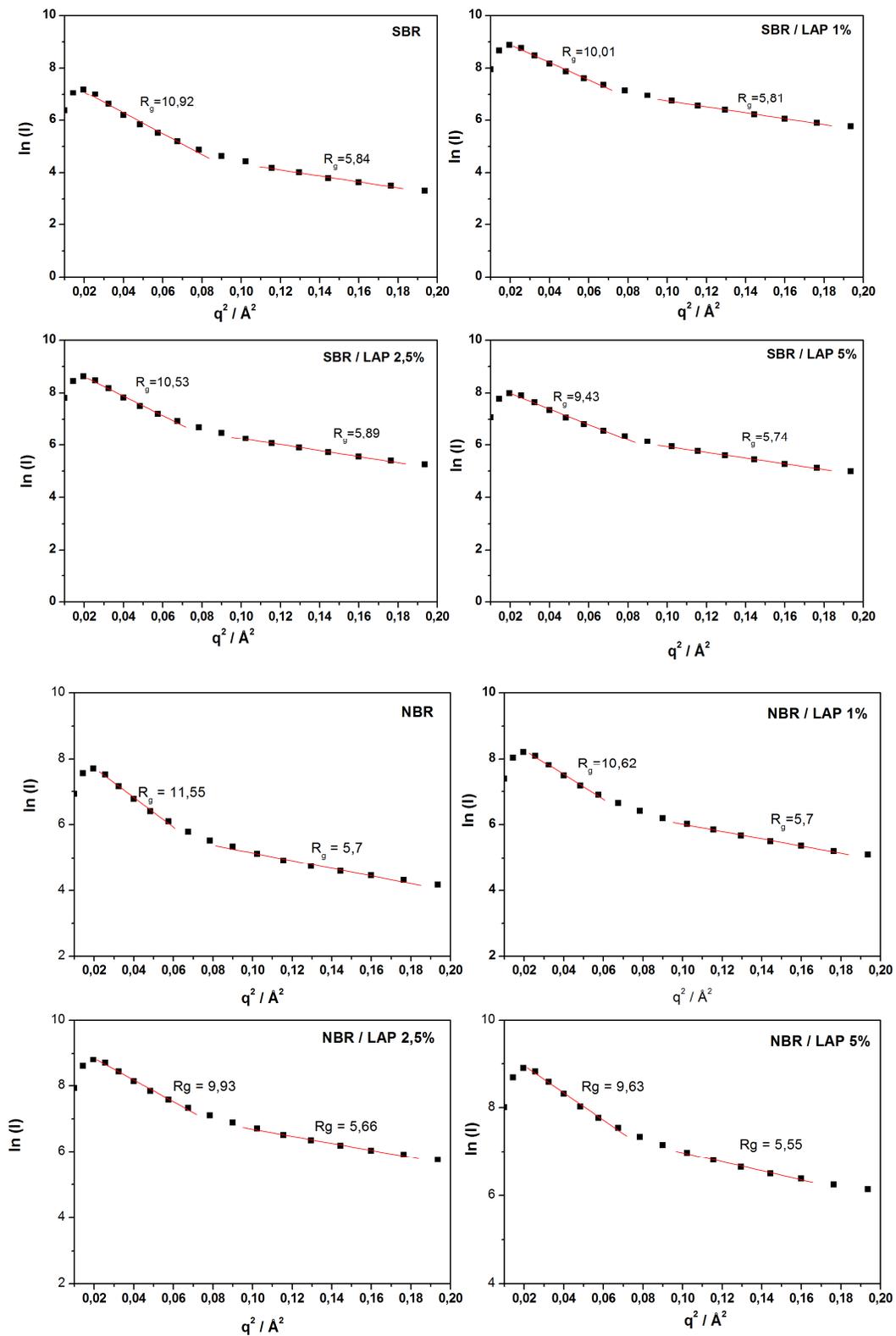
Para se confirmar esta dispersão de tamanhos das heterogeneidades responsáveis pelo espalhamento dos raios X, a figura 17 mostra o gráfico de Guinier<sup>104,105</sup> [ $\ln I(q)$  versus  $q^2$ ] obtido a partir das curvas de SAXS. Segundo a equação de Guinier (equação 5):

$$I(q) = G \exp\left(-q^2 R_g^2 / 3\right) \quad \text{Eq.5}$$

Onde:  $R_g$  é o raio de giração da partícula e:

$$G = N v_0 (\rho_p - \rho_m)^2 \quad \text{Eq.6}$$

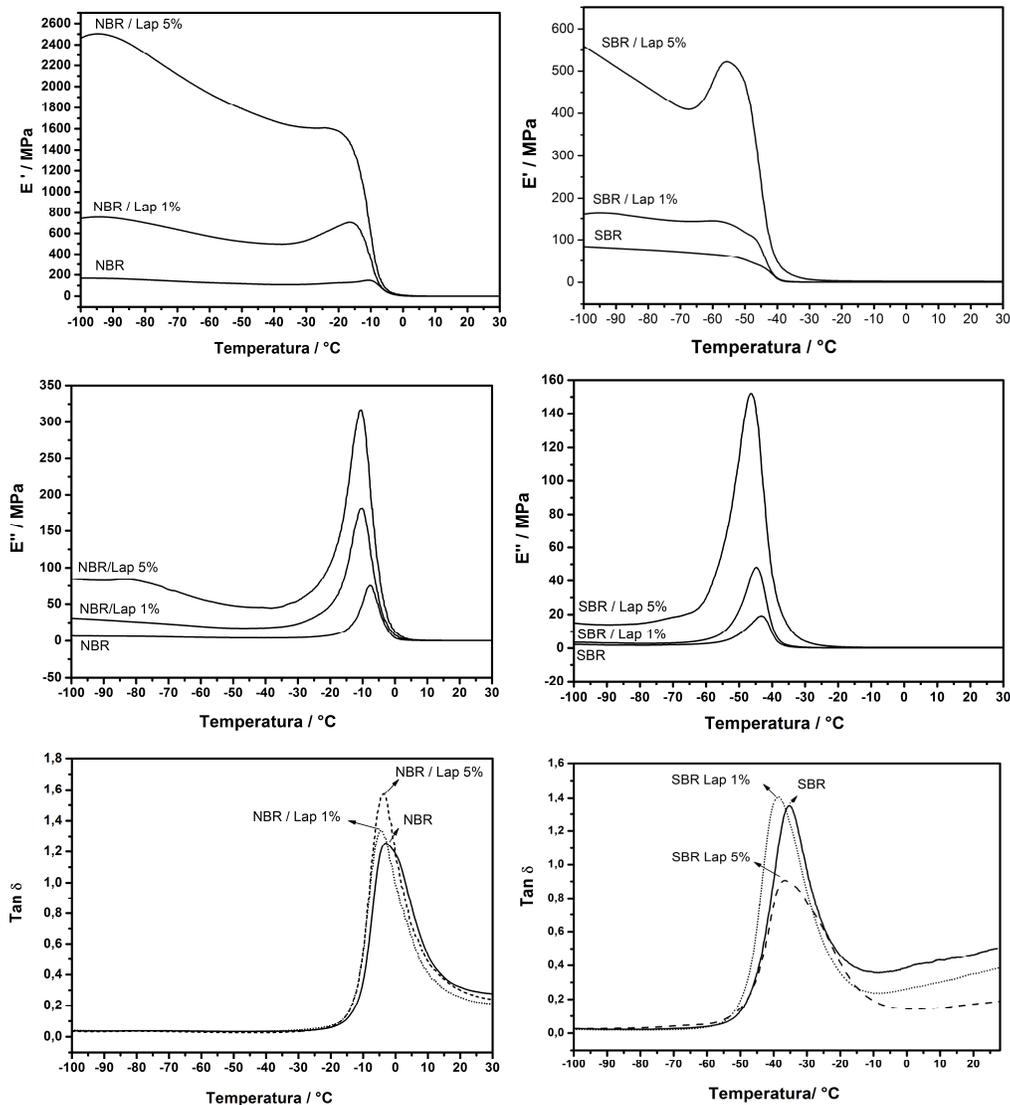
Onde:  $N$  é o número de partículas por unidade de volume,  $v_0$  é o volume da partícula e  $\rho_p$  e  $\rho_m$  são as densidades eletrônicas da partícula e da matriz, respectivamente.



**Figura 17.** Gráfico de Guinier para o NBR e o SBR puros e seus nanocompósitos com diferentes teores de Laponita.

Para os copolímeros de NBR e SBR e seus nanocompósitos com Laponita, existe uma polidispersão entre os domínios organizados que espalham a luz. Neste sentido, é possível estimar por meio do modelo de Guinier a faixa de tamanhos médios entre os maiores e os menores domínios a partir das curvas de SAXS. As partículas grandes tendem a espalhar mais intensamente na região de baixo  $q$  em sistemas polidispersos, enquanto que partículas menores dominam a região de alto  $q$ . Conseqüentemente, os tamanhos médios dos grandes e pequenos cristalitos situados na região de baixo  $q$  podem ser determinados pelas inclinações das curvas do gráfico de Guinier, nas regiões de baixo  $q$  o raio de giro grande ( $R_g$  grande) e de alto  $q$  o raio de giro pequeno ( $R_g$  pequeno), respectivamente <sup>106</sup>. Pode-se observar nos gráficos de Guinier que o raio de giro tanto para o NBR quanto para o SBR diminuem ligeiramente à medida que o teor de Laponita aumenta, indicando que as lamelas de argila nos nanocompósitos originam uma ligeira polidispersão nos domínios ordenados. Esta diminuição nos domínios pode ser observada também nos valores estimados para seus dos tamanhos ( $d$ ) em que também se observou esta ligeira diminuição com o aumento na quantidade de Laponita.

Os nanocompósitos foram caracterizados termo-mecanicamente por meio de medidas dinâmico-mecânicas (DMA). Os resultados DMA são expressos por três parâmetros principais: a resposta elástica à deformação denominado como o módulo de armazenamento ( $E'$ ), a resposta plástica para a deformação, relacionada a dissipação de energia na porção viscosa correspondente ao módulo de perda ( $E''$ ), e o valor de  $\tan \delta$  (a relação entre  $E''/E'$ ), uma medida do comportamento de amortecimento responsável por determinar a ocorrência de transições de mobilidade molecular, tais como a  $T_g$ .



**Figura 18.** Medidas de DMA para os nanocompósitos de SBR e NBR com diferentes teores de Laponita.

Os resultados de DMA na figura 18 mostraram um aumento no módulo de armazenamento com o teor de adição Laponita. Este comportamento pode ser explicado em termos de mecânica clássica de reforços, que está relacionada à interação polímero-argila, sendo favorecida pelas interações inter-moleculares polímero-argila, de tal forma que ocorre uma transferência efetiva de esforços na interface. Além disso, o aumento significativo do módulo de armazenamento ( $E'$ ) na faixa de temperatura investigada para todos os nanocompósitos SBR e NBR sobre a da matriz polimérica pura, indicando que a inserção da Laponita afetam as propriedades elásticas do SBR e do NBR

puros devido a restrição na mobilidade das cadeias poliméricas causadas pelo efeito de confinamento das cadeias intercaladas entre as camadas lamelares da argila dispersas na matriz polimérica <sup>108,109</sup>. A queda acentuada do módulo de armazenamento ( $E'$ ) depois de  $-45^{\circ}\text{C}$  para SBR e  $-15^{\circ}\text{C}$  para o NBR confirma que próximos da região  $T_g$  à medida que a temperatura aumenta diminui drasticamente o módulo, pois o polímero está indo do estado vítreo mais rígido para o estado borrachoso. O SBR e NBR puros livres de componentes inorgânicos mostraram uma rápida mobilização dos domínios amorfos macios.

Pode-se observar nas curvas para o módulo de perda ( $E''$ ) que a medida que o teor de Laponita aumenta, para ambos os nanocompósitos de SBR e NBR, o pico da curva  $E''$  sofre um pequeno deslocamento para temperaturas mais baixas. Este deslocamento é um indicativo de que a  $T_g$ , para ambos os polímeros, foi reduzida pela facilitação do movimento molecular devido à distribuição das lamelas na matriz polimérica, o que está diretamente relacionado ao aumento no módulo de perda. Essa modificação na  $T_g$  dos nanocompósitos comparados aos polímeros puros pode ser confirmado pelas curvas de  $\tan \delta$ , em que nota-se um ligeiro deslocamento do pico relacionado à  $T_g$  para regiões de menores temperaturas, indicando que a inserção da Laponita nos polímeros leva a uma maior mobilidade das cadeias poliméricas. No entanto, apesar da modificação na  $T_g$ , observa-se que o módulo de armazenamento, que apresentou um aumento com a inserção de Laponita. Também foi observado um ombro nas curvas do módulo de perda tanto para os nanocompósitos com NBR quanto para os com SBR. Este ombro é um indicativo da presença de um domínio amorfo rígido que em torno das lamelas de Laponita, por causa da interação superficial da argila com a matriz polimérica, surgindo então uma relaxação secundária. Esta relaxação secundária deve-se à maior organização e menor mobilidade dos grupos das cadeias poliméricas que estão interagindo com a argila, grupos acrilonitrila para o NBR e estireno para o SBR, concordando com o que foi observado nas medidas de DSC com o aumento no  $\Delta C_p$  <sup>104</sup>.

Comparando-se os resultados das medidas de DSC com as de DMA, pode-se observar que para os nanocompósitos de NBR e Laponita uma diminuição na  $T_g$  com a inserção da argila, em ambas as medidas, indicando que há uma maior mobilidade das cadeias poliméricas devido a presença das

lamelas da argila. Já para os nanocompósitos utilizando o SBR, observou-se uma pequena variação na  $T_g$  para maiores temperaturas na curva de DSC. Contudo, quando foram realizadas as medidas de DMA, que apresentam maior sensibilidade a modificações na mobilidade das cadeias poliméricas, verificou-se uma diminuição na  $T_g$  do SBR com o aumento na quantidade de Laponita, o comprovado tanto pelas curvas de  $E''$  quanto de  $\tan \delta$ .

A habilidade dos polímeros para absorver a energia mecânica e a dispersar como calor é chamada de propriedades de amortecimento (“*damping*”). Devido à natureza viscoelástica, os polímeros possuem propriedades de amortecimento, especialmente na região de temperatura da transição de relaxamento do estado vítreo para o um estado altamente elástico, perto da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), onde a frequência dos movimentos coordenados dos segmentos das cadeias poliméricas é a mesma que a taxa (frequência) da ação mecânica. Portanto, perto da temperatura de transição vítrea, os polímeros têm valores máximos da tangente de perda mecânica ( $\tan \delta$ ) e do módulo de perda mecânica ( $E''$ ), que é a medida da energia dissipada <sup>110</sup>. Além disso, sabe-se que as propriedades viscoelásticas dos polímeros dependem da sua estrutura química e intermolecular, por isso é necessário levar em consideração que apenas certas classes de polímeros têm elevadas perdas mecânicas na região de transição vítrea. Sperling et al. <sup>111,112</sup> utilizando a teoria da contribuição de grupos propôs que a energia mecânica dissipada por um determinado polímero durante um ciclo de um ensaio dinâmico-mecânico é dependente dos grupos presentes na cadeia polimérica, e que estes grupos absorvem uma certa quantidade de energia. De acordo com esta teoria, a área sob a curva  $E'' \times T$  na região de temperatura de transição vítrea (LA), permite uma análise quantitativa da contribuição dos diferentes grupos constituintes da cadeia polimérica na dissipação de energia mecânica. Assim, a área de perda (LA) é determinada pela contribuição total dos diferentes grupos estruturais para o processo de relaxação, e, assim, depende da estrutura molecular do polímero <sup>110-113</sup>. O valor de LA é então dado por:

$$LA = \int_{T_1}^{T_r} E'' dT = \frac{(E'_g - E'_r) R T_g^2 (\pi / 2)}{(E_a)_{AV}} \quad \text{Eq. 7}$$

Onde:  $E'_g$  and  $E'_r$  é o módulo de armazenamento antes e depois da  $T_g$ , respectivamente; e  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea;  $T_1$  e  $T_r$  é a temperatura abaixo e acima da  $T_g$ , respectivamente;  $(E_a)_{AV}$  é a energia de ativação do processo de relaxação polimérico;  $R$  é a constante universal dos gases.

Conhecendo a estrutura do polímero, pode-se calcular a área de perda total:

$$LA = \sum_{i=1}^n \frac{(LA)_i M_i}{M} = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{M} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde:  $M_i$  é a massa molar do  $i$ ésimo grupo na unidade repetitiva,  $M$  é a massa molar do polímero,  $C_i$  é definida como constante de perda molar para o  $i$ ésimo grupo,  $(LA)_i$  é a contribuição em área do  $i$ ésimo grupo sob a curva do módulo de perda em função da temperatura e  $n$  representa o número de grupos capazes de absorver energia no polímero.

Entretanto, a equação 8 considera apenas a composição, não importando o comportamento de fases do sistema, as possíveis interações entre os diferentes grupos químicos e as diferenças morfológicas. De acordo com esta teoria, enquanto a curva do módulo de perda em função da temperatura, similarmente à espectroscopia na região de infravermelho, é uma função da estrutura molecular de um polímero e a área sob esta curva está relacionada à concentração das espécies envolvidas, as propriedades de “damping” de um sistema polimérico são relacionadas às suas estruturas morfológicas e químicas, e podem ser expressas pela área sob a curva de  $\tan \delta$  em função da temperatura (TA)<sup>110,114</sup>. A capacidade de amortecimento dos nanocompósitos de SBR e NBR com diferentes tores de Laponita foi avaliada a partir da área sob as curvas do módulo perda e da  $\tan \delta$  versus a temperatura. A área sob a curva da  $\tan \delta$  (TA) e do módulo de perda (LA) para os diferentes nanocompósitos é mostrada na tabela 6.

**Tabela 6.** Propriedades de amortecimento calculados para os nanocompósitos de SBR ou NBR com diferentes teores de Laponita.

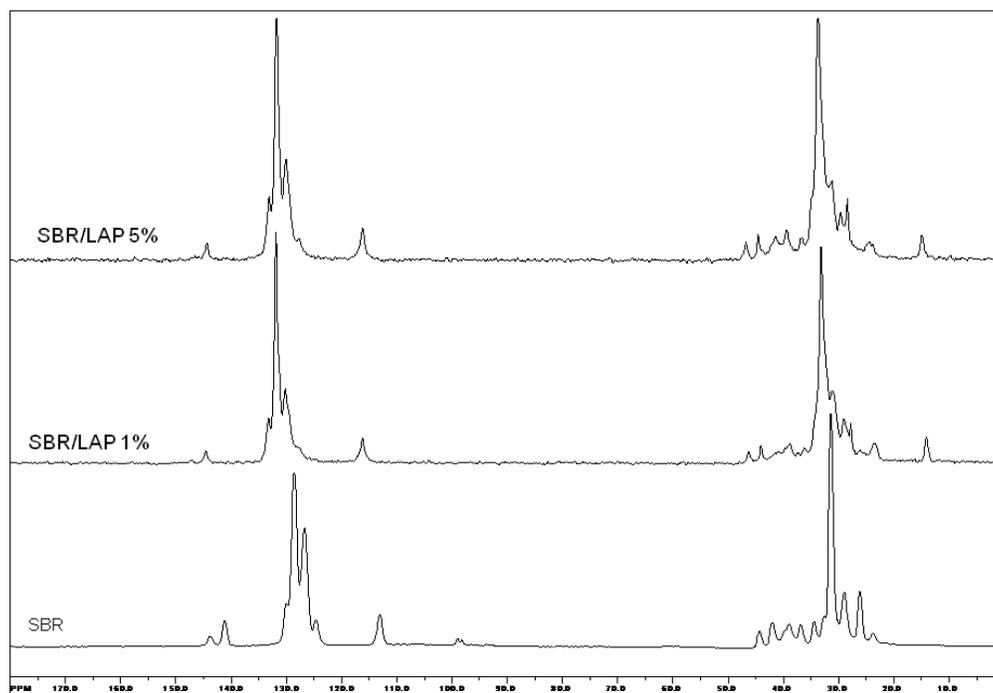
Amostra	Tg (°C)	LA (MPa.K)	TA (K)	Ea <sub>AV</sub> (KJ. Mol <sup>-1</sup> )
NBR	-7,6	724	27,54	138,74
NBR/LAP 1%	-10,1	2364	26,21	190,13
NBR/LAP 5%	-10,4	4547	29,63	331,64
SBR	-43,2	253	44,09	208,05
SBR/LAP 1%	-44,7	559	40,31	183,96
SBR/LAP 5%	-46,5	2368	28,81	129,95

Como pode ser observado na tabela 6, ocorreu um aumento na área sob a curva do módulo de perda e da  $\tan \delta$  em função da temperatura para o NBR com o aumento no teor de Laponita nos nanocompósitos. Por outro lado, para o SBR, somente houve aumento na área sob a curva do módulo de perda, para a  $\tan \delta$  houve uma diminuição da área com o aumento da quantidade de Laponita. Este aumento na área sob a curva do módulo de perda ocorreu devido ao aumento na concentração dos grupos que apresentam elevada capacidade para dissipar energia mecânica por calor. Em ambos os polímeros os nanocompósitos com 5% de Laponita foram os que apresentaram a melhor relação entre a energia dissipada e a armazenada, ou seja, o máximo valor de amortecimento, "*damping*". Além disso, pode-se observar que a energia de ativação para o processo de relaxação diminuiu para o SBR com o aumento no teor de Laponita, indicando que as lamelas de argila interagem com as cadeias poliméricas reduzindo a energia para o processo de relaxação. Já para o NBR, houve um aumento na energia de ativação com o teor de Laponita, possivelmente devido às ligações de hidrogênio do grupo nitrila com a superfície da Laponita.

Hourston et al.<sup>114</sup> determinaram a áreas sob as curvas de  $E''$  e  $\tan \delta$  em função da temperatura para redes interpenetrantes poliméricas (IPN) compostas por poliuretanas termoplásticas e poli(metacrilato de etila) (PEMA). Foi observado um aumento gradual da área sob a curva de  $E''$  com o aumento do teor de PEMA, enquanto que a área sob a curva de  $\tan \delta$  atingiu valor máximo para as amostras com 30% em massa de PEMA, composição esta que apresentou a melhor relação entre a energia dissipada e a energia armazenada, ou seja, o máximo "*damping*", correspondendo à composição da

IPN que apresentou o melhor desempenho como isolante acústico. Por outro lado, ao contrário dos resultados obtidos para os nanocompósitos de SBR e NBR com Laponita, Kim et al. prepararam uma série de nanocompósitos de NBR com várias argilas modificadas organicamente<sup>87,88,89</sup> e verificaram que houve uma elevada redução na área sob a curva de  $\tan \delta$  e  $E''$  para todos os nanocompósitos com o aumento na quantidade de argila, comparando-se com o NBR puro, indicando uma redução nas propriedades de “damping” com o aumento no teor de argila. Além disso, também observaram um deslocamento e alargamento dos picos de  $\tan \delta$  com temperaturas mais altas para os nanocompósitos, indicando um aumento e uma ampliação da  $T_g$  para os nanocompósitos. Este comportamento foi explicado como resultados da limitação dos movimentos segmentares das cadeias poliméricas na interface orgânico-inorgânico dos nanocompósitos intercalados. Já para os nanocompósitos de SBR e NBR com Laponita, as propriedades de amortecimento do nanocompósitos aumentaram devido à maior mobilidade de cadeias de polímero na presença de Laponita e também se acredita que a presença destes tactóides de argila propiciou uma nanoestruturação da matriz polimérica. Estes arranjos de cadeias de polímero em torno das lamelas da Laponita surgiram devido ao método de síntese por via coloidal utilizado para o preparo dos nanocompósitos, que devido à lenta evaporação do solvente, possibilitou o tempo necessário para que as cadeias poliméricas se acomodassem organizadamente, o que também pode ser observado com o aumento dos domínios amorfo rígido nas medidas de DSC e SAXS.

Para compreender a influência a nível molecular da inserção da argila nos polímeros, foram realizadas medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido. A técnica de RMN no estado sólido é de grande utilidade na caracterização dos nanocompósitos poliméricos, pois informam sobre a interação entre os componentes, homogeneidade e a mobilidade molecular dos materiais. Neste sentido, os nanocompósitos foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN  $^{13}\text{C}$ ) no estado sólido. SBR puro, nanocompósito de SBR/LAP 1% e o nanocompósito de SBR/LAP 5% foram analisados por RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, utilizando a técnica de rotação segundo o ângulo mágico (MAS) (figura 19).



**Figura 19.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS: a) SBR; b) nanocompósito SBR/LAP 1% e c) nanocompósito SBR/LAP 5%.

Os deslocamentos químicos para os espectros de RMN do SBR e seus nanocompósitos com Laponita estão apresentados na Tabela 7 <sup>115-118</sup>.

**Tabela 7.** Deslocamento químicos para os espectros RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ =ppm) do SBR e dos nanocompósitos de SBR/LAP.

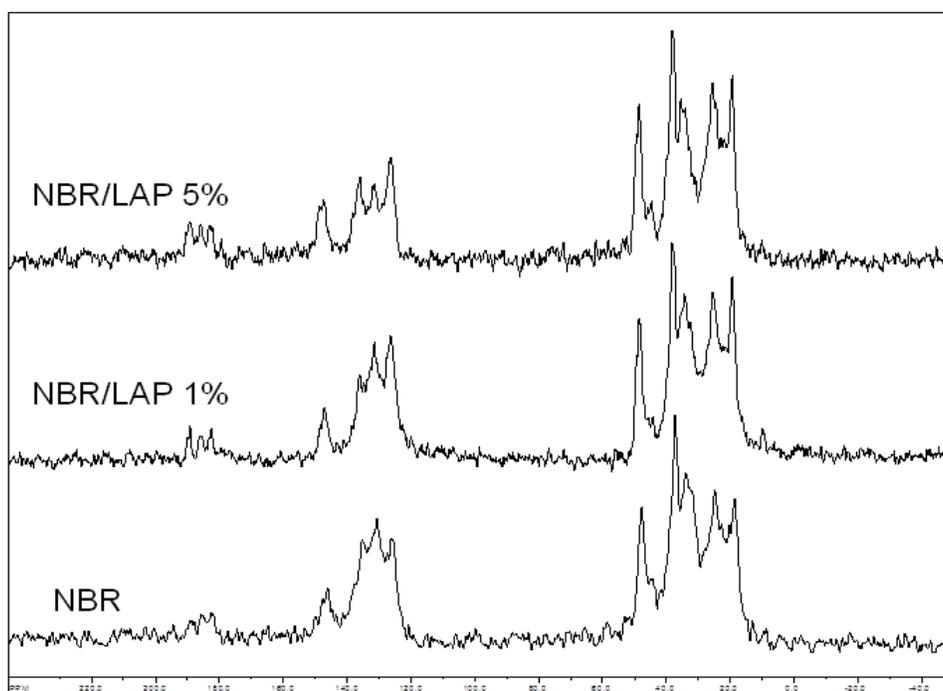
Estrutura	SBR $\delta$ /ppm	SBR /LAP 1% $\delta$ /ppm	SBR /LAP 5% $\delta$ /ppm
C <sub>1</sub> aromático	143,8	144,5	145,4
CH=CH Vinil	141,2	143,2	143,1
C <sub>2</sub> e C <sub>4</sub> aromático	130,0	132,0	131,9
C <sub>2</sub> e C <sub>3</sub> e CH=CH 1,4(T)	128,6	130,6	130,7
CH=CH 1,4(C)	126,7	129,0	129,2
C <sub>4</sub> aromático	124,8	126,9	126,7
=CH <sub>2</sub> Vinil	113,1	115,2	115,2
CH <sub>2</sub> estireno	44,3	46,5	46,5
CH <sub>2</sub> estireno	41,9	44,3	44,3
C <sub><math>\alpha</math></sub> estireno	39,0	39,9	41,1
CH <sub>2</sub> 1,2 vinil	36,8	37,6	39,1
CH <sub>2</sub> 1,4 trans	34,5	36,5	36,4
CH <sub>2</sub> 1,4 cis	32,8	33,5	33,5
CH <sub>2</sub> 1,2 vinil	31,4	31,5	31,4
CH <sub>2</sub> 1,4 cis	28,9	29,4	29,5
CH <sub>2</sub> 1,2 trans	26,2	28,2	28,3
CH <sub>2</sub> 1,2 cis	23,8	23,7	23,7

Pode-se observar nos espectros de RMN que os nanocompósitos de SBR e Laponita apresentaram variações nos deslocamentos químicos quando comparados ao polímero puro. Esta variação no deslocamento ocorreu principalmente nos deslocamentos dos carbonos ligados aos grupos insaturados da cadeia polimérica, como os carbonos das ligações diênicas e os aromáticos, possivelmente devido à uma forte interação entre as cadeias poliméricas e a superfície das nanopartículas de Laponita. Os carbonos dos grupos  $\text{CH}_2$  relativos à cadeia butadiênica não apresentaram modificação em seus deslocamentos, enquanto que os grupos  $\text{CH}_2$  da cadeia estirênica apresentaram modificações em seus deslocamentos. Esta diferença observada nos deslocamentos químicos da cadeia estirênica e a butadiênica deve-se a conformação típica do copolímero de SBR, que ao formar a estrutura de micela franjada, a cadeia butadiênica forma os grupos semi-orientados e a cadeia estirênica fica dispersa no novelo amorfo, fazendo com que as lamelas de argila dispersas interajam de forma mais efetiva com as cadeias estirênicas<sup>118</sup>. Também pode ser observado nos espectros de FTIR dos nanocompósitos em que surge um ombro na banda característica das vibrações do anel aromático da cadeia estirênica.

Além da modificação nos deslocamentos químicos, também se verifica um alargamento nos picos do espectro após a formação dos nanocompósitos. O alargamento dos picos do espectro é um indicativo de que o material apresenta menor mobilidade molecular das cadeias do polímero após a inserção das lamelas de argila, ocasionada pela restrição do movimento das cadeias poliméricas quando intercaladas pelas lamelas de argila, concordando com as medidas de DMA em que se verificou um significativo aumento no módulo elástico com o teor de argila incorporada. Isto se deve principalmente ao fato da largura dos picos de ressonância estar relacionada ao movimento segmentar polímero. Se a molécula tem liberdade para girar em qualquer direção, a largura das linhas do espectro é estreita, enquanto que quando o movimento da molécula torna-se restrito, a largura da linha aumenta, indicando que o material está se tornando mais rígido a nível molecular<sup>118,119</sup>. Em nossos estudos anteriores<sup>120,121</sup> estudando o processo de fotodegradação dos nanocompósitos de SBR com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  por RMN no estado sólido, observamos um significativo alargamento do espectro dos

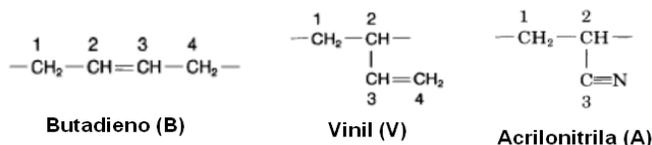
nanocompósitos fotodegradado. O aumento da rigidez em termos de processos de degradação desta borracha seria coerente com a reticulação das cadeias, que restringem o movimento das moléculas<sup>122</sup>. Conseqüentemente, o material torna-se mais rígido e menos solúvel em solventes orgânicos, conforme observado também pelo aumento na Tg obtidas pelas medidas de DSC que após a fotodegradação aumentaram em cerca de 50 °C.

O NBR puro e os seus nanocompósitos com Laponita também foram caracterizados por RMN <sup>13</sup>C no estado sólido, utilizando a técnica de rotação segundo o ângulo mágico (MAS). Os espectros obtidos são mostrados na figura 20.



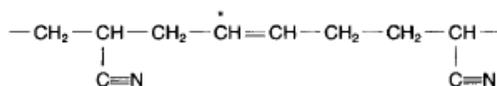
**Figura 20.** Espectro RMN <sup>13</sup>C no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS: a) NBR; b) nanocompósito NBR/LAP 1% e c) nanocompósito NBR/LAP 5%.

A seguinte nomenclatura foi adotada para fazer as atribuições espectrais do NBR e dos nanocompósitos. A letra (A) refere-se ao grupo acrilonitrila, (B) para o grupo butadieno, (C) para 1,4-cis butadieno, (T) para 1,4-trans butadieno e (V) para vinil 1,2-butadieno. Os carbonos nos grupos acrilonitrila e butadieno foram contados como indicado na figura 21.



**Figura 21.** Número dos carbonos nos grupos acrilonitrila e butadieno utilizados na atribuição dos espectros de RMN.

Para facilitar a atribuição os carbonos, estes números foram utilizados para designar os carbonos na estrutura da cadeia do NBR. Por exemplo, AB<sup>2</sup>A refere-se ao carbono número 2 da cadeia butadiênica entre dois grupos acrilonitrilas que está indicado como o carbono \* na figura 22.



**Figura 22.** Exemplo de estrutura da cadeia de NBR para o carbono 2 do grupo batadiene entre grupos acrilonitrila.

Os deslocamentos químicos para os espectros de RMN do NBR e dos nanocompósitos com Laponita são mostrados na Tabela 8<sup>123,124</sup>.

**Tabela 8.** Deslocamento químicos para os espectros RMN <sup>13</sup>C (δ=ppm) do NBR e dos nanocompósitos de NBR/LAP.

Estrutura	NBR	NBR /LAP 1%	SBR /LAP 5%
B <sup>1</sup> A	25,4	24,7	24,2
A <sup>1</sup> , B <sup>4</sup> A	28,1	28,5	30,0
BB <sup>1</sup>	32,1	31,6	32,9
AB <sup>1</sup>	34,4	33,5	34,9
T <sup>1</sup> B	37,4	37,3	37,4
A <sup>2</sup> V	41,8	41,4	41,9
A <sup>2</sup> B	44,6	44,8	45,1
V <sup>2</sup> A	47,8	47,8	47,9
V <sup>4</sup> V	114,9	114,3	113,9
V <sup>4</sup> A	119,2	119,0	119,6
BAB <sup>3</sup>	121,6	121,8	122,2
BTA <sup>3</sup> , BCA <sup>3</sup>	125,5	126,0	125,4
AB <sup>3</sup> A	127,3	127,9	128,2
B <sup>1</sup> TA, B <sup>2</sup> CA	129,2	129,9	129,0
BB <sup>3</sup> B	130,5	130,6	130,5
AC <sup>3</sup> B, AT <sup>3</sup> B	131,8	131,9	131,2
A <sup>1</sup> BA	133,3	133,9	134,1
A <sup>1</sup> CB, A <sup>1</sup> TB	135,2	135,2	135,1
VA <sup>3</sup>	141,2	142,4	144,9
V <sup>4</sup>	143,3	145,5	146,7
V <sup>3</sup> A	145,9	146,4	147,9

Comparando-se os espectros de RMN dos nanocompósitos de NBR com Laponita verificou-se que são semelhantes havendo apenas uma pequena modificação nos deslocamentos químicos relacionados aos grupos acrilonitrilas e vinílicos, quando comparados ao espectro do NBR puro. Assim como o anteriormente observado para os nanocompósitos com SBR esta variação no deslocamento ocorreu nos deslocamentos dos carbonos ligados aos grupos insaturados ligados à cadeia principal, como os carbonos das ligações vinílicas e o grupo acrilonitrila, devido à uma forte interação entre as cadeias poliméricas e a superfície das nanopartículas de Laponita. Pois, o grupo acrilonitrila interage fortemente com os grupos OH da superfície da argila formando ligações de hidrogênio e deslocando os picos do espectro para maiores frequências, ou seja, para regiões mais desblindadas <sup>96</sup>.

Os tempos de relaxação longitudinal do hidrogênio, ou spin-rede ( $T_1H$ ), que informam sobre a dinâmica molecular dos materiais em escala nanométrica foram calculados para os nanocompósitos e para os polímeros puros. A partir dos valores de  $T_1H$  foi possível obter informações a respeito da homogeneidade do material, da mobilidade molecular, e da dispersão das fases, para um sistema compostos de duas ou mais fases. A caracterização da mobilidade de misturas de polímeros ou de um sistema compósito baseia-se na determinação do mecanismo de difusão dos spins nucleares. A relaxação de hidrogênios vizinhos em uma molécula é praticamente idêntica por causa do acoplamento dipolar. Enquanto que os hidrogênios afastados deste ambiente relaxam independentemente uns dos outros, o que é comum em misturas poliméricas heterogêneas, como compósitos e nanocompósitos <sup>115,118,125</sup>. Geralmente, numa mistura polimérica homogênea, a medida da relaxação longitudinal dos hidrogênios é a média das taxas de relaxação dos hidrogênios constituintes dos polímeros, na escala de observação deste tempo de relaxação. As medidas do tempo de relaxação longitudinal do hidrogênio ou spin-rede ( $T_1H$ ) para o SBR e para o NBR e para os nanocompósitos estão apresentadas na Tabela 9. Os tempos de relaxação para o SBR foram calculados para o deslocamento de 130 ppm na parte aromática e 33 ppm para a parte alifática, que são os dois picos mais intensos dos espectros. Já para o NBR os tempos de relaxação foram calculados para os picos em 130 ppm na região aromática e em 37 ppm na região alifática.

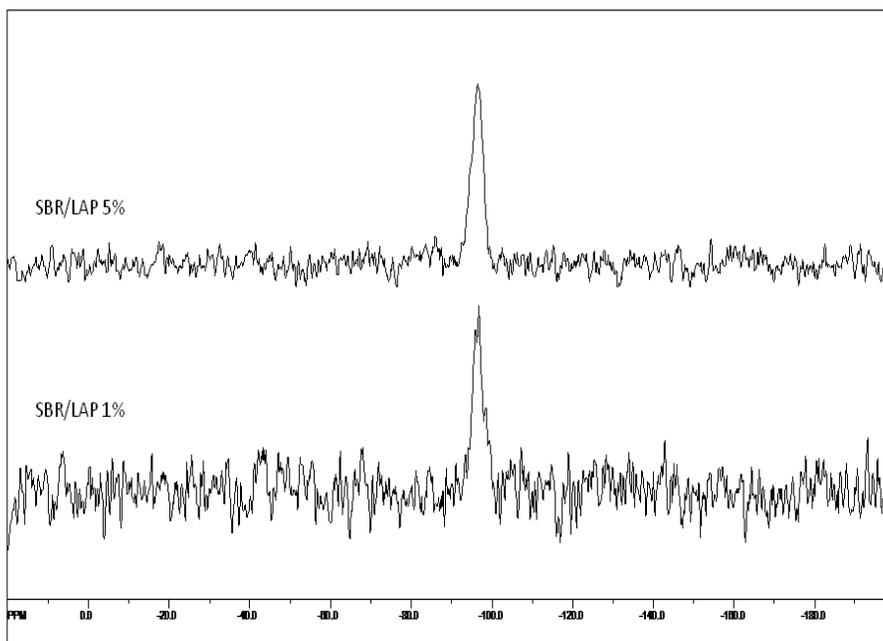
**Tabela 9.** Tempo de relaxação longitudinal spin-rede do H ( $T_1H$ ), para o SBR e o NBR e para os nanocompósitos de SBR e NBR com diferentes teores de Laponita.

Amostra	$T_1H$ (alifática)	$T_1H$ (aromática)
	ms	ms
SBR	982	849
SBR /LAP 1%	1067	1031
SBR /LAP 5%	1038	977
NBR	1152	1327
NBR /LAP 1%	1494	1420
NBR /LAP 5%	1764	1749

Pode-se observar por meio dos resultados de  $T_1H$  que para ambos os nanocompósitos que houve um aumento nos valores dos tempos de relaxação com o aumento no teor de Laponita e apresentaram homogêneos, ou seja, não houve valores muito discrepantes nos tempos de relaxação entre as diferentes regiões da cadeia polimérica<sup>64</sup>. Todavia, para o SBR e seus nanocompósitos, há uma pequena diferença nas relaxações da região aromática e alifática devido da região alifática apresentar menor mobilidade molecular. Vale a pena ressaltar que a homogeneidade de distribuição de  $T_1H$  é um indicativo de que os nanocompósitos apresentam-se esfoliados, ou seja, que a argila está formando um sistema nanoestruturado com a matriz polimérica e as cadeias poliméricas presas entre as lamelas de argila apresentam menor mobilidade molecular. Além disso, o tempo de relaxação é maior quanto mais rígido for a amostra<sup>115,116,119</sup>. Logo, com o aumento no teor de argila há um aumento no tempo de relaxação  $T_1H$ , em especial nos grupos  $CH_2$  da parte aromática, indicando que há uma forte interação polímero argila, diminuindo a mobilidade molecular destes grupos. Este aumento no tempo de relaxação é mais pronunciado para os nanocompósitos com 1% de Laponita. Para os nanocompósitos com 5% de Laponita este aumento é menor. Esta diferença observada entre os nanocompósitos com diferentes teores de argila pode estar relacionada ao grau de dispersão da argila na matriz polimérica como observado nos difratogramas de raios X, em que os nanocompósitos com 1% de Laponita apresentaram estrutura esfolida. Nos nanocompósitos com 5% a presença de alguns picos de difração é um indicativo da presença de alguns tactóides de argila na matriz polimérica. Estes tactóides de argila contribuem

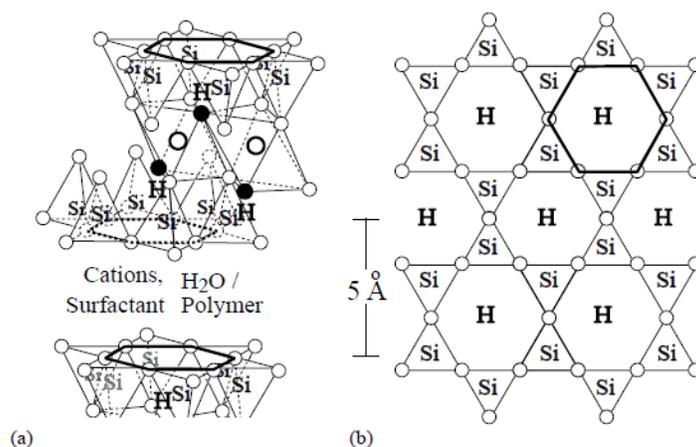
para que a interação polímero-argila não seja tão efetiva, reduzindo a área de contato. Assim, a diminuição da mobilidade molecular do interior polimérico é menor, em média, do que nos nanocompósitos com estrutura esfoliada. Contudo, apesar da observação destes tactoides nos difratogramas de raios X, a sua presença não afetou a homogeneidade nos valores de  $T_{1H}$ , pois as medidas do tempo de relaxação longitudinal do hidrogênio se da na frequência de MHz, o que possibilita a distinção de domínio maiores que cerca de 25 a 40 nm<sup>126</sup>.

Além da espectroscopia de RMN de  $^{13}C$  também foram realizadas medidas de de RMN de  $^{29}Si$  nos nanocompósitos de SBR com Laponita (figura 23). O espectro de RMN de  $^{29}Si$  informa sobre o ambiente em torno dos átomos de silício que compõem a estrutura inorgânica do composto e o ambiente em torno dos grupos orgânicos ligados. As espécies detectadas na superfície da sílica, relacionadas ao grupamento silanóis e siloxanos, são descritas como  $Q^n$ , onde  $n$  representa o número de grupos siloxanos ligados ao átomo de silício. Estes sinais estão relacionados aos grupos siloxanos  $Q^4$  em cerca de 104 ppm (silício ligado a quatro átomos de oxigênio), aos grupos silanóis isolados  $Q^3$  em 92ppm  $[(SiO)_3SiOH]$  e aos grupos silanóis geminais em 84 ppm  $[Si(OSi)_2(OH)_2]$ .



**Figura 23.** Espectro de RMN  $^{29}Si$  CP/MAS para os nanocompósitos de SBR e Laponita.

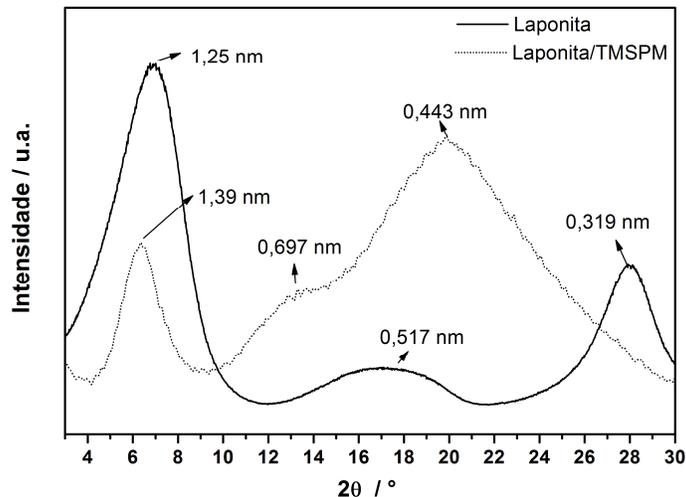
Nos espectros de  $^{29}\text{Si}$  dos nanocompósitos observa-se um pico intenso em -92 ppm atribuídos a grupos  $\text{Q}^3$  relativos aos grupos silanóis. Estes resultados estão de acordo com o observado para estudos de RMN de  $^{29}\text{Si}$  obtidos para a hectorita natural, tanto para a argila seca, úmida e para intercaladas em matrizes poliméricas <sup>127,128</sup>, pois todos os sítios de silício na rede cristalina da argila estão em ambientes  $\text{Q}^3$ , como pode ser observado na figura 24. Já para a Laponita além do sinal intenso devido aos grupos  $\text{Q}^3$ , alguns autores relatam a presença de picos de ressonância, geralmente de pouca intensidade, característicos de grupos  $\text{Q}^2$  (-84 ppm) indicando a presença de silanóis geminais na superfície externa. Como estes estão praticamente ausentes na rede inorgânica do sólido, podem ter surgido devido as dimensões reduzidas da Laponita (discos com 25 nm) <sup>128</sup>.



**Figura 24.** Estrutura da argila esmectita, com OH e átomos de silício em destaque. (a) Perspectiva lateral. Os oxigênios dos grupos OH são mostrados como círculos pretos cheios. (b) vista de cima. As linhas que conectam os átomos de oxigênio não são ligações, servem para delinear os tetraedros e octaedros de oxigênio na estrutura. Na montmorilonita, os sítios octaédricos (círculos grandes no centro da camada de (a)) são ocupados por  $\text{Al}^{3+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ; Na hectorita, elas são  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Li}^+$ . Figura retirada da ref. 127.

#### 4.2. Funcionalização da Laponita com TMSPM

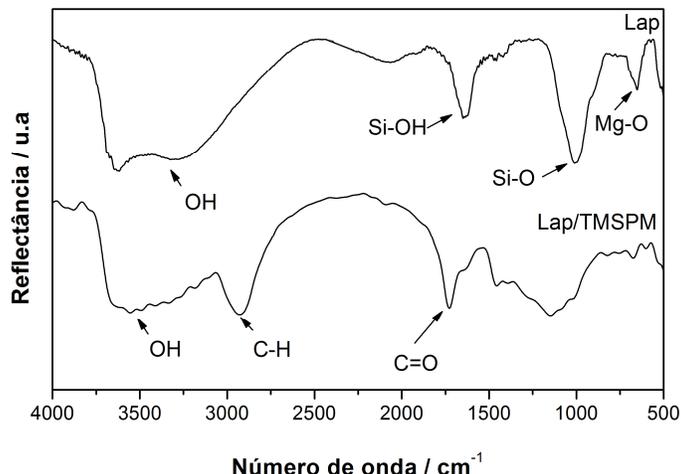
A Laponita foi silanizada com o silano 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPM), para sua posterior inserção nos polímeros. Para a caracterização da distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) da Laponita pura e após a funcionalização com o TMSPM, foram coletados os padrões de difração de raios X das amostras (figura 25). As distâncias foram calculadas pela da lei de Bragg.



**Figura 25.** Difratoformas de raios X da Laponita (Lap) e da Laponita funcionalizada com TMSPM (Lap/TMSPM).

Pode-se verificar na figura 25 a influência do silano na distância interlamelar da Laponita. O pico principal do padrão de difração é relativo ao espaçamento basal  $d_{100}$ , que ocorreu nos ângulos  $2\theta$  ângulos de  $7,02^\circ$ , e  $6,40^\circ$ , correspondente aos valores de 1,25 nm e 1,39 nm para a Laponita e para a Laponita funcionalizada com o TMSPM, respectivamente. Entretanto, apesar do pico  $d_{100}$  da Laponita não apresentar um significativo deslocamento para regiões de menores ângulos, o difratograma mostrou que após a sua funcionalização ocorreu uma redução em sua intensidade, quando comparado ao pico em  $2\theta$  de  $20,03^\circ$ . Este resultado sugere que a maior parte das lamelas de Laponita foram deslocadas para ângulos menores que  $3^\circ$ , como observado em outros trabalhos <sup>145</sup>. Além disso, nota-se que após a silanização há o aparecimento de um halo amorfo como o observado em polímeros. Esse halo surge devido o desordenamento das lamelas de Laponita após a reação com o TMSPM, que possui uma longa cadeia carbônica e ocasiona um distanciamento entre as lamelas, fazendo com que percam seu arranjo tridimensional.

A Laponita funcionalizada com o TMSPM também foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho (FTIR), como mostrado na figura 26.

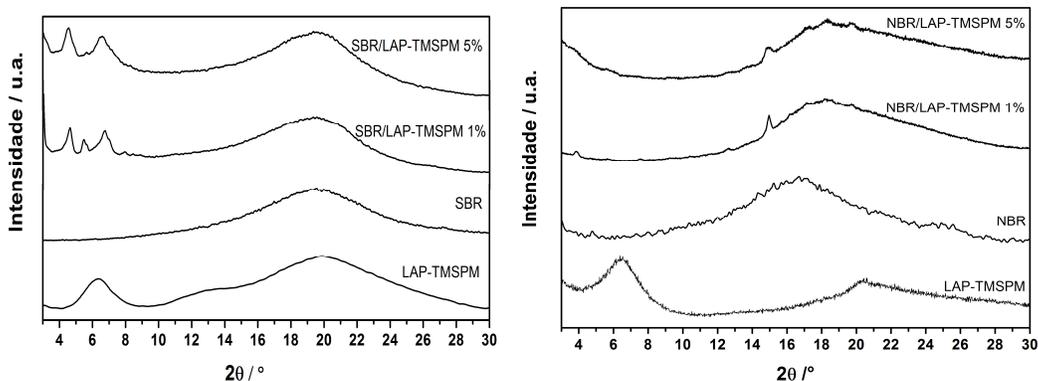


**Figura 26.** FTIR das Laponita (Lap) e da Laponita funcionalizada com o silano (Lap/TMSPM).

Nos espectros de FTIR da Laponita pura podem ser observadas as bandas características da hectorita entre  $3700\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$  relacionadas à vibração das hidroxilas dos grupos silanóis superficiais. Observa-se uma banda na região entre  $1006\text{ e }1100\text{ cm}^{-1}$  atribuídos aos grupos siloxanos (Si–O–Si), e a banda referente à vibração da ligação Mg–O em  $648\text{ cm}^{-1}$  <sup>129,130</sup>. Após a funcionalização pode-se observar a presença do TMSPM pela banda característica da vibração C–H em  $2900\text{ cm}^{-1}$  e em  $1724\text{ cm}^{-1}$  da banda características da carbonila (C=O) presentes na molécula de TMSPM. Por meio dos espectros FTIR pode-se observar a presença do TMSPM indicando que as nanopartículas foram funcionalizadas, por meio da reação dos grupamentos silanóis superficiais (Si-OH) com o grupamento silano das moléculas de TMSPM.

#### 4.3. Nanocompósitos com Laponita funcionalizadas com TMSPM

Após a funcionalização da Laponita com o silano TMSPM, foram preparados nanocompósitos pela simples mistura de componentes com diferentes teores de Laponita. Estes nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios X, como mostrado na figura 27.

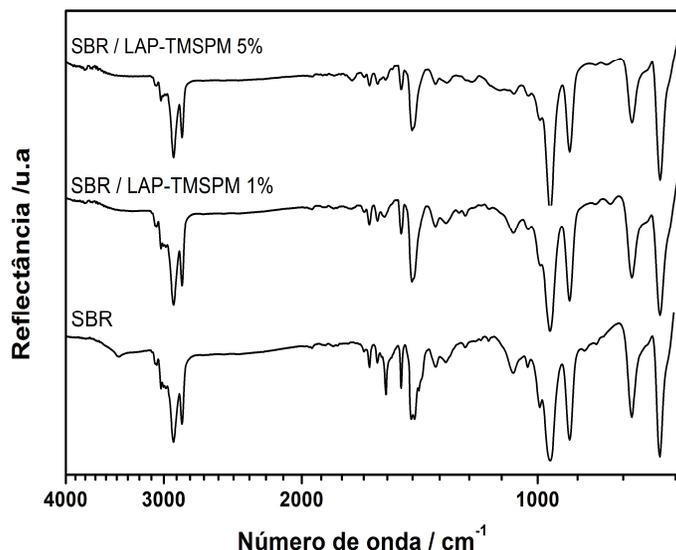


**Figura 27.** Difratomogramas de raios X dos nanocompósitos de SBR e NBR para diferentes porcentagens de Laponita.

Pode-se observar na figura 26, que os nanocompósitos de SBR com 1% e 5% de Laponita funcionalizada com o TMSPM apresentaram estrutura intercalada com a presença de tactóides ainda empilhados, ou seja, existem picos com a distância original da Laponita com TMSPM assim como há picos deslocados para valores menores em  $2\theta$ . Estes resultados ocorreram por causa da má interação das lamelas da argila com a matriz polimérica ocasionada pela presença do grupo silano superficial. Pode-se dizer que esta má interação ocorre principalmente devido à metodologia de preparo dos nanocompósitos via látex aquosos, já que a presença dos grupos silanóis superficiais propiciam à argila um caráter apolar, dificultando sua esfoliação em meio aquoso. Esse caráter apolar pode ter dificultado a homogeneização na dispersão dos látexes poliméricos. A presença de uma estrutura pouco dispersa na matriz polimérica pode estar relacionada com a dificuldade de se homogeneizar as suspensões de Laponita funcionalizadas com TMSPM e o látex polimérico. Já os nanocompósitos com NBR também apresentaram estrutura intercalada, contudo não foi observada a presença de tactóides com empilhamento original. Para estes nanocompósitos os difratogramas apresentaram um pico em menores valores em  $2\theta$  indicando que houve uma interação mais significativa com a matriz polimérica do NBR, apesar do caráter apolar da argila silanizada, levando a uma melhor homogeneização dos nanocompósitos e a intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila.

Os nanocompósitos do de SBR com a Laponita modificada com o TMSPM foram caracterizados por FTIR para verificação de possíveis

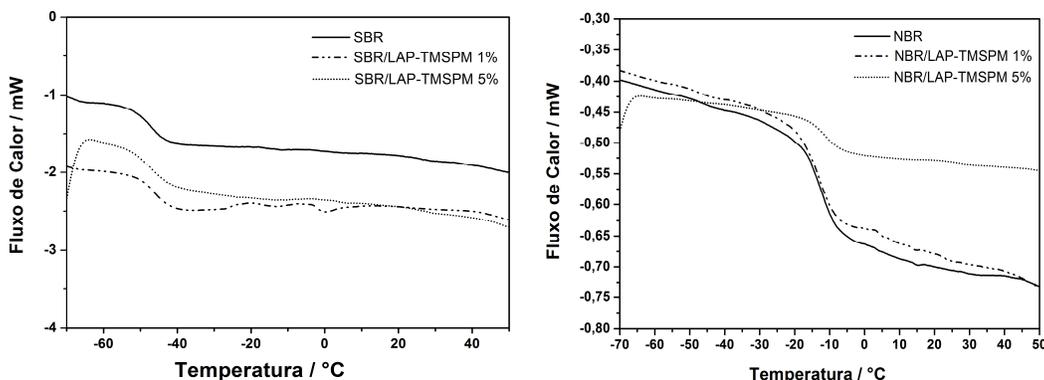
modificações moleculares devido à presença da argila silanizada, como mostrado na figura 28.



**Figura 28.** Espectros de infravermelho do SBR e do SBR com diversas proporções de Laponita.

Os espectros de FTIR para o SBR e para os seus nanocompósitos com diferentes proporções de Laponita silanizadas com o TMSPM da figura 27, mostram o estiramento fora do plano das ligações C-H ( $758\text{ cm}^{-1}$ ) do anel aromático no estireno, e as bandas do grupo 1,4-cis-butadieno ( $698\text{ cm}^{-1}$ ), o estiramento fora do plano da ligação C=C do anel ( $700\text{ cm}^{-1}$ ) na mesma região, e 1,4-trans-butadieno ( $960\text{ cm}^{-1}$ ) e unidades 1,2 butadieno ( $910\text{ cm}^{-1}$ ), características do SBR. Além das bandas relacionadas à cadeia polimérica do SBR, pode-se verificar também a presença de bandas relativas à argila silanizada nos espectros dos nanocompósitos, como em  $1724\text{ cm}^{-1}$  característica dos grupamentos carbonila (C=O) presentes na molécula de TMSPM e a banda em  $1100\text{ cm}^{-1}$  atribuídos aos grupos siloxanos (Si-O-Si) da argila. Entretanto, ao contrário do observado para os nanocompósitos com a Laponita pura, nos nanocompósitos com a argila modificada com o TMSPM não se observou nenhum tipo de banda ou ombro adicional nos espectros, evidenciando que não há interação entre a argila silanizada e o SBR. Isso possivelmente está relacionado à baixa homogeneidade que estes nanocompósitos apresentaram como pode ser observado por DRX.

Os nanocompósitos de SBR e NBR com a Laponita silanizada com TMSPM foram caracterizados térmicamente por calorimetria diferencial de varredura (DSC), e os resultados estão apresentados na figura 29. Os valores da  $T_g$  para os polímeros e para os nanocompósitos foram calculados a partir das curvas de DSC e são mostrados na tabela 10.



**Figura 29.** Curva de DSC para o SBR e o NBR e seus nanocompósitos com difetes teores de Laponita modificada com o silano TMSPM (LAP-TMSPM).

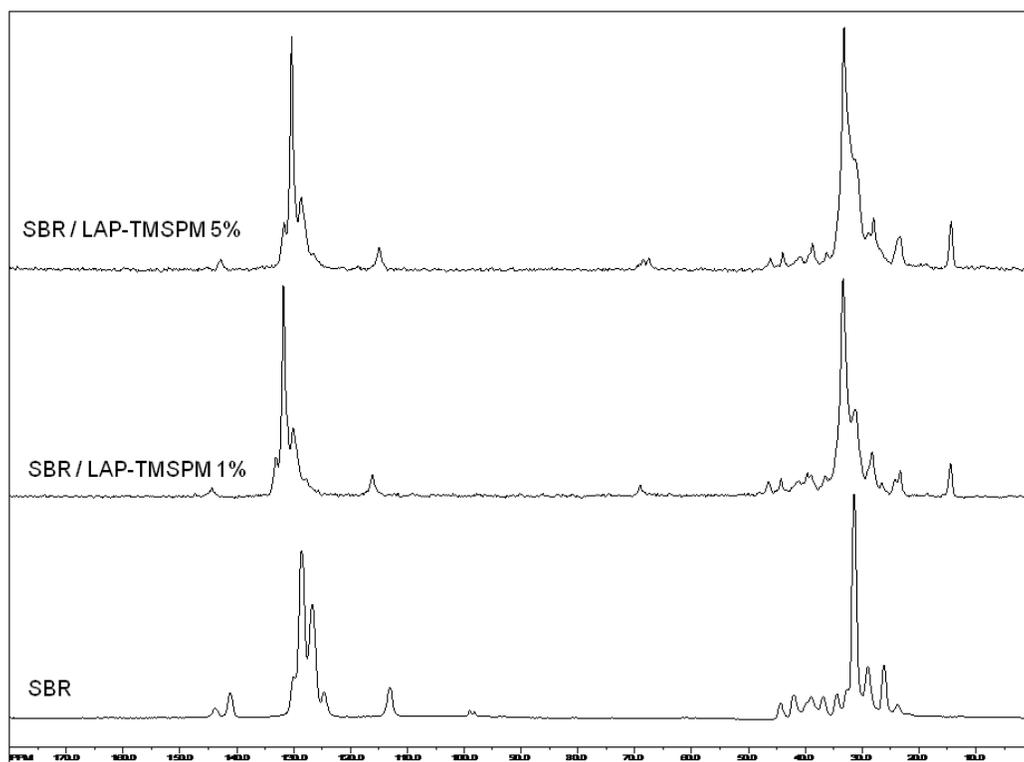
**Tabela 10.** Valores de temperatura de transição vítrea  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) para o SBR e o NBR e para seus nanocompósitos com Laponita modificada com TMSPM, determinadas a partir das curvas de DSC.

	<b>SBR</b>	<b>NBR</b>
	<b><math>T_g</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>T_g</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>
Puro	-47,51	-12,82
1% Laponita-TMSPM	-47,06	-12,50
5% Laponita-TMSPM	-46,45	-11,47

Observa-se na tabela 10 que os valores da transição vítrea ( $T_g$ ) tiveram um ligeiro aumento para os nanocompósitos de SBR/Lap-TMSPM e SBR/Lap-TMSPM com o aumento na quantidade de argila incorporada em relação aos polímeros puros. Este aumento pode ser atribuído à restrição na mobilidade das cadeias poliméricas intercalados pela argila. Além do aumento na  $T_g$  para os nanocompósitos, especialmente para os com NBR, há uma redução da capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) associada a variação da  $T_g$  para ambos os nanocompósitos. Esta redução no  $\Delta C_p$  com o aumento no teor de Laponita silanizada com o TMSPM nos nanocompósitos está relacionada a diminuição

dos domínios amorfos rígidos nos nanocompósitos, indicando que com a inserção da argila silanizada há um aumento na desorganização das cadeias poliméricas. Este aumento pode estar associado à heterogeneidade dos nanocompósitos, como pode ser verificado por meio da difração de raios X.

Para uma melhor elucidação estrutural dos nanocompósitos com a Laponita funcionalizada com o TMSPM, foram realizadas medidas de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, como pode ser observado na figura 30.



**Figura 30.** Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido utilizando a técnica MAS: a) SBR; b) nanocompósito SBR/LAP-TMSPM 1% e c) nanocompósito SBR/LAP-TMSPM 5%.

Assim como realizado para os nanocompósitos com Laponita pura, também para os nanocompósitos com a Laponita silanizadas foram atribuídos todos os deslocamentos químicos para os espectros para fim de comparação de alguma modificação (tabela 11).

**Tabela 11.** Deslocamento químicos para os espectros RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ =ppm) do SBR e para os nanocompósitos de SBR/Lap-TMSPM.

Estrutura	SBR $\delta$ /ppm	SBR/LAP-TMSPM 1% $\delta$ /ppm	SBR/LAP-TMSPM 5% $\delta$ /ppm
C <sub>1</sub> aromático	143,8	146,2	145,6
CH=CH Vinil	141,2	143,1	143,1
C <sub>2</sub> e C <sub>4</sub> aromático	130,0	131,9	132,0
C <sub>2</sub> e C <sub>3</sub> e CH=CH 1,4 (T)	128,6	130,6	130,7
CH=CH 1,4 (C)	126,7	128,9	129,0
C <sub>4</sub> aromático	124,8	126,6	126,8
=CH <sub>2</sub> Vinil	113,1	115,1	115,2
CH <sub>2</sub> estireno	44,3	46,4	46,5
CH <sub>2</sub> estireno	41,9	44,2	44,2
C <sub><math>\alpha</math></sub> estireno	39,0	41,1	41,3
CH <sub>2</sub> 1,2 vinil	36,8	38,9	39,0
CH <sub>2</sub> 1,4 trans	34,5	36,0	36,5
CH <sub>2</sub> 1,4 cis	32,8	33,4	33,5
CH <sub>2</sub> 1,2 vinil	31,4	31,4	31,5
CH <sub>2</sub> 1,4 cis	28,9	28,4	29,2
CH <sub>2</sub> 1,2 trans	26,2	26,7	28,3
CH <sub>2</sub> 1,2 cis	23,8	23,5	23,6

Pode-se observar por meio dos deslocamentos químicos dos espectros de RMN que os nanocompósitos de SBR e Laponita funcionalizadas com TMSPM, também apresentaram variações nos deslocamentos químicos quando comparados ao polímero puro. Estas variações foram de cerca de 2 ppm nos carbonos ligados aos grupos insaturados da cadeia polimérica, como os carbonos das ligações diênicas e os aromáticos, possivelmente devido à uma forte interação entre as cadeias poliméricas e a Laponita funcionalizada. Os carbonos CH<sub>2</sub> da cadeia estirênica e alguns da cadeia butadiênica, apresentaram modificações em seus deslocamentos, pois o anel aromático e as duplas ligações interagem com a argila desblindando estes grupos. Além da modificação nos deslocamentos químicos houve um alargamento nos picos do espectro após a formação dos nanocompósitos, principalmente para os nanocompósitos com 5% de Laponita funcionalizada. Esse alargamento dos picos é um indicativo de que as cadeias do polímero apresentam menor mobilidade molecular ocasionada pela restrição do movimento das cadeias

poliméricas quando intercaladas pelas lamelas de argila. Como já discutido, isto se deve principalmente ao fato da largura dos picos de ressonância estar relacionada ao movimento segmentar polímero. Se a molécula tem liberdade para girar em qualquer direção, a largura das linhas do espectro é estreita, enquanto que quando movimento da molécula torna-se então restrito, a largura da linha aumenta, indicando que o material está se tornando mais rígido a nível molecular.

A partir dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ , foi possível calcular os tempos de relaxação longitudinal do hidrogênio ( $T_1\text{H}$ ). As medidas de  $T_1\text{H}$  para o SBR e para os nanocompósitos com a Laponita modificada com o TMSPM estão mostrados na tabela 12. Os tempos de relaxação foram calculados para o deslocamento de 130 ppm na parte aromática e 33 ppm para a parte alifática.

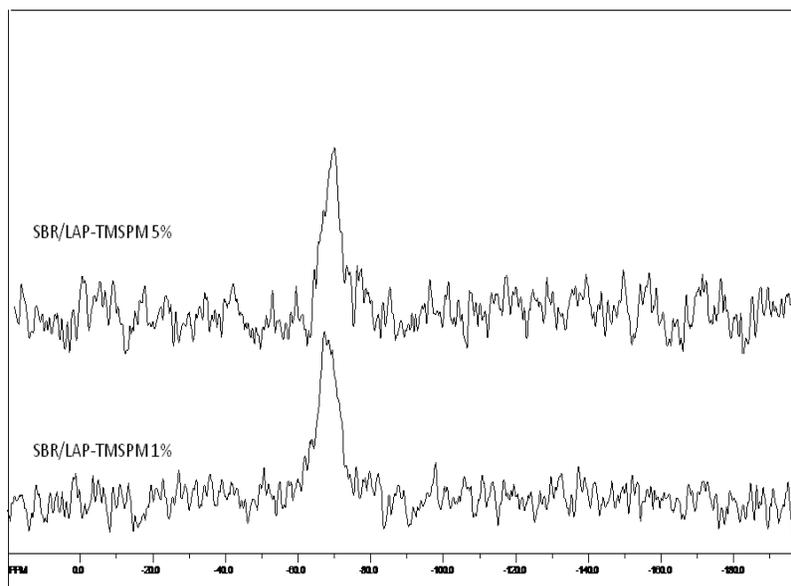
**Tabela 12.** Tempo de relaxação spin-rede do H ( $T_1\text{H}$ ), para o SBR, os nanocompósitos SBR e Laponita modificada com TMSPM.

Amostra	$T_1\text{H}$ (alifática)	$T_1\text{H}$ (aromática)
	ms	ms
SBR	982	849
SBR /LAP-TMSPM 1%	1039	857
SBR /LAP-TMSPM 1%	1057	965

Na tabela 12 verifica-se que para ambos os nanocompósitos os valores  $T_1\text{H}$  apresentarem heterogeneidade de distribuição como o observado para o polímero puro. Existindo uma pequena diferença nas relaxações da região aromática e alifática, porque a região alifática apresenta menor mobilidade molecular e, por isso maiores valores de tempo de relaxação. Houve um aumento nos valores de  $T_1\text{H}$  com o aumento no teor de Laponita. Esse incremento é devido a intercalação das cadeias poliméricas entre os tactóides da Laponita silanizadas com o TMSPM. Este aumento foi mais significativo nos carbonos da parte aromática, indicando que há uma forte interação do polímero com as lamelas da argila, diminuindo a mobilidade molecular desses grupos. Contudo, apesar dos valores de  $T_1\text{H}$  serem heterogêneos, eles não foram muito diferentes daqueles observados para o polímero puro. Isto é um indicativo de que os tactóides intercalados não são maiores que 40 nm, pois as medidas do tempo de relaxação longitudinal do H se dá na frequência de MHz

possibilitando a distinção de domínios de diferentes mobilidades maiores que 40 nm<sup>126</sup>.

Os nanocompósitos com a Laponita silanizadas com TMSPM também foram caracterizados por medidas de RMN de <sup>29</sup>Si (figura 31). O espectro de RMN de <sup>29</sup>Si informa sobre o ambiente em torno dos átomos de silício que compõem a estrutura inorgânica do composto e o ambiente em torno dos grupos orgânicos ligados. As reações da Laponita com o TMSPM resultam em novos picos referentes à presença de silício ligado a um grupo orgânico como resultado da funcionalização da sua superfície pelo silano. As novas formas de silício que ocorrem dependem da maneira como o silano está ligado à superfície e são conhecidas como espécies T<sup>n</sup><sup>128</sup>.

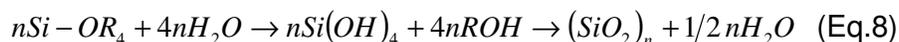


**Figura 31.** Espectro de RMN <sup>29</sup>Si CP/MAS para os nanocompósitos de SBR e Laponita funcionalizadas com o TMSPM.

A figura 31 mostra os espectros de RMN de <sup>29</sup>Si dos nanocompósitos de SBR com a Laponita funcionalizada com o TMSPM. Assim como o observado para os nanocompósitos com Laponita, para os nanocompósitos formados com as Laponita silanizada com o TMSPM há a presença de somente um pico intenso em -68 ppm referente à espécie T<sup>1</sup>. A presença de somente esta espécie concorda com o fato de que na Laponita pura havia somente espécies Q<sup>3</sup>, e como somente os grupos silanóis são silanizáveis, logo há a formação então de compostos monodentados.

#### 4.4. Síntese das nanopartículas de SiO<sub>2</sub>.

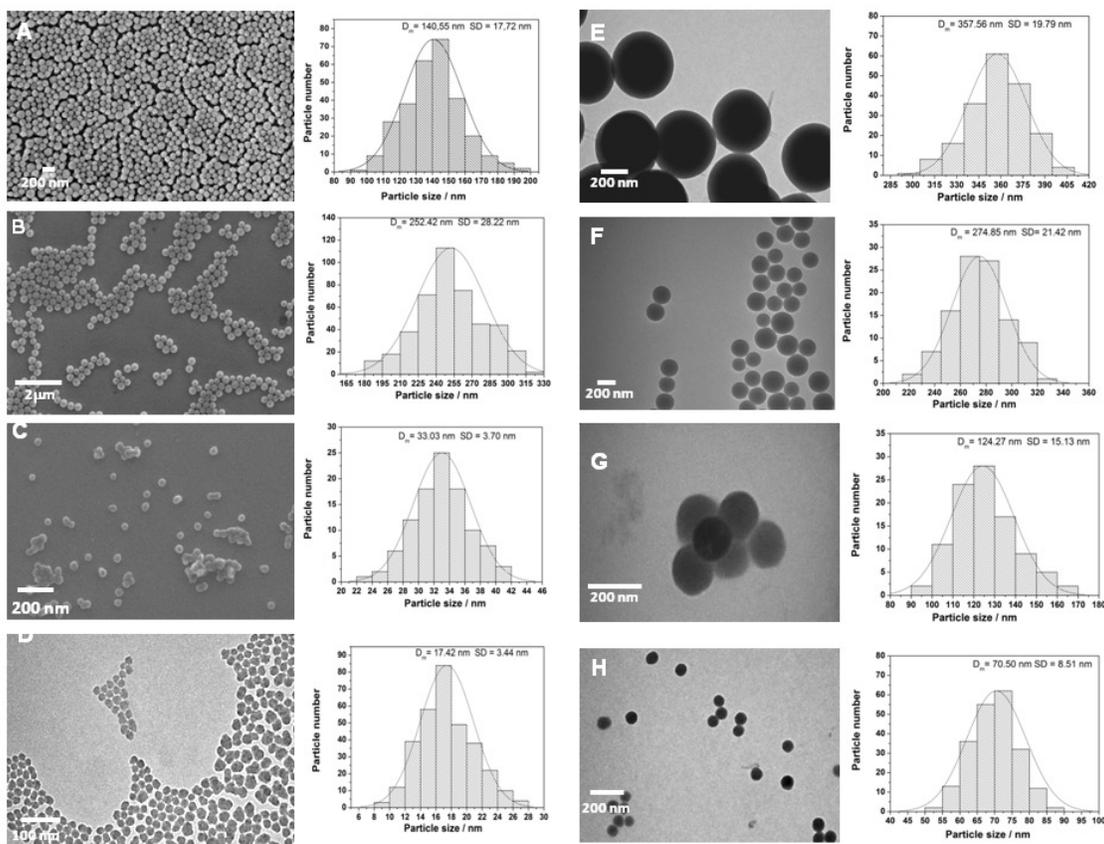
As nanopartículas coloidais de sílica obtidas pela hidrólise de alcóxidos de silício de diferentes comprimentos de cadeia, catalisadas por amônia, em soluções alcoólicas contendo diferentes quantidades de água para produzir partículas com faixas de tamanho de algumas centenas de nanômetros, foram as primeiras nanopartículas coloidais inorgânicas monodispersas preparadas em solução e sistematicamente caracterizadas<sup>90</sup>. O procedimento sintético utilizado consistiu Neste trabalho, as nanopartículas monodispersas de SiO<sub>2</sub> foram sintetizadas utilizando o método apresentado originalmente por Stöber et al.<sup>90,131</sup>. Este processo consiste na hidrólise e condensação controlada de alcoóxidos de silício em meio alcoólico, normalmente o tetraetilortosilicato (TEOS). O alcoóxido precursor de silício foi dissolvido em etanol anidro (ou mesmo metanol), seguido pela adição de uma solução aquosa de amônia e mantido sob constante agitação em temperatura ambiente. Inicialmente, as moléculas de água (catalisadas pela amônia) hidrolisam os alcoóxidos, formando tetraedros de sílica hidratada, que em uma segunda etapa onde ocorre a policondensação, os tetraedros interagem entre si formando ligações Si-O-Si, resultando em um arranjo tridimensional de SiO<sub>2</sub>, como descrito pela equação 8.



O método original foi estudado por diversos grupos de pesquisa buscando nanopartículas menores que 100 nm com estreita distribuição de tamanho de partículas<sup>132,133,134</sup>. Foi observado que o controle do tamanho era alcançado por meio da variação das concentrações de água, amônia e TEOS na solução. Por isso na etapa inicial deste trabalho, variaram-se as quantidades de TEOS (0,04 mol e 0,02 mol), amônia (0,06 mol e 0,03 mol) e água (0,0 e 0,1 mol) na solução, possibilitando a verificação da influência destes parâmetros de síntese no tamanho médio das nanopartículas, conforme apresentado na tabela 13 e na figura 32. As nanopartículas de SiO<sub>2</sub> foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

**Tabela 13.** Tamanho médio das nanopartículas de sílica em função das diferentes condições de síntese.

Experimento	+	-		
(1) NH <sub>3</sub>	0,06 mol	0,03 mol		
(2) TEOS	0,04 mol	0,02 mol		
(3) H <sub>2</sub> O	0,10 mol	0,00 mol		
Resposta: Tamanho das nanopartículas (nm)				
	1	2	3	Resposta
A	+	+	-	140
B	+	-	-	252
C	-	+	-	33
D	-	-	-	17
E	+	+	+	357
F	+	-	+	274
G	-	+	+	124
H	-	-	+	70



**Figura 32.** MEV/FEG e TEM das nanopartículas de SiO<sub>2</sub> sintetizadas em diferentes condições de síntese: A) 0,06 mol de NH<sub>3</sub> e 0,04 mol de TEOS e sem adição de água; B) 0,06 mol de NH<sub>3</sub> e 0,02 mol de TEOS e sem adição de água; C) 0,03 mol de NH<sub>3</sub> e 0,04 mol de TEOS e sem adição de água; D) 0,03 mol de NH<sub>3</sub> e 0,02 mol de TEOS e sem adição de água; E) 0,06 mol de NH<sub>3</sub> e 0,04 mol de TEOS e 0,10 mol de água; F) 0,06 mol de NH<sub>3</sub> e 0,02 mol de TEOS e 0,10 mol de água; G) 0,03 mol de NH<sub>3</sub> e 0,04 mol de TEOS e 0,10 mol de água; H) 0,03 mol de NH<sub>3</sub> e 0,02 mol de TEOS e 0,10 mol de água.

A partir dos resultados obtidos com o planejamento fatorial verificou-se que o fator que mais influencia no tamanho final das nanopartículas é a concentração inicial de amônia. As menores nanopartículas com tamanho médio de 17 nm foram obtidas para as sínteses realizadas com 0,03 mol de amônia sem a adição de água. Sabe-se que a amônia atua como catalisador da hidrólise dos organosilanos e que o tamanho final das nanopartículas é dependente da razão molar TEOS/NH<sub>3</sub>. Quanto menor a razão menores são as nanopartículas obtidas <sup>132,133</sup>. Conforme pode ser observado na figura 31 quando a razão molar TEOS/NH<sub>3</sub> passou de 0,6 no experimento A para 0,3 em C, as nanopartículas apresentaram menores tamanhos médios, passando de 140 nm no experimento A para 33 nm em C. Contudo, no experimento D, apesar da razão molar ser maior (0,6) que no experimento C, foram obtidas partículas menores. Neste caso deve-se levar em consideração que a quantidade de TEOS disponível para hidrólise é menor, fazendo com que o tamanho final seja menor. De acordo com o modelo proposto por LaMer e Dinegar <sup>135</sup> para a nucleação e crescimento de nanopartículas, em uma nucleação homogênea, a nucleação acontece em uma única etapa rápida, que acontece quando a concentração das espécies alcança a supersaturação crítica. Então, os núcleos podem crescer uniformemente por difusão do soluto da solução para a superfície dos núcleos até que o tamanho final seja atingido. Para a obtenção de amostras monodispersas, é necessário que as etapas de nucleação e crescimento ocorram separadamente e deve-se evitar que novas etapas de nucleações possam ocorrer durante a etapa de crescimento. Como no experimento D a quantidade de TEOS inicial é menor faz com que obtenha nanopartículas menores, pois inicialmente formam-se os núcleos a partir da reação de hidrólise do silano e posteriormente estes núcleos não crescem devido a reação de hidrólise ter cessado pelo consumo da água do meio que nesta condição é proveniente somente da solução de amônia.

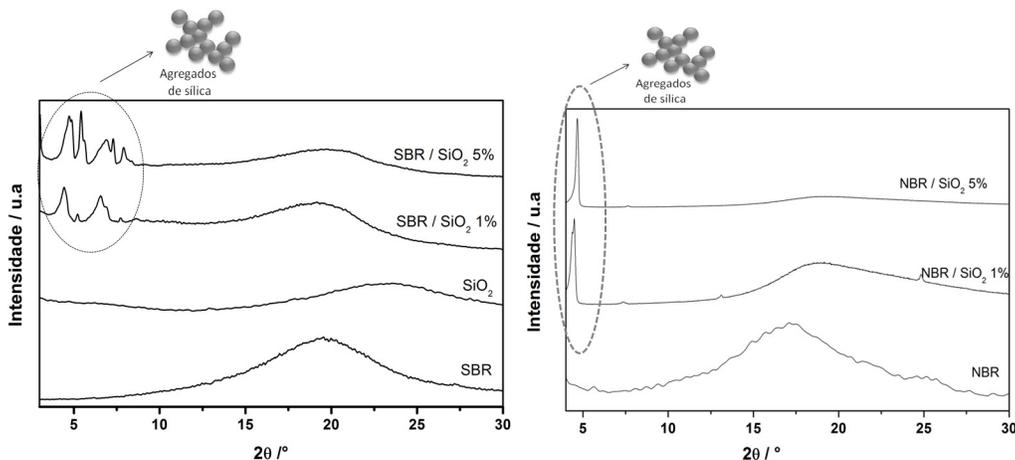
A presença de água no meio em todas as razões molares TEOS/NH<sub>3</sub> levou a formação de nanopartículas maiores, o que é o indicativo de que a água atua na etapa de crescimento da síntese. Inicialmente formam-se os núcleos e a presença do excesso de água faz com que a reação de hidrólise continue, levando assim ao crescimento das nanopartículas. O que pode ser confirmado comparando-se os experimentos D e H, nas quais a única

modificação foi a adição de 0,10 mol de água, observa-se que as nanopartículas apresentaram tamanhos finais muito maiores com adição de água.

O controle dos parâmetros de síntese no tamanho final das nanopartículas de sílica possibilita o preparo dos nanocompósitos com diferentes tamanhos. Neste trabalho foram utilizadas as nanopartículas com cerca de 20 nm para o posterior preparo dos nanocompósitos tanto com SBR como com o NBR. Permitindo assim estudar a influência das nanopartículas nas propriedades do polímero e o efeito da forma das nanopartículas nestas propriedades, comparando-se assim, as esferas de sílica (20 nm) com os discos de Laponita (25 nm).

#### 4.5. Nanocompósitos com nanopartículas de $\text{SiO}_2$

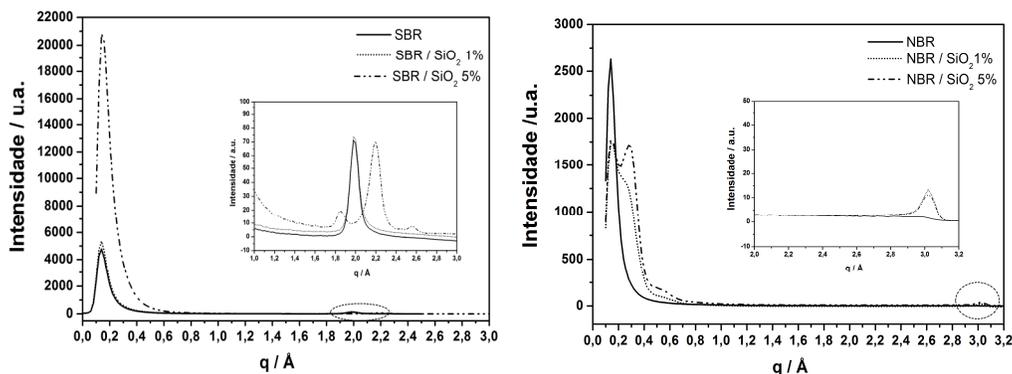
Após a determinação das melhores condições de síntese das nanopartículas de sílica, foram preparados nanocompósitos de SBR com as nanopartículas de sílica com cerca de 20 nm de diâmetro médio. Os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios X, para se observar o grau de dispersão das nanopartículas no polímero (figura 33).



**Figura 33.** Difratomogramas de raios X dos nanocompósitos de SBR e NBR com diferentes porcentagens de  $\text{SiO}_2$ .

Como pode ser observado nos difratogramas de raios X (figura 33), para os nanocompósitos de SBR e de NBR com 1% e 5% de sílica apresentaram picos de difração na região de baixo ângulo (abaixo de  $10^\circ$ ) indicando que após

a inserção da sílica na matriz polimérica, estas nanopartículas sofrem uma organização, provavelmente devido interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica. Se as nanopartículas estivessem completamente dispersas na matriz polimérica nenhum pico de difração relacionando a organização espacial seria observado. De acordo com o relatado por Schaefer e Justice<sup>136</sup> sobre o reforço de borracha com sílica, a otimização da morfologia do agregado é a chave para o reforçamento eficaz no polímero. Foi observado que aglomerados em grande escala não são bons reforços e devem ser discriminados ou dispersos durante o processamento para alcançar melhoria nas propriedades. Por isso, a presença de aglomerados moles, ou seja menores e maleáveis, seriam desejáveis. No entanto, para verificar a importância da morfologia do reforço, é necessário examinar a estrutura interna de agregados e aglomerados<sup>136</sup>. Neste sentido, a técnica de SAXS foi empregada para a melhor caracterização estrutural destes nanocompósitos e os resultados obtidos para os nanocompósitos estão apresentados na figura 34.



**Figura 34.** Perfil de SAXS para SBR e o NBR puro e para os nanocompósitos com diferentes teores de  $\text{SiO}_2$ .

Como mostrado na figura 34 o perfil de SAXS para o NBR puro e para os nanocompósitos com diferentes teores de nanopartículas de sílica apresentaram um pico de espalhamento centrado em  $0,14 \text{ \AA}^{-1}$ . Contudo, para os nanocompósitos houve o surgimento de dois outros picos centrados em  $0,27 \text{ \AA}^{-1}$  e em  $3,01 \text{ \AA}^{-1}$ . Já para o SBR puro e para o nanocompósito com 1% de sílica, há um pico intenso também centrado em  $0,14 \text{ \AA}^{-1}$  e outro pico de menor intensidade centrado em  $1,98 \text{ \AA}^{-1}$ . Nos nanocompósitos de SBR com 5% de sílica, além dos picos anteriores, surgem dois novos picos centrados em  $2,19$

$\text{\AA}^{-1}$  e em  $2,55 \text{\AA}^{-1}$ , indicando que além dos domínios espacialmente correlacionados ao empacotamento devido a presença em ambos de cadeias butadiênicas tanto no SBR quanto no NBR, há o surgimento de novos nanodomínios associados aos aglomerados das nanopartículas de sílica, como o observado também por meio das medidas de difração de raios X.

A distância média mais provável entre os domínios organizados ( $d$ ) dos polímeros e dos nanocompósitos pode ser estimada utilizando a equação de Bragg (Eq. 3). Além disso, uma estimativa inicial do tamanho médio do volume de correlação associado à distribuição espacial destes nanodomínios ( $L_c$ ) pode ser obtida pela aplicação da equação de Scherrer para SAXS (Eq.4) <sup>104,105</sup>. Os valores calculados para  $d$  e  $L_c$  para o SBR e seus nanocompósitos com sílica, e para o NBR e seus nanocompósitos com sílica estão mostrados nas tabelas 14 e 15, respectivamente.

**Tabela 14.** Tamanho dos domínios ( $d$ ) e a distância de correlação ( $L_c$ ) para os polímeros puros e para os nanocompósitos de SBR com diferentes teores de sílica.

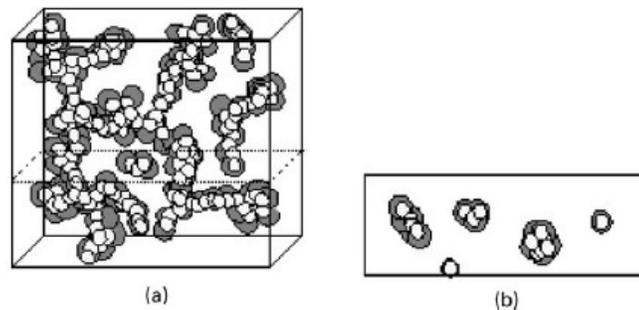
Amostras	0,14 $\text{\AA}$		1,98 $\text{\AA}$		2,19 $\text{\AA}$		2,55 $\text{\AA}$	
	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$L_c$ ( $\text{\AA}$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$L_c$ ( $\text{\AA}$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$L_c$ ( $\text{\AA}$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$L_c$ ( $\text{\AA}$ )
<b>SBR</b>	43,44	189,24	3,16	154,41	----	----	----	----
<b>SBR/ SiO<sub>2</sub> 1%</b>	43,43	190,23	3,16	162,66	----	----	----	----
<b>SBR/ SiO<sub>2</sub> 5%</b>	40,87	190,45	3,39	170,89	2,48	138,45	2,46	114,91

**Tabela 15.** Tamanho dos domínios ( $d$ ) e a distância de correlação ( $L_c$ ) para os polímeros puros e para os nanocompósitos de NBR com diferentes teores de sílica.

Amostras	0,14 $\text{\AA}$		0,27 $\text{\AA}$		3,01 $\text{\AA}$	
	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$L_c$ ( $\text{\AA}$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$L_c$ ( $\text{\AA}$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$L_c$ ( $\text{\AA}$ )
<b>NBR</b>	44,60	227,24	----	----	----	----
<b>NBR/SiO<sub>2</sub> 1%</b>	45,73	201,19	26,53	59,35	2,08	151,07
<b>NBR/ SiO<sub>2</sub> 5%</b>	47,03	145,07	22,55	71,94	2,08	206,82

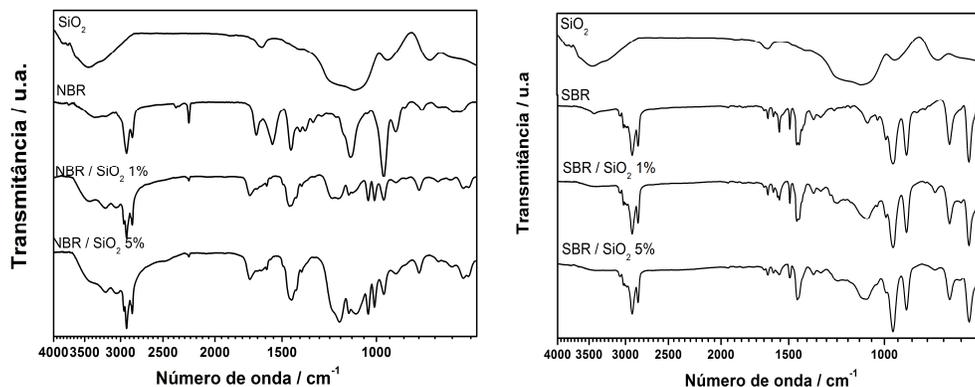
As tabelas 15 e 16 mostram a influência do teor de sílica tanto na distância média entre os domínios de correlação ( $d$ ) quanto no tamanho médio do volume de correlação associado à distribuição espacial destes nanodomínios ( $L_c$ ). Observa-se que há um aumento no tamanho e nas distâncias de correlação dos domínios com o aumento no teor de sílica para os nanocompósitos com NBR quanto para os nanocompósitos com SBR. Além,

disso surgem novos domínios devido à presença dos aglomerados de sílica com diferentes tamanhos e distribuições. De acordo com o observado por Mélé et al.<sup>138</sup> para nanocompósitos de sílica com SBR, com o aumento no teor de sílica há o surgimento de uma rede de percolação ao longo de toda matriz polimérica, e esta rede está tridimensionalmente interconectada, formando diferentes domínios espacialmente correlacionados. Uma representação esquemática de como seria esta rede tridimensional de aglomerados de sílica está mostrada na figura 35.



**Figura 35.** Representação esquemática da rede tridimensional de sílica formada ao longo da matriz polimérica (a) e (b) seria a visualização de um corte bidimensional. Figura baseada na referência 138.

Os nanocompósitos do SBR e do NBR com a sílica foram caracterizados por espectroscopia de de infravermelho (figura 36).



**Figura 36.** Espectros de infravermelho do NBR e do SBR com diversas proporções de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ .

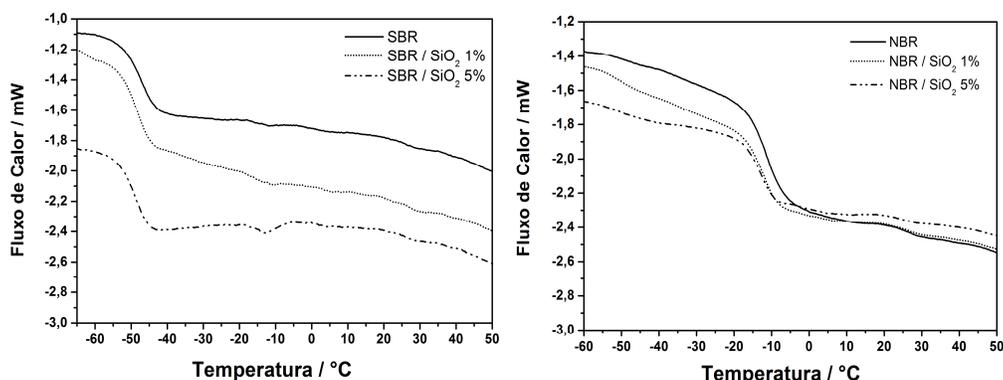
Pode-se observar no espectro de infravermelho para os nanocompósitos de SBR com diferentes teores de  $\text{SiO}_2$  (figura 36) a presença de das bandas

características do SBR, a banda relativa as ligações C-H ( $758\text{ cm}^{-1}$ ) do anel aromático no estireno, e as bandas características dos grupamentos 1,4-cis-butadieno ( $698\text{ cm}^{-1}$ ) e da ligação C=C do anel ( $700\text{ cm}^{-1}$ ) na mesma região, das duplas ligações das unidades 1,4-trans-butadieno ( $960\text{ cm}^{-1}$ ) e unidades 1,2-butadieno ( $910\text{ cm}^{-1}$ )<sup>96</sup>. No espectro de FTIR das nanopartículas de sílica podem ser observadas as bandas características da sílica, entre  $3700\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$  relacionada a vibração das hidroxilas dos grupos silanóis superficiais, entre  $1020\text{ e }1100\text{ cm}^{-1}$  relativa aos grupos siloxanos (Si-O-Si), e em  $955\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação O-H do grupo silanol. Nos nanocompósitos podem-se observar tanto as vibrações características do SBR puro tanto quanto vibrações características da sílica pura. Entretanto, nos nanocompósitos com o aumento da quantidade de sílica na matriz polimérica há uma diminuição na intensidade da banda em cerca de  $698\text{ cm}^{-1}$ , que é referente à vibração no plano da ligação dos grupos 1,4-cis-butadieno e as duplas ligações do anel aromático presentes no SBR. Esta diminuição pode ser verificada a partir da razão entre os picos em  $960\text{ e }698\text{ cm}^{-1}$  que indica a quantidade de sílica no nanocompósito. Há uma maior interação da sílica com as duplas ligações do polímero, facilitando o estiramento destas ligações, ou mesmo deslocando esta vibração. Além disso, a o aparecimento de um ombro em  $725\text{ cm}^{-1}$  indica que está ocorrendo um favorecimento da vibração do grupo que interage com a superfície da nanopartícula fazendo com que este grupo vibre em uma região com frequência diferente do que seria sua vibração isolada. Este deslocamento também foi observado nos nanocompósitos de SBR com Laponita e com a Laponita silanizada com o TMSPM, indicando que a interação nanopartícula polímero está ocorrendo nos anéis aromáticos do SBR.

Analisando os espectros de FTIR para NBR e seus nanocompósitos com a sílica (figura 36) verifica-se que há a presença de todas as bandas características da matriz polimérica. Em  $2230\text{ cm}^{-1}$  a banda relativa ao estiramento do grupo nitrila, as bandas características das unidades 1,4-cis-butadieno ( $760\text{ cm}^{-1}$ ), 1,4-trans-butadieno ( $960\text{ cm}^{-1}$ ) e dos grupos vinil 1,2-butadieno ( $910\text{ cm}^{-1}$ ). Observa-se que com o aumento no teor de sílica surgem dois ombros na banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  indicando que possivelmente há uma forte interação com o grupamento 1,4-trans-butadieno das moléculas de polímero

com a sílica, assim como o observado anteriormente nos nanocompósitos com Laponita. Além disso, observa-se que há uma redução na intensidade da banda relativa ao grupo nitrila, esta redução ocorre devido à formação de ligações de hidrogênio entre os grupos nitrila e os grupos hidroxila superficiais da sílica. A formação de ligações de hidrogênio entre a nitrila do NBR e a hidroxila dos grupos silanóis da sílica é evidenciada pelo surgimento de bandas largas e intensas entre 3500 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

Pode-se observar nos termogramas de DSC para os nanocompósitos de NBR e SBR, contendo 1 e 5 % em massa de sílica (figura 37), um comportamento similar para todas as curvas, havendo apenas variações da Tg.



**Figura 37.** Curva de DSC para os nanocompósitos de SBR e NBR com sílica.

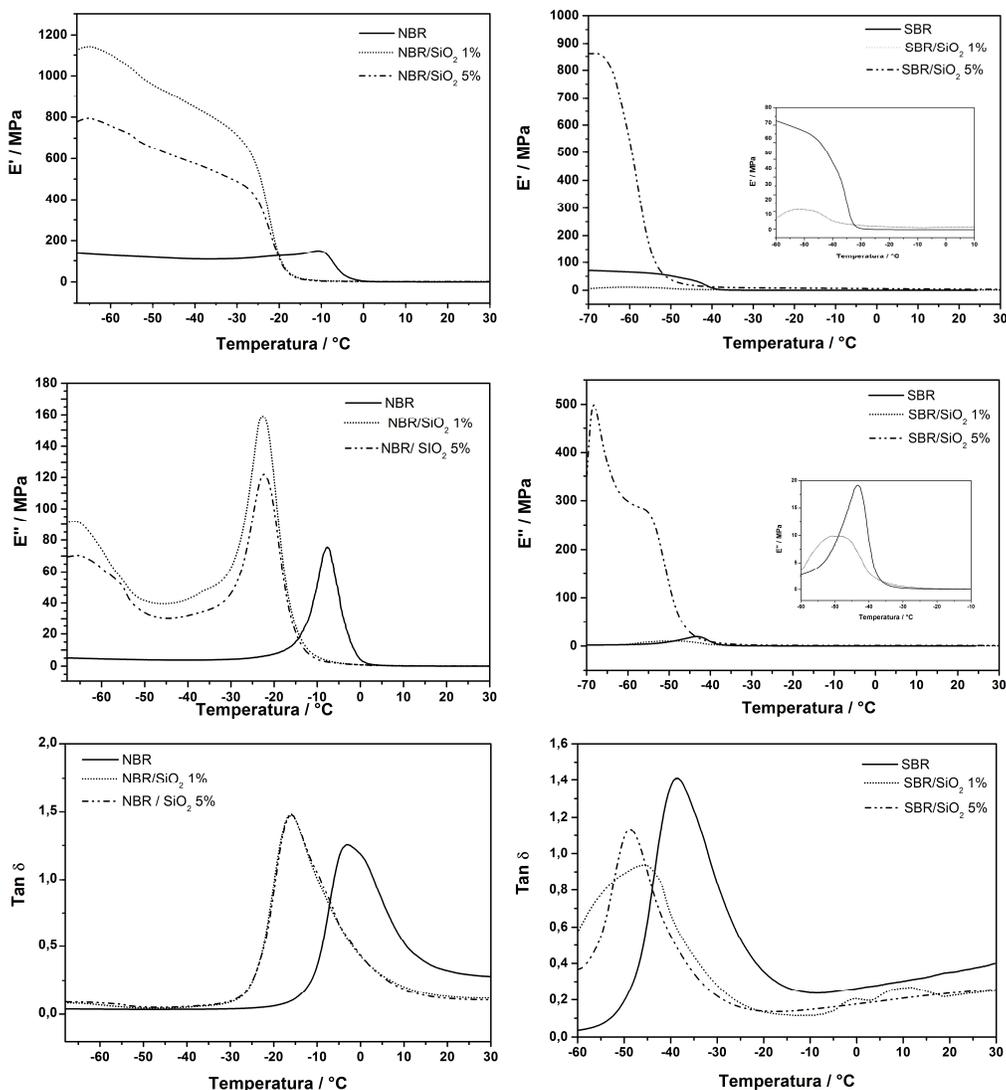
**Tabela 16.** Valores de temperatura de transição vítrea Tg (°C) para os nanocompósitos, determinadas a partir das curvas de DSC.

	SBR	NBR
	Tg (°C)	Tg (°C)
Puro	-46,5	-10,7
1% SiO <sub>2</sub>	-48,2	-12,8
5% SiO <sub>2</sub>	-49,2	-13,5

Na tabela 16 estão apresentados os valores da Tg, para os polímeros puros e para os nanocompósitos de SBR e NBR com diferentes teores de sílica e para os polímeros puros. Como pode ser observado a Tg diminui com o aumento no teor de sílica para ambos os nanocompósitos quando comparados aos polímeros puros. A diminuição na Tg pode estar associada à maior mobilidade das cadeias poliméricas devido à presença das nanopartículas de

sílica. Liu et al.<sup>137</sup> observaram o aumento em cerca de 2 °C na Tg do SBR com a inserção de nanopartículas de sílica em por meio da rota coloidal seguida da coagulação do látex. De acordo com os autores o aumento na Tg ocorreu devido à restrição na mobilidade das cadeias de SBR com a forte interação com as nanopartículas de sílica. Por outro lado, Mélé et al.<sup>138</sup> observaram uma diminuição na Tg com o aumento no teor de sílica devido o aumento na mobilidade molecular das cadeias poliméricas vizinhas as nanopartículas. Também verificaram por meio de SAXS e AFM que quanto maior o teor de sílica maior a rede de percolação tridimensional de sílica formada na matriz polimérica e conseqüentemente um nanocompósito com maior mobilidade era formado.

Na figura 38 estão apresentados os resultados de DMA para os nanompósitos de NBR e SBR com diferentes teores de sílica, onde foi observado um aumento no módulo de armazenamento com o teor de adição para o NBR. Já para o SBR houve aumento no módulo de armazenamento somente para os nanocompósitos com 5% de sílica. Assim como o observado para os nanocompósitos com Laponita, este comportamento pode ser explicado em termos de mecânica clássica de reforços, que está relacionada com a interação polímero/sílica, sendo favorecida pelas interações intermoleculares polímero e as nanopartículas de sílica, que no caso do NBR acontece por meio de ligação de hidrogênio entre os grupos OH superficiais da sílica e o grupo nitrila do polímero, de tal forma que ocorre uma transferência efetiva de esforços na interface. Além disso, verifica-se que a queda acentuada do módulo de armazenamento (E') depois de -45 °C para o SBR puro e depois de -15 °C para o NBR desloca-se em cerca de 10 °C para ambos os polímeros, pois a Tg dos nanocompósitos desloca-se para menores temperaturas, e confirma que próximos da região Tg à medida que a temperatura aumenta diminui drasticamente o módulo, pois o polímero está indo do estado vítreo, mais rígido, para o estado borrachoso.



**Figura 38.** Medidas de DMA para os nanocompósitos de SBR e NBR com diferentes teores de sílica.

Com relação às curvas para o módulo de perda ( $E''$ ) observa-se que a medida que o teor de sílica aumenta, o pico da curva  $E''$  sofre um deslocamento em cerca de 10 °C para menores temperaturas para ambos os nanocompósitos de SBR e NBR. Este deslocamento para menores temperaturas do pico sob a curva de  $E''$  esta diretamente relacionado a diminuição da  $T_g$ , para ambos os polímeros, e é um indicativo de que a inserção das nanopartículas de sílica nos polímeros proporciona uma maior mobilidade molecular das cadeia poliméricas e conseqüentemente menor  $T_g$ . Este comportamento relativo a modificação na  $T_g$  dos nanocompósitos comparados aos polímeros puros, pode ser confirmado observando-se as

curvas de  $\tan \delta$ , em que nota-se um deslocamento do pico relacionado à  $T_g$  para regiões de menores temperaturas em cerca de 10 °C, indicando que a inserção da sílica nos polímeros leva a uma maior mobilidade das cadeias poliméricas. Por outro lado, o aumento no teor de sílica leva a um aumento no valor do módulo de perda, concordando com o observado nas análises de DSC, de que quanto maior o teor de sílica, maior a rede de percolação tridimensional de sílica formada na matriz polimérica e, conseqüentemente, um nanocompósito com maior mobilidade <sup>136,138</sup>.

Além disso, destaca-se o surgimento de um ombro nas curvas do módulo de perda ( $E''$ ) tanto para os nanocompósitos com NBR quanto para os com SBR. Este ombro é um indicativo de transições secundárias referentes à fase amorfa, mostrando que as cadeias poliméricas estão se auto-organizando próximas as nanopartículas de sílica, ou mesmo, na região interna aos aglomerados de sílicas <sup>146</sup>. A técnica de DMA é especialmente útil na determinação dessas transições. As relaxações secundárias envolvem movimentos moleculares mais localizados, isto porque, abaixo da  $T_g$  a mobilidade das cadeias é reduzida. Estes movimentos moleculares podem ter um efeito significativo sobre as propriedades macroscópicas de materiais poliméricos, que podem se manifestar como mudanças em propriedades mecânicas e físicas <sup>139</sup>.

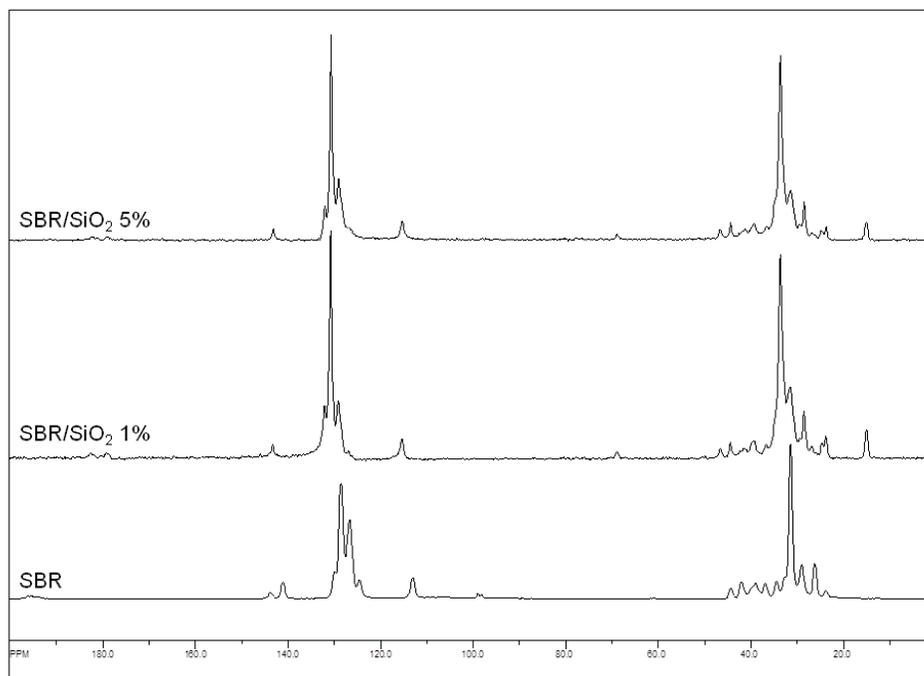
A capacidade de amortecimento dos nanocompósitos de SBR e NBR com diferentes teores de sílica foi avaliada a partir da área sob as curvas do módulo perda e da  $\tan \delta$  versus a temperatura. A área sob a curva da  $\tan \delta$  (TA) e do módulo de perda (LA) para os diferentes nanocompósitos é mostrada na tabela 17.

**Tabela 17.** Propriedades de amortecimento calculados para os nanocompósitos de SBR ou NBR com diferentes teores de sílica.

Amostra	$T_g$ (°C)	LA (MPa.K)	TA (K)	$E_{aV}$ (KJ. Mol <sup>-1</sup> )
NBR	-7,6	724	27,54	138,74
NBR/SiO <sub>2</sub> 1%	-22,69	2073	28,14	227,49
NBR/SiO <sub>2</sub> 5%	-22,38	1596	28,10	435,82
SBR	-43,2	253	30,09	208,05
SBR/ SiO <sub>2</sub> 1%	-48,5	170,9	23,82	42,74
SBR/ SiO <sub>2</sub> 5%	-56,3	3017,8	20,95	77,44

Como pode ser observado na tabela 17, ocorreu um aumento na área sob a curva do módulo de perda e da  $\tan \delta$  em função da temperatura para o NBR com o aumento no teor de sílica nos nanocompósitos. Por outro lado, para o SBR, no entanto, somente houve aumento na área sob a curva do módulo de perda, para a  $\tan \delta$  houve uma diminuição da área com o aumento da quantidade de sílica. Este aumento na área sob a curva do módulo de perda ocorreu devido ao aumento na concentração dos grupos que apresentam elevada capacidade para dissipar energia mecânica por calor. Os nanocompósitos de SBR com 5% de sílica e de NBR com 1% de sílica foram os que apresentaram melhor relação entre a energia dissipada e a armazenada, ou seja, o máximo valor de "damping". Nos nanocompósitos de SBR e NBR com sílica as propriedades de amortecimento aumentaram devido à maior mobilidade de cadeias de polímero na presença das nanopartículas de sílica e também como o observado para os nanocompósitos com a Laponita, nos nanocompósitos com sílica possivelmente a presença das nanopartículas proporcionou uma nanoestruturação da matriz polimérica, o que concorda com o observado por meio do surgimento de um ombro relacionado a transições secundárias no módulo de perda. Estes arranjos de cadeias de polímero em torno das nanopartículas surgiram porque a lenta evaporação possibilita o tempo necessário para que as cadeias poliméricas se organizem durante o processo formação do filme.

Os nanocompósitos com diferentes teores de sílica foram caracterizados por RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido utilizando a técnica de rotação segundo o ângulo Mágico (MAS). Os espectros obtidos são mostrados na figura 39.



**Figura 39.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS: a) SBR; b) nanocompósito SBR/SiO<sub>2</sub> 1% e c) nanocompósito SBR/SiO<sub>2</sub> 5%.

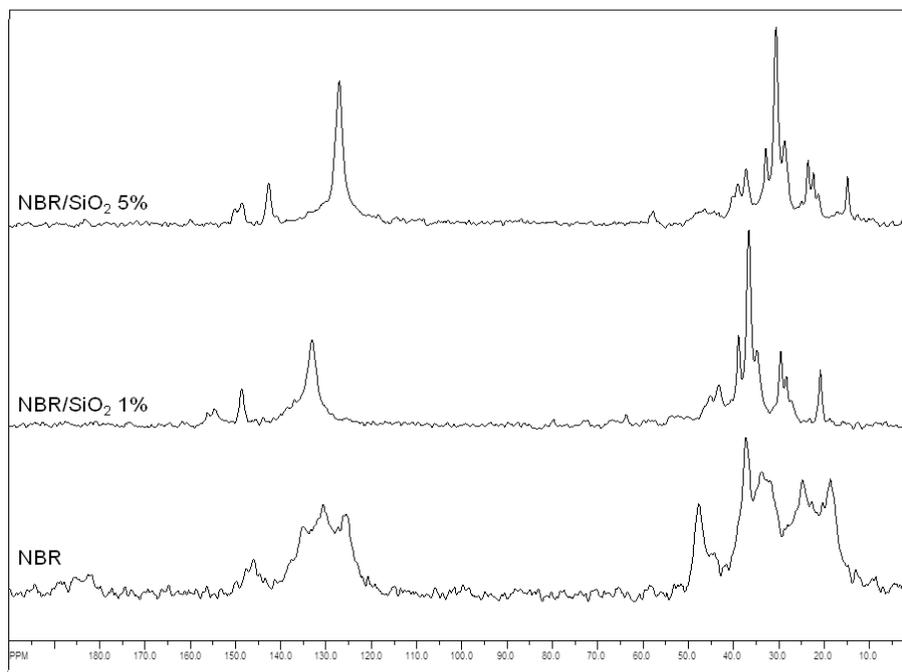
**Tabela 18.** Deslocamento químicos para os espectros RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ =ppm) do SBR e dos nanocompósitos de SBR/SiO<sub>2</sub>.

Estrutura	SBR $\delta$ /ppm	SBR/SiO <sub>2</sub> 1% $\delta$ /ppm	SBR/SiO <sub>2</sub> 5% $\delta$ /ppm
C <sub>1</sub> aromático	143,8	145,7	143,7
CH=CH Vinil	141,2	143,1	142,9
C <sub>2</sub> e C <sub>4</sub> aromático	130,0	131,9	131,8
C <sub>2</sub> e C <sub>3</sub> e CH=CH 1,4 (T)	128,6	130,6	130,5
CH=CH 1,4 (C)	126,7	128,9	128,9
C <sub>4</sub> aromático	124,8	126,6	126,6
=CH <sub>2</sub> Vinil	113,1	115,2	115,0
CH <sub>2</sub> estireno	44,3	46,3	46,4
CH <sub>2</sub> estireno	41,9	44,2	44,1
C <sub><math>\alpha</math></sub> estireno	39,0	39,3	38,9
CH <sub>2</sub> 1,2 vinil	36,8	36,4	36,4
CH <sub>2</sub> 1,4 trans	34,5	34,6	34,4
CH <sub>2</sub> 1,4 cis	32,8	33,5	33,3
CH <sub>2</sub> 1,2 vinil	31,4	31,1	31,0
CH <sub>2</sub> 1,4 cis	28,9	28,1	28,6
CH <sub>2</sub> 1,2 trans	26,2	26,5	26,7
CH <sub>2</sub> 1,2 cis	23,8	23,5	23,4

Os deslocamentos químicos para os espectros dos nanocompósitos de SBR (figura 39) com diferentes teores de nanopartículas de sílica foram atribuídos e estes valores estão mostrados na Tabela 18. Pode-se observar por meio dos deslocamentos químicos dos espectros de RMN que os nanocompósitos de SBR e as nanopartículas de sílica, que assim como o verificado para os nanocompósitos com a Laponita, também apresentaram variações nos deslocamentos químicos quando comparados ao polímero puro. Estas variações nos deslocamentos químicos foram de cerca de 1,5 ppm nos carbonos ligados aos grupos insaturados da cadeia polimérica, como os carbonos das ligações diênicas e os aromáticos, possivelmente devido à interação entre as cadeias poliméricas e as nanopartículas de sílica. Já os carbonos da  $\text{CH}_2$  relativos à cadeia butadiênica e estirênica nos nanocompósitos não apresentaram modificação em seus deslocamentos. Além da modificação nos deslocamentos químicos, também se verificou que há um sutil estreitamento nos picos de ressonância, indicando uma maior mobilidade das cadeias poliméricas ocasionadas pela presença da sílica.

O NBR puro e os seus nanocompósitos com sílica também foram caracterizados por RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, utilizando a técnica CP/MAS. Os espectros obtidos são mostrados na figura 40. Os deslocamentos químicos para os espectros de RMN do NBR e dos nanocompósitos com sílica foram atribuídos, seguindo a mesma nomenclatura adotada para os nanocompósitos de NBR com Laponita (figura 21), os valores estão apresentados na tabela 19

123,124



**Figura 40.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS: a) NBR; b) nanocompósito NBR/SiO<sub>2</sub> 1% e c) nanocompósito NBR/SiO<sub>2</sub> 5%.

**Tabela 19.** Deslocamento químicos para os espectros RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ =ppm) do NBR e dos nanocompósitos de NBR/SiO<sub>2</sub>.

Estrutura	NBR $\delta$ /ppm	NBR /SiO <sub>2</sub> 1% $\delta$ /ppm	SBR /SiO <sub>2</sub> 5% $\delta$ /ppm
B <sup>1</sup> A	25,4	25,1	24,4
A <sup>1</sup> , B <sup>4</sup> A	28,1	29,3	28,5
BB <sup>1</sup>	32,1	34,6	30,5
AB <sup>1</sup>	34,4	36,4	32,7
T <sup>1</sup> B	37,4	38,6	35,22
A <sup>2</sup> V	41,8	43,1	37,0
A <sup>2</sup> B	44,6	44,9	38,9
V <sup>2</sup> A	47,8	47,8	39,9
V <sup>4</sup> V	114,9	116,9	114,3
V <sup>4</sup> A	119,2	119,6	118,4
BAB <sup>3</sup>	121,6	121,9	119,4
BTA <sup>3</sup> , BCA <sup>3</sup>	125,5	125,3	120,3
AB <sup>3</sup> A	127,3	127,6	122,8
B <sup>1</sup> TA, B <sup>2</sup> CA	129,2	128,8	124,9
BB <sup>3</sup> B	130,5	132,9	126,9
AC <sup>3</sup> B, AT <sup>3</sup> B	131,8	138,5	129,9
A <sup>1</sup> BA	133,3	141,3	132,9
A <sup>1</sup> CB, A <sup>1</sup> TB	135,2	143,7	133,8
VA <sup>3</sup>	141,2	148,6	142,6
V <sup>4</sup>	143,3	154,7	148,5
V <sup>3</sup> A	145,9	156,13	150,0

Observando-se os valores dos deslocamentos químicos (tabela 19) do NBR e dos nanocompósitos de NBR com sílica verificou-se que para os nanocompósitos com 5% de sílica uma modificação em cerca de 5 ppm para regiões mais blindadas, nos deslocamentos químicos relacionados aos grupos acrilonitrilas e vinílicos, quando comparados ao espectro do NBR puro. Esta variação no deslocamento ocorreu devido à forte interação entre as cadeias poliméricas, formando ligações de hidrogênio, e a superfície das nanopartículas de sílica. Além disso, a nanoestruturação observada nos nanocompósitos dificulta a mobilidade destes carbonos próximos aos grupos nitrilas, fazendo com que eles fiquem mais blindados em relação ao polímero puro.

Os tempos de relaxação longitudinal do hidrogênio ( $T_1H$ ) foram calculados, e a partir dos valores de  $T_1H$  foi possível obter informações a respeito da homogeneidade do material e da mobilidade molecular dos nanocompósitos. As medidas do tempo de relaxação longitudinal do H ou spin-rede ( $T_1H$ ) para o SBR e para o NBR e para os nanocompósitos com diferentes teores de sílica estão apresentadas na Tabela 20. Os tempos de relaxação para o SBR foram calculados para o deslocamento de 130 ppm na parte aromática e 33 ppm para a parte alifática. Já para o NBR os tempos de relaxação foram calculados para os picos em 130 ppm na região aromática e em 37 ppm na região alifática (tabela 20).

**Tabela 20.** Tempo de relaxação longitudinal spin-rede do H ( $T_1H$ ), para o SBR e o NBR e para os nanocompósitos de SBR e NBR com diferentes teores de sílica.

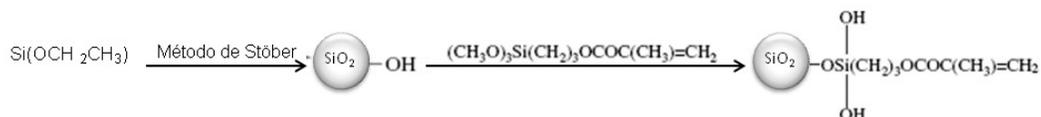
Amostra	$T_1H$ (alifática)	$T_1H$ (aromática)
	ms	ms
SBR	982	849
SBR / SiO <sub>2</sub> 1%	1032	851
SBR / SiO <sub>2</sub> 5%	977	788
NBR	1152	1327
NBR / SiO <sub>2</sub> 1%	1004	1023
NBR / SiO <sub>2</sub> 5%	938	1125

Pode-se observar por meio dos resultados de  $T_1H$  que houve uma diminuição nos valores dos tempos de relaxação para os nanocompósitos de

NBR e SBR com o aumento no teor de sílica, indicando uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, como observado tanto por DMA quanto por DSC. Os valores dos tempos de relaxação apresentaram heterogêneos para os polímeros puros e para os nanocompósitos com sílica. A heterogeneidade nos valores de  $T_1H$  para os nanocompósitos com a sílica indica a presença de aglomerados de sílica maiores que 40 nm<sup>126</sup>, o que já havia sido observado nas medidas de SAXS e DRX. Esses aglomerados contribuem para que a interação polímero/nanopartícula não seja tão efetiva. Assim, a variação da mobilidade molecular do interior do polimérico é em média menor.

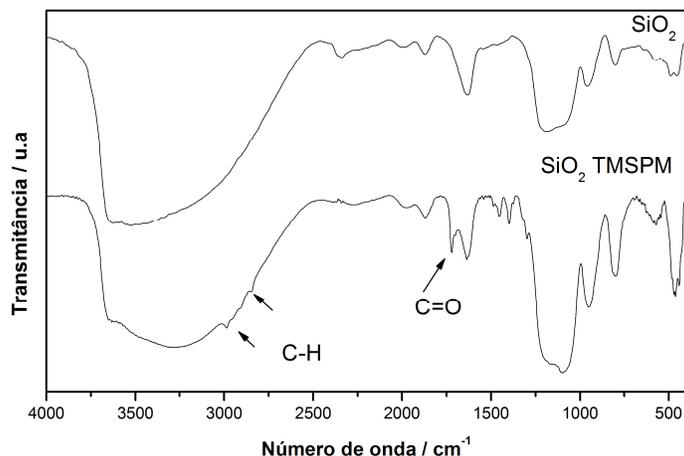
#### 4.5. Funcionalização das nanopartículas de SiO<sub>2</sub> com TMSPM.

Para que ocorra a compatibilização e conseqüentemente uma melhor dispersão das nanopartículas nas matrizes poliméricas é necessária a funcionalização destas nanopartículas com agentes silanos de acoplamento. Existem diversos compostos comerciais que exibem uma estrutura genérica bifuncional. Fadeev et al.<sup>140</sup> mostraram que é possível funcionalizar a superfície de diversos óxidos empregando organosilanos do tipo H<sub>3</sub>-Si-R<sub>2</sub> enquanto que outros autores<sup>141,142</sup> mostraram que organoalcooxisilanos do tipo (R<sub>1</sub>O)<sub>3</sub>-Si-R<sub>2</sub> também podem ser utilizados. No primeiro caso, compostos triclorosilanos são reduzidos para trihidretosilanos com LiAlH<sub>4</sub> e purificados por destilação. No segundo caso, os organoalcoóxidos são hidrolisados para hidroxisilanos. Os grupos R<sub>1</sub> são geralmente metilenos e facilmente hidrolizáveis, enquanto que os grupos R<sub>2</sub> localizados na extremidade de uma pequena cadeia carbônica podem ser uma carboxila, um ditiol, vinil, amina. A escolha do grupo funcional R<sub>2</sub> depende do tipo de reação que se pretende realizar a partir da superfície da nanopartícula funcionalizada. Neste trabalho foi escolhido o organoalcoóxido silano 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPM). As nanopartículas de sílica foram funcionalizadas, por meio da reação dos grupamentos silanóis superficiais (Si-OH) com o grupamento silano da moléculas de TMSPM<sup>142,143</sup>, conforme esquematizado na figura 41:



**Figura 41.** Representação esquemática da funcionalização das nanopartículas de sílica pelo organossilano TMSPM. Figura baseada na referência 142.

As nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  foram funcionalizadas com o TMSPM e caracterizadas por FTIR como mostrado na figura 42.

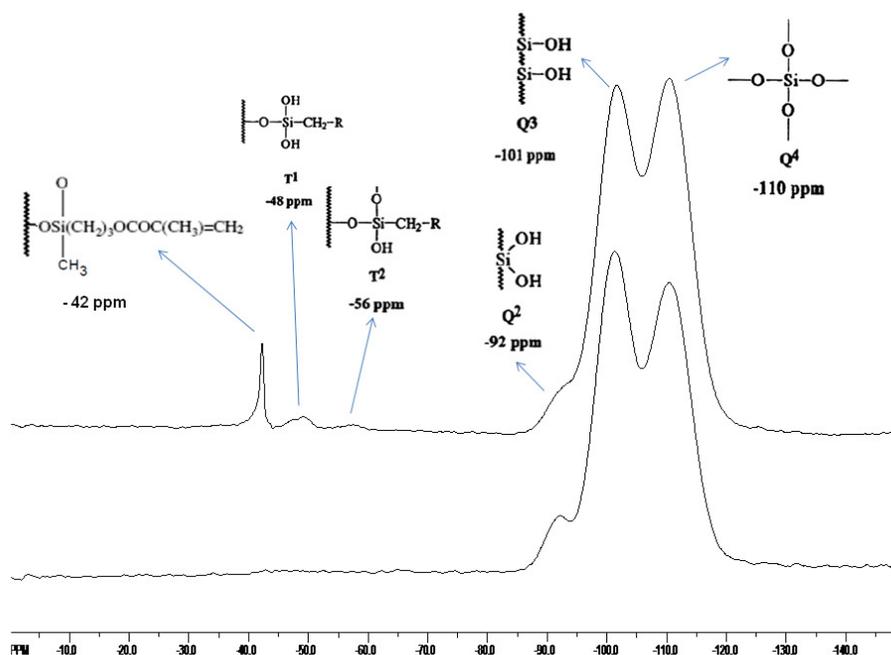


**Figura 42.** FTIR das nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  e das nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ -TMSPM.

Podem ser observadas nos espectros de FTIR das nanopartículas as bandas características da sílica, entre  $3700\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$  relacionadas a vibração dos grupamentos OH dos grupos silanóis superficiais, entre  $1020\text{ e }1100\text{ cm}^{-1}$  atribuídos aos grupos siloxanos ( $\text{Si-O-Si}$ ), e o estiramento da ligação O-H do grupo silanol em  $955\text{ cm}^{-1}$ . Pode-se observar no espectro de FTIR para as nanopartículas funcionalizadas com TMSPM a presença das bandas características do TMSPM em  $2900\text{ cm}^{-1}$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$  banda característica da vibração C-H e em  $1718\text{ cm}^{-1}$  a banda características dos grupamentos carbonila (C=O) presentes na molécula de TMSPM <sup>142,143</sup>. Por meio dos espectros FTIR pode-se observar a presença do TMSPM na superfície das nanopartículas indicando que os grupamentos silanóis reagiram com a molécula do silano.

A funcionalização com o silano e os tipos de ligações químicas encontradas na sílica podem ser determinados pela espectroscopia de RMN de  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido (figura 43). Esta técnica permite diferenciar os átomos de silício presentes na estrutura da sílica de acordo com suas vizinhanças e, desta

maneira, contribui significativamente para o entendimento da distribuição dos grupos orgânicos nas superfícies da sílica e para a confirmação da funcionalização pela identificação de átomos de silício ligados ao carbono. As espécies detectadas na superfície da sílica, relacionadas ao grupamento silanóis e siloxanos, são descritas como  $Q^n$ , onde  $n$  representa o número de grupos siloxanos ligados ao átomo de silício. No caso do espectro de RMN da sílica pura, mostrado na Figura 39, aparecem apenas três sinais que são atribuídos às espécies  $Q^4$ ,  $Q^3$  e  $Q^2$ . Estes sinais estão relacionados aos grupos siloxanos (silício ligado a quatro átomos de oxigênio), aos grupos silanóis isolados  $[(SiO)_3SiOH]$  e aos grupos silanóis geminais  $[Si(OSi)_2(OH)_2]$ , respectivamente. Estes sinais aparecem em valores de deslocamento químico de -110 ppm, -101 ppm e -92 ppm, respectivamente <sup>144</sup>.

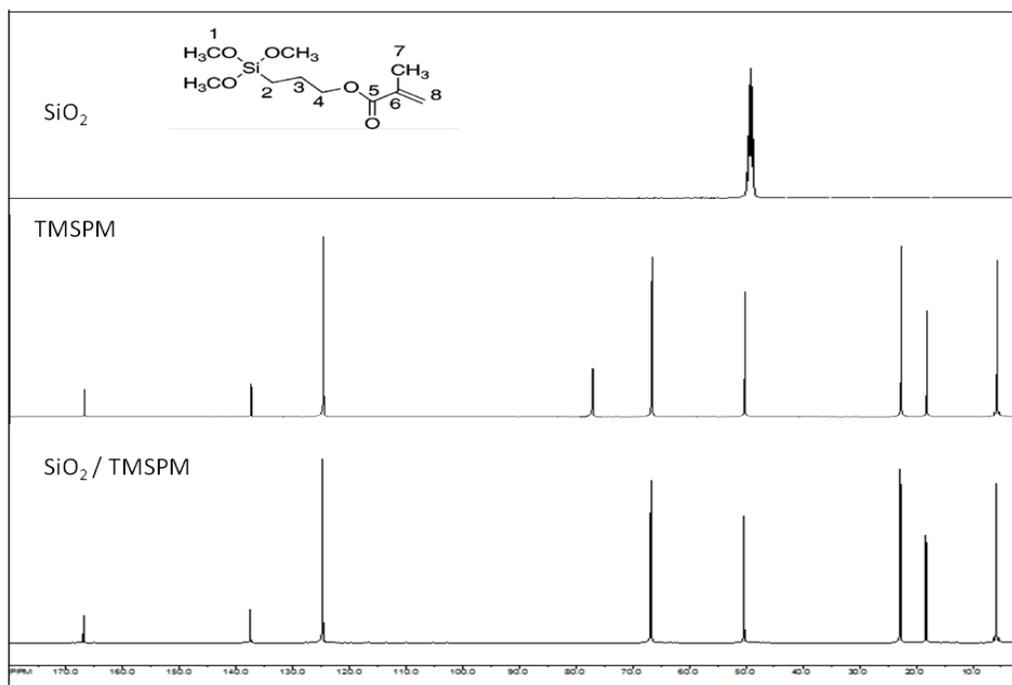


**Figura 43.** Espectro de RMN  $^{29}Si$  CP/MAS das nanopartículas de  $SiO_2$  e das nanopartículas funcionalizadas com TMSPM.

As reações da sílica com os alcoxissilanos promovem o surgimento de novos picos referentes à presença de silício ligado a um grupo orgânico como resultado da funcionalização da sua superfície pelo agente sililante. As novas formas de silício que surgem dependem da maneira como os alcoxissilanos estão ligados à superfície e são conhecidas como espécies  $T^n$  <sup>144</sup>. Na Figura 42 estão mostrados os espectros de RMN de  $^{29}Si$  obtidos após a modificação da

sílica com silano (TMSPM). Nos espectros verifica-se além dos picos característicos da sílica, a presença dos picos em -42 ppm, -48 ppm e -56 ppm referem-se às espécies  $T_1$  e  $T_2$ , respectivamente. Esses grupos são derivados da reação da molécula do silano com os silanóis da sílica e a presença dos mesmos no espectro de  $^{29}\text{Si}$  é uma clara indicação da ligação dos grupos orgânicos na superfície da sílica. Nota-se que com a funcionalização os grupamentos  $Q_2$  e  $Q_3$  diminuem de intensidade, indicando que eles estão reagindo com a molécula de TMSPM e a formação de ligação do silano com a superfície da sílica está ocorrendo nestes grupos.

Para confirmação da funcionalização da superfície da sílica com o TMSPM foram coletados espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , para as nanopartículas, para o TMSPM e para as nanopartículas após a reação de funcionalização (figura 44).



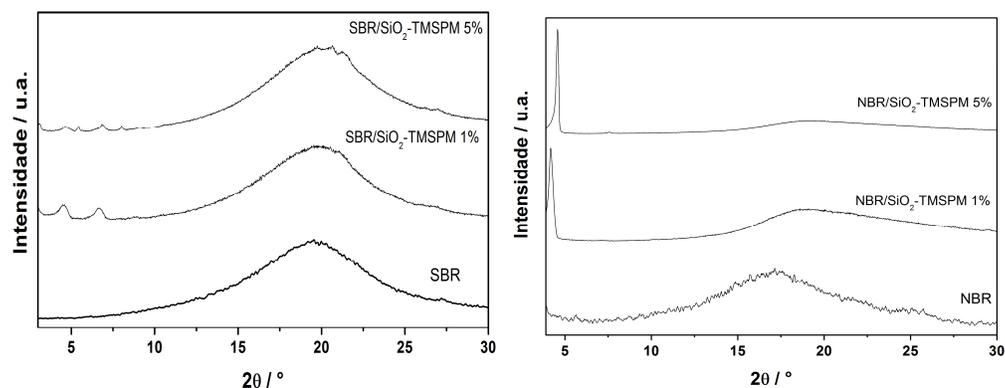
**Figura 44.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  das nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , das nanopartículas funcionalizadas com TMSPM e do silano TMSPM. Utilizando como solvente o  $\text{CDCl}_3$ .

Como era o esperado não foram observados nenhum pico correspondente a compostos orgânicos nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  das nanopartículas de sílica (figura 44), sendo que o único pico presente é relativo ao solvente, clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). Já para as nanopartículas de sílica

funcionalizadas com o TMSPM foram observados os picos característicos da molécula do silano, como pode ser notado comparando-se os espectros do composto puro, com o da nanopartículas silanizada. Em ambos os casos, os espectros mostram picos característicos da molécula de TMSPM de 138 ppm que correspondem ao carbono C8 ( $\text{CH}_2=$ ) e 125 ppm C7 ( $=\text{C}(\text{CH}_2)$ ) do grupo vinil da molécula, pico em 166 ppm que corresponde ao carbono C5 da carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ), e os picos dos carbonos C2 ( $\text{CH}_2$ ) em 18 ppm e C7 ( $\text{CH}_3$ ) em 5 ppm<sup>92,93</sup>. Destaca-se em 76 ppm relativo ao carbono C1 dos grupos metoxi ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) ligados ao silício, presente somente no silano puro e não nas nanopartículas funcionalizadas, indicando que eles foram hidrolisados para posterior ligação á superfície da sílica<sup>145</sup>.

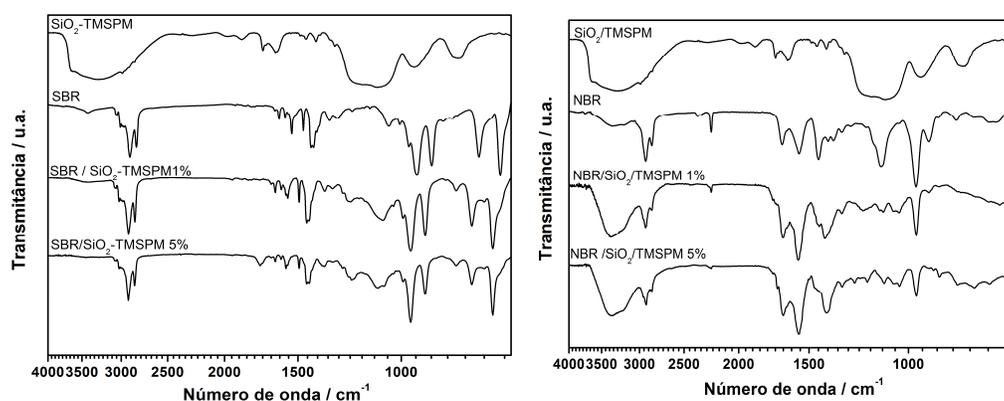
#### 4.6. Nanocompósitos com Sílica funcionalizadas com TMSPM

Apesar do processo de funcionalização das nanopartículas de sílica ser relativamente fácil, a sua inserção via rota coloidal nos látices poliméricos apresentou dificuldades. Pois, devido ao fato da dispersão não ser aquosa no momento da mistura com o látex das borrachas, a suspensão coloidal acabou sendo desestabilizada e coagulando as borrachas, dificultando a homogeneização dos nanocompósitos. Desta forma, para o favorecimento da dispersão aquosa das nanopartículas modificadas com o TMSPM teve que ser inserido a dispersão coloidal o surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS).



**Figura 45.** Difratogramas de raios X dos nanocompósitos de SBR e de NBR para diferentes porcentagens de  $\text{SiO}_2$  funcionalizadas com TMSPM.

Na figura 45 podem ser observados os difratogramas de raios X para os nanocompósitos de SBR e NBR com 1% e 5% de sílica silanizadas com TMSPM. Observa-se que ambos os nanocompósitos apresentam picos de difração característicos da presença de aglomerados de sílica na matriz polimérica, assim como o observado para os nanocompósitos com a sílica pura, indicando que mesmo após a silanização superficial as nanopartículas de sílica mantêm suas características de auto-organização em ambos os polímeros. Wu et al.<sup>146</sup> prepararam nanocompósitos de SBR com sílica sem modificação superficial e com a modificação com o silano bis-(3-(trietoxisilil)-propil)-tetrasulfeto (TESPT) por meio da mistura mecânica. Os autores observaram que em ambos os nanocompósitos a sílica formou uma rede tridimensional ao longo da matriz polimérica. Contudo, nos nanocompósitos de SBR e sílica modificada com o TESPT houve uma melhor dispersão da sílica no polímero, devido à maior interação da sílica com a matriz polimérica. No entanto, neste trabalho a presença do silano não afetou ou melhorou a distribuição das nanopartículas de sílica nos nanocompósitos de SBR e de NBR, por causa do modo de preparo dos nanocompósitos, via látex aquosos. Assim, a dispersão das nanopartículas no látex polimérico não é favorecida pelas características apolares das nanopartículas silanizadas.

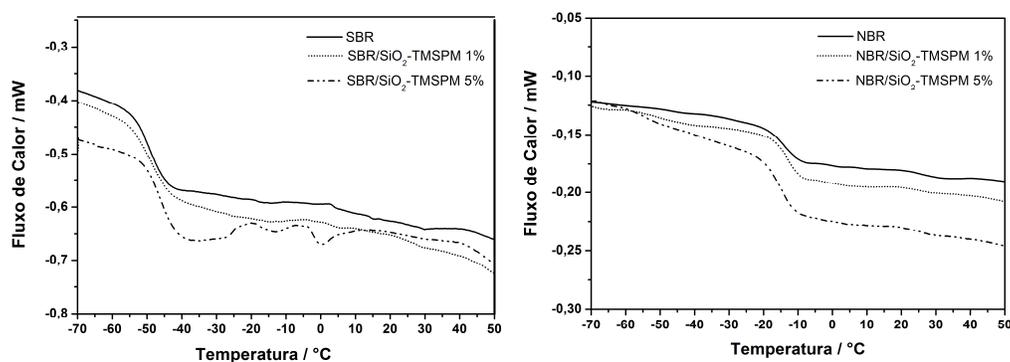


**Figura 46.** Espectros de infravermelho do SBR e do SBR com diversas proporções de  $\text{SiO}_2$  funcionalizadas com TMSPM.

Na figura 46 estão apresentados os espectros de infravermelho para os nanocompósitos de SBR com diferentes teores de  $\text{SiO}_2$  modificadas com o TMSPM. Podem-se observar tanto as vibrações características do SBR puro

tanto quanto vibrações características da sílica modificada. Relacionados ao SBR verificam-se em todos os espectros a banda relativa ao estiramento fora do plano das ligações C-H ( $758\text{ cm}^{-1}$ ) do anel aromático no estireno, e as bandas características dos grupos 1,4-cis-butadieno ( $698\text{ cm}^{-1}$ ) e C=C do anel aromático ( $700\text{ cm}^{-1}$ ) na mesma região, 1,4-trans-butadieno ( $960\text{ cm}^{-1}$ ) e do grupo vinil ( $910\text{ cm}^{-1}$ ). Para sílica modificada com TMSPM podem ser observadas as bandas características da sílica, entre  $3700\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$  devido as hidroxilas dos grupos silanóis superficiais, entre  $1020$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$  atribuídos aos grupos siloxanos (Si–O–Si) e do grupos carbonila em  $1718\text{ cm}^{-1}$ , presentes na molécula de TMSPM. Também para os nanocompósitos de NBR com a sílica modificada com o TMSPM observou-se a presença da contribuição das bandas tanto do polímero quanto da nanopartículas, contudo, as bandas relativas às vibrações para a sílica não apresentaram bem definidas. Nos nanocompósitos para o NBR mostra a banda relativa ao estiramento característica para o grupamento nitrila ( $2230\text{ cm}^{-1}$ ), as bandas características dos grupos 1,4-cis-butadieno ( $760\text{ cm}^{-1}$ ), 1,4-trans-butadieno ( $960\text{ cm}^{-1}$ ) e dos grupos vinil 1,2-butadieno ( $910\text{ cm}^{-1}$ ).

Os nanocompósitos de NBR e SBR, com diferentes teores de sílica modificada com TMSPM foram caracterizados termicamente por DSC (figura 47).



**Figura 47.** Curva de DSC para os nanocompósitos de SBR e NBR com as nanopartículas de  $\text{SiO}_2\text{-TMSPM}$ .

Os valores da  $T_g$  dos nanocompósitos de SBR e NBR com a sílica modificada com o TMSPM e os polímeros puros foram calculados a partir das curvas de DSC da figura 47 e estão apresentados na tabela 21.

**Tabela 21.** Valores de temperatura de transição vítrea Tg (°C) para os nanocompósitos, determinadas a partir das curvas de DSC.

	<b>SBR</b>	<b>NBR</b>
	<b>Tg (°C)</b>	<b>Tg (°C)</b>
Puro	-46,5	-10,4
1% SiO <sub>2</sub>	-48,2	-12,7
5% SiO <sub>2</sub>	-49,2	-12,5

Na tabela 21 estão apresentados os valores da Tg para o SBR e o NBR e para os seus nanocompósitos com diferentes teores de sílica modificada com o TMSPM. Como pode ser observada, a Tg diminui com o aumento no teor de sílica para ambos os nanocompósitos quando comparados aos polímeros puros, assim como o verificado para os nanocompósitos com a sílica sem a modificação superficial. Essa diminuição na Tg pode estar associada à maior mobilidade das cadeias poliméricas devido à presença das nanopartículas de sílica. Wu et al.<sup>146</sup> também observaram uma diminuição na Tg tanto nos nanocompósitos de SBR com a sílica modificada com o silano como para os nanocompósitos de sílica sem modificação e atribuíram esta diminuição à presença dos aglomerados de sílica, que apresentam grande mobilidade.

## 5. CONCLUSÕES

Foram preparados nanocompósitos de SBR e NBR com Laponita por meio da mistura dos componentes por rota coloidal. Os nanocompósitos de SBR e NBR com Laponita apresentaram estrutura esfoliada para as amostras com até 2,5% de Laponita. Para os nanocompósitos com 5% foi observada apenas intercalação. As análises de TGA mostraram aumento na temperatura de degradação para ambos nanocompósitos, indicando que os nanocompósitos apresentaram maior estabilidade térmica que os polímeros puros. Tanto os nanocompósitos de Laponita com NBR como para os de Laponita com SBR mostraram um aumento no módulo de armazenamento, no módulo de perda e nas propriedades de amortecimento, mas, nenhuma mudança na sua Tg. Os nanocompósitos de SBR e NBR com Laponita apresentaram homogeneidade a nível nanométrico e mostraram menor mobilidade molecular do que os polímeros puros. Entretanto, houve um aumento no domínio amorfo rígido, o que é um indicativo de que a introdução das nanopartículas lamelares da argila, aliados à metodologia de preparo, estão induzindo uma nanoestruturação das cadeias poliméricas levando a uma melhoria nas propriedades termo-mecânicas das matrizes poliméricas.

A Laponita também foi funcionalizada com o silano TMSPM e os nanocompósitos de SBR com a Laponita silanizada apresentaram estrutura intercalada com a presença de tactoides de argila. Os nanocompósitos de SBR e NBR apresentaram um aumento na Tg e no domínio amorfo rígido com o aumento no teor da Laponita modificada com o TMSPM. Além disso, houve um aumento no tempo de relaxação para ambos os polímeros, indicando que a inserção da Laponita silanizada diminui a mobilidade molecular das cadeias poliméricas tanto do NBR quanto do SBR.

Nanopartículas de sílica foram sintetizadas por meio da hidrólise e condensação controlada do tetraetilortosilicato (TEOS) em meio alcoólico. Através da variação das condições de síntese foi possível controlar o tamanho das nanopartículas obtidas, possibilitando a obtenção de nanopartículas menores que 20 nm quando foi utilizado 0,03 mol de amônia e 0,02 mol de TEOS. Além disso, as nanopartículas de sílica foram funcionalizadas com o organossilano TMSPM. Foi possível observar a presença do TMSPM na

superfície das nanopartículas indicando que as nanopartículas foram funcionalizadas por meio da reação dos grupos silanóis superficiais com o grupo silano da molécula de TMSPM.

Foram preparados nanocompósitos de SBR e NBR com diferentes teores de sílica, sendo observado que a sílica apresentou estrutura na forma de aglomerados tridimensionais nos nanocompósitos, com forte interação com a matriz polimérica. A inserção da sílica propiciou uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, resultando em menores tempos de relaxação e conseqüentemente redução na Tg dos nanocompósitos em cerca de 10 °C. Os nanocompósitos de NBR com sílica tiveram um aumento nos valores do módulo de armazenamento, módulo de perda e nas propriedades de amortecimento com o aumento no teor de sílica. Já para os nanocompósitos de SBR com a sílica verificou-se o aumento no módulo de armazenamento, módulo de perda e nas propriedades de amortecimento, somente para o nanocompósito com 5% de sílica. Entretanto, para os nanocompósitos de SBR com 1% de sílica houve a redução das propriedades mecânicas. Os nanocompósitos de NBR e SBR com a sílica modificada com o TMSPM também apresentaram a presença de aglomerados de sílica e a redução na Tg, como observado para os nanocompósitos com a sílica sem modificação.

Por fim, pode-se concluir que as propriedades físico-químicas dos nanocompósitos estão diretamente relacionadas à metodologia de preparo. Pode-se concluir também que a modificação da forma das nanopartículas, esferas de sílica ou discos de Laponita, e o modo como se auto-organizam na matriz polimérica, está diretamente relacionado às propriedades finais dos nanocompósitos. Por outro lado, a modificação superficial das nanopartículas de sílica e Laponita não melhoraram as interações polímero-nanopartícula, chegando a prejudicá-las no caso do NBR.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A.; "Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides", *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2010.
- <sup>2</sup> Nam, P. H.; Maiti, P.; Okamoto, M.; Usuki, T.; Hasegawa, N.; Usuki, A.; "A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites", *Polymer*, **2001**, 42, 9633.
- <sup>3</sup> Roy, R.; Komarneni, S.; Roy, D. M.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1984**, 32, 347.
- <sup>4</sup> Wang, K. H.; Choi, M. H.; Koo, M. C.; Choi, Y. S.; Chung, I. J.; "Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites". *Polymer*, **2001**, 42, 9819.
- <sup>5</sup> Alexandre, M.; Dubois, P. "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials" *Mat.Sci.Eng.* **2000**, 1,28.
- <sup>6</sup> Winey, K. I.; Vaia, R. A.; "Polymer Nanocomposite", *MRS Bulletin*, **2007**, 32, 314.
- <sup>7</sup> Paul, D.R.; Robeson, L.M.; "Polymer nanotechnology: Nanocomposites"
- <sup>8</sup> Oberdisse, J.; "Aggregation of colloidal nanoparticles in polymer matrices", *Mater. Sci.* **2005**,1.
- <sup>9</sup> Esteves, A. C. C; Timmons, A B; Trindade, T; "Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos", *Quim. Nova*, **2004**, 27, 5, 798.
- <sup>10</sup> Krishnamoorti, R.; Vaia, R.A. "Polymer nanocomposites. Synthesis, Characterization, and Modeling", *ACS Symposium*, **2001**, 804.
- <sup>11</sup> Wiebeck, H.; Harada, J. "*Plásticos de engenharia*" Artiber editora, São Paulo, **2005**.
- <sup>12</sup> Usuki, A.; Mizutani, T.; Fukushima, Y.; Fujimoto, M.; Fukumori, K.; Kojima, Y.; Sato, N.; Kurauchi, T.; Kamigaito O.; "Composite material containing a layered silicate" US Patent 4.,**1989**, 889.885.
- <sup>13</sup> Baur, J.; Silverman, E.; "Challenges and Opportunities in Multifunctional Nanocomposite Structures for Aerospace Applications"; *MRS Bulletin*, **2007**, 32, 328.
- <sup>14</sup> Gao, F.; "Clay/Polymer composites: the story"; *Mater. Today*, **2004**, 7, 50.
- <sup>15</sup> Chen, B.; Liu, J.; Chen, H.; Wu J.; "Synthesis of disordered and highly exfoliated epoxy/clay nanocomposites using organoclay with catalytic function via acetone-clay slurry method" *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4864.
- <sup>16</sup> Ishida, H. "General approach to nanocomposite preparation" *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1260.
- <sup>17</sup> Wang, Z.; Pinnavaia, T.J.; "Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane" *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3768.
- <sup>18</sup> Lan,T. "On the nature of polyamide-clay hybrid composite" *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 573.
- <sup>19</sup>Liang,Y. et al. "Preparation and properties of isobutylene-isoprene rubber (IIR)/clay nanocomposites", *Polym. Testing*, **2005**, 24, 12.
- <sup>20</sup> Beyer, G. "Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers" *Plastics Additives Compd*, **2002**, 22.
- <sup>21</sup> Oliveira, M. M., Zanchet, D., Ugarte D., Zarbin, A. J. G., "Synthesis and characterization of silver nanoparticle/polyaniline nanocomposites", *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **2004**, 128, 126.

- 
- <sup>22</sup> Althues, H. "Synthesis and characterization of transparent luminescent ZnS:Mn/PMMA nanocomposites" *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 1068.
- <sup>23</sup> Schnitzler, D. C.; Zarbin, A. J. G.; "Organic/Inorganic Hybrid Materials Formed From TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Polyaniline"; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2004**, 15, 3, 378.
- <sup>24</sup> Ronga, M. Z. ; Zhanga, M. Q.; Zhenga, Y. X.; Zenga, H. M.; Friedrich, K.; "Improvement of tensile properties of nano-SiO<sub>2</sub>/PP composites in relation to percolation mechanism", *Polymer*, **2001**, 42, 3301.
- <sup>25</sup> Di Maggio, R.; Fambri, L.; Mustarelli, P.; Campostrini, R.; "Physico-chemical characterization of hybrid polymers obtained by 2-hydroxyethyl(methacrylate) and alkoxides of zirconium", *Polymer* **2003**, 44,7311.
- <sup>26</sup> Novakovaa, A.A.; Lanchinskayaa, V.Y.; Volkova, A.V.; Gendlerb, T.S.; Kiselevaa, T.Y.; Moskvinaa, M.A.; Zezina, S.B.; "Magnetic properties of polymer nanocomposites containing iron oxide nanoparticles", *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **2003**, 258–259, 354.
- <sup>27</sup> Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P.; "Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells", *Science*, **2002**, 295, 2425.
- <sup>28</sup> Jeona, H.S.; Rameshwarama, J.K.; Kimb, G.; Weinkauffa, D.H.; Characterization of polyisoprene–clay nanocomposites prepared by solution blending, *Polymer*, **2003**, 44, 5749.
- <sup>29</sup> Hwanga, W. G.; Weia, K. H.; Wub, C. M.; "Preparation and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/silicate nanocomposites"; *Polymer*, **2004**, 45, 5729.
- <sup>30</sup> Okada, A. et al. "Composite material and process for manufacturing same" US Patent 4.739.007,1988.
- <sup>31</sup> Lebaron, P.C. "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview", *App.Clay Sci.*, **1999**, 15, 11.
- <sup>32</sup> Ray, S.S.; Okamoto, M., "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing" *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28,1539.
- <sup>33</sup> Leszczyńska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J.R.; "Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement", *Thermochimica Acta*, **2007**, 453, 75.
- <sup>34</sup> Leszczyńska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J.R.; "Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes" *Thermochimica Acta*, **2007**, 454, 1.
- <sup>35</sup> Camargo, E.R.; Kakihana, M., "Peroxide-based route free from halides for the synthesis of lead titanate powder" *Chem. Mater.*; **2001**, 13, 1181.
- <sup>36</sup> Rao, C.N.R.; Gopalakrishnan, J.; "*New directions in solid state chemistry*", Cambridge University Press, 2<sup>o</sup>ed, Cambridge, 1986.
- <sup>37</sup> Kakihana, M.; "Sol-Gel preparation of high temperature superconducting oxides" *J.Sol-Gel Sci. Tech*, **1996**, 5, 6.
- <sup>38</sup> Lakeman, C.D.R.; Paine, D.A.; "Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics" *Mater. Chem. Phys.*, **1994**, 38, 305.
- <sup>39</sup> Yoshimura, M.; Kakihana, M.; "Synthesis and Characteristics of Complex Multi-component Oxides Prepared by Polymer Complex Method", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1999**, 72, 1427.

- 
- <sup>40</sup> Caruso, F.; Caruso, R. A.; Mohwald, H.; "Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating", *Science*, **1998**, 282, 1111.
- <sup>41</sup> Wilkes, G.L.; Wen, J. "Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach" *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1667.
- <sup>42</sup> Lee, J.; Hong C. K.; Choe, S.; Shim, S. E.; "Synthesis of polystyrene/silica composite particles by soap-free emulsion polymerization using positively charged colloidal silica", *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, 310, 112.
- <sup>43</sup> Chen, Y.; Iroh, J.O.X.; "Synthesis and characterization of polyimide/silica hybrid composites", *Chem. Mater.*, **1999**, 11,1218.
- <sup>44</sup> Bourgeat-Lami, E.; Lang, J.; "Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media" *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**, 210, 281.
- <sup>45</sup> Huang, Y.; Yang, K.; Dong, J. Y.; "An *in situ* matrix functionalization approach to structure stability enhancement in polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by intercalative polymerization", *Polymer*, **2007**, 48, 4005.
- <sup>46</sup> Meneghetti, P.; Qutubuddin, S. "Synthesis of poly(methyl methacrylate) nanocomposites via emulsion polymerization using zwitterionic surfactant" *Langmuir* **2004**, 20, 3424.
- <sup>47</sup> Meneghetti, P. Qutubuddin, S.; "Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites", *Thermochimica Acta*, **2006**, 442, 74.
- <sup>48</sup> Hernandez, M.; Sixou, B.; Duchet, Sautereau, J.H.; "The effect of dispersion state on PMMA-epoxy-clay ternary blends: *In situ* study and final morphologies", *Polymer*, **2007**, 48, 4075.
- <sup>49</sup> Callister, W. D.; "Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução", LTC editora, quinta edição, **2002**.
- <sup>50</sup> Valadares, L. F.; "Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Universidade Estadual de Campinas, **2005**.
- <sup>51</sup> Rocha, T. C. J.; Soares, B. G.; Coutinho, F. M. B.; "Principais Copolímeros Elastoméricos à Base de Butadieno Utilizados na Indústria Automobilística" *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2007**, 17, 4, 299.
- <sup>52</sup> Sengupta, R.; Chakraborty, S.; Bandyopadhyay, S.; Dasgupta, S.; Mukhopadhyay, R.; Auddy, K.; Deuri, A.S.; "A Short Review on Rubber/Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties" *Polym. Eng. Sci.*, **2007**, 1956.
- <sup>53</sup> Wu, Y. P.; Zhao, Q. S.; Zhao, S. H.; Zhang, L. Q.; "The Influence of In Situ Modification of Silica on Filler Network and Dynamic Mechanical Properties of Silica-Filled Solution Styrene-Butadiene Rubber" *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 108, 112.

- 
- <sup>54</sup> Donnet, J.B.; “Nano and microcomposites of polymers elastomers and their reinforcement”, *Compos. Sci. Technol.*, **2003**, 63, 1085.
- <sup>55</sup> Dennis, H.R.; Hunter, D.L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J.L.; Cho, J.W.; Paul, D.R.; “Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites” *Polymer*, **2001**, 42, 9513.
- <sup>56</sup> Karger-Kocsis, J.; Gryshchuk, O.; Frohlich, J.; Mulhaupt, R.; “Interpenetrating vinyl ester/epoxy resins modified with organophilic layered silicates” *Compos. Sci. Technol.*, **2003**, 63, 2045.
- <sup>57</sup> Di Gianni, A.; Colucci, G.; Priola, A.; Conzatti, L.; Alessi, M.; Stagnaro, P.; “Exfoliated/Intercalated Rubber/Organo-Montmorillonite Nanocomposites: Preparation and Characterization” *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, 294, 705–710.
- <sup>58</sup> Tavakoli, M.; Katbab, A. A.; Nazockdast, H.; “NR/SBR/Organoclay Nanocomposites: Effects of Molecular Interactions Upon the Clay Microstructure and Mechano-Dynamic Properties” *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, 123, 1853–1864.
- <sup>59</sup> Coelho, A. C. V.; Santos, P.S.; Santos, H. S.; “Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão”, *Quim. Nova*, **2007**, 30, 5, 1282.
- <sup>60</sup> Karger-Kocsis, J.; Wu, C.M.; “Thermoset Rubber/Layered Silicate Nanocomposites. Status and Future Trends”, *Polym. Eng. Sci.*, **2004**, 44, 1083.
- <sup>61</sup> S. Varghese and J. Karger-Kocsis, “Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates” *Polymer*, **2003**, 44, 4921-4927.
- <sup>62</sup> Wang, Y.; Zhang, L.; Tang, C.; Yu, D.; “Preparation and Characterization of Rubber-Clay Nanocomposites” *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 78, 1879-1883.
- <sup>63</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” *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 96, 318-323.
- <sup>64</sup> Wang, Y.; Zhang, H.; Wu, Y.; Yang, J.; Zhang, L.; “Preparation, Structure, and Properties of a Novel Rectorite/Styrene–Butadiene Copolymer Nanocomposite” *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 96, 324-328.
- <sup>65</sup> Zhang, L.; Wang, Y.; Yu, D.; *CN pat. 1,238,353 1998*.
- <sup>66</sup> Wu, Y. P.; Jia, Q. X.; Yu, D. S.; Zhang, L.Q.; “Structure and properties of nitrile rubber (NBR)–clay nanocomposites by co-coagulating NBR latex and clay aqueous suspension”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 89, 3855.
- <sup>67</sup> Wu, Y.P.; Zhang, L. Q.; Wang, Y. Q.; Liang, Y.; Yu D. S.; “Structure Of Carboxylated Acrylonitrile-Butadiene Rubber (CNBR)–Clay Nanocomposites by Co-Coagulating Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension” *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 82, 2842–2848.
- <sup>68</sup> Liang, Y. R.; Wang, Y. Q.; Wu, Y. P.; Lu, Y. L.; Zhang, H. F.; Zhang, L. Q.; “Preparation and properties of isobutylene–isoprene rubber (IIR)/clay nanocomposites” *Polym. Test.*, **2005**, 24, 12.

- <sup>69</sup> Zhang, H. F.; Wang, Y. Q.; Wu, Y. P.; Zhang, L. Q.; Yang, J.; "Study on flammability of montmorillonite/styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, *97*, 844.
- <sup>70</sup> Wang, Y. Q.; Zhang, H. F.; Wu, Y. P.; Yang, J.; Zhang, L. Q.; "Preparation and properties of natural rubber/rectorite nanocomposites" *Eur. Polym. J.*, **2005**, *41*, 2776.
- <sup>71</sup> Ma, Y.; Wu, Y. P.; Wang, Y. Q.; Zhang, L. Q.; "Structure and properties of organoclay/EPDM nanocomposites: Influence of ethylene contents" *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, *99*, 914.
- <sup>72</sup> Stephen, R.; Alex, R.; Cherian, T.; Varghese, S.; Joseph, K.; Thomas, S.; "Rheological Behavior of Nanocomposites of Natural Rubber and Carboxylated Styrene Butadiene Rubber Latices and Their Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, *101*, 2355.
- <sup>73</sup> Pramanik, M.; Srivastava, S.K.; Samantaray, B.K.; Bhowmick, A.K.; "Rubber-Clay Nanocomposite by Solution Blending", *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *87*, 2216.
- <sup>74</sup> Sadhu, S.; Bhowmick, A.K.; "Effect of Chain Length of Amine and Nature and Loading of Clay on Styrene-Butadiene Rubber-Clay Nanocomposites", *Rubber. Chem. Technol.*, **2003**, *76*, 860.
- <sup>75</sup> Sadhu, S.; Bhowmick, A.K.; "Preparation and Properties of Styrene-Butadiene Rubber Based Nanocomposites: The Influence of the Structural and Processing Parameters", *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, *92*, 698.
- <sup>76</sup> Sadhu, S.; Bhowmick, A.K.; "Preparation and Properties of Nanocomposites Based on Acrylonitrile-Butadiene Rubber, Styrene-Butadiene Rubber, and Polybutadiene Rubber", *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, **2004**, *42*, 1573.
- <sup>77</sup> Vu, Y.T.; Mark, J.E.; Pham, L.H.; Engelhardt, M.; "Clay Nanolayer Reinforcement of cis-1,4-Polyisoprene and Epoxidized Natural Rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *82*, 1391.
- <sup>78</sup> Lopez-Manchado, M.A.; Herrero, B.; Arroyo, M.; "Organoclay-natural rubber nanocomposites synthesized by mechanical and solution mixing methods", *Polym. Int.*, **2004**, *53*, 1766 ().
- <sup>79</sup> Rippel, M. M.; Bragança, F. C.; "Borracha natural e nanocompósitos com argila", *Quim. Nova*, **2009**, *32*, 818-826.
- <sup>80</sup> Varghese, S.; Karger-Kocsis, J.; Gatos, K.G.; "Melt compounded epoxidized natural rubber/layered silicate nanocomposites: structure-properties relationships", *Polymer*, **2003**, *44*, 3977.
- <sup>81</sup> Arroyo, M.; Lopez-Manchado, M.A.; Herrero, B.; "Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds", *Polymer*, **2003**, *44*, 2447.
- <sup>82</sup> Lopez-Manchado, M.A.; Arroyo, M.; Herrero, B.; Biagiotti, J.; "Vulcanization Kinetics of Natural Rubber-Organoclay Nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *89*, 1.
- <sup>83</sup> Di Gianni, A.; Colucci, G.; Priola, A.; Conzatti, L.; Alessi, M.; Stagnaro, P.; "Exfoliated/Intercalated Rubber/Organo-Montmorillonite Nanocomposites: Preparation and Characterization", *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, *294*, 705-710.
- <sup>84</sup> Teh, P.L.; Mohd Isak, Z.A.; Hashim, A.S.; Karger-Kocsis, J.; Ishiaku, U.S.; "On The Potential of Organoclay with Respect to Conventional Fillers (Carbon Black, Silica) for Epoxidized Natural Rubber Compatibilized Natural Rubber Vulcanizates", *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, *94*, 2438.
- <sup>85</sup> Mousa, A.; Karger-Kocsis, J.; "Rheological and Thermodynamical Behavior of Styrene/Butadiene Rubber-Organoclay Nanocomposites", *Macromol. Mater. Eng.*, **2001**, *286*, 260.

- <sup>86</sup> Schon F.; Gronski, W.; "Filler networking of silica and organoclay in rubber composites: Reinforcement and dynamic-mechanical properties", *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **2003**, 56, 166.
- <sup>87</sup> Kim, J.T.; Lee, D.Y.; Oh, T.S.; Lee, D.H.; "Characteristics of Nitrile-Butadiene Rubber Layered Silicate Nanocomposites with Silane Coupling Agent", *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 89, 2633.
- <sup>88</sup> Kim, J.T.; Oh, T.S.; Lee, D.H.; "Preparation and characteristics of nitrile rubber (NBR) nanocomposites based on organophilic layered Clay", *Polym. Int.*, **2003**, 52, 1058.
- <sup>89</sup> Kim, J.T.; Oh, T.S.; Lee, D.H.; "Morphology and rheological properties of nanocomposites based on nitrile rubber and organophilic layered silicates", *Polym. Int.*, **2003**, 52, 1203.
- <sup>90</sup> Stöber, W., Fink, A., Bohn, E. J.; "Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range" *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62-69.
- <sup>91</sup> Aguiar, M. R. M. P.; Gemal, A. L.; San Gil, R. A. S.; "Caracterização de polimorfismo em fármacos por ressonância magnética nuclear no estado sólido" *Quím. Nova*, **1999**, 22, 553.
- <sup>92</sup> Herrera, N. N.; Letoffe, J. M.; Putaux, J. L.; David, L.; Bourgeat-Lami, E. "Aqueous Dispersions of Silane-Functionalized Laponite Clay Platelets. A First Step toward the Elaboration of Water-Based Polymer/Clay Nanocomposites", *Langmuir*, **2004**, 20, 1564.
- <sup>93</sup> Borsacchi, S.; Geppi, M.; Ricci, L.; Ruggeri, G.; Veracini, C. A.; "Interactions at the Surface of Organophilic-Modified Laponites: A Multinuclear Solid-State NMR Study", *Langmuir*, **2007**, 23, 3953.
- <sup>94</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*, **2006**, 47, 672.
- <sup>95</sup> Ellis, T. S.; "Reverse exfoliation in a polymer nanocomposite by blending with a miscible polymer", *Polymer*, **2003**, 44, 6443.
- <sup>96</sup> Silverstien, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; "Spectrometric Identification of Organic Compounds", *John Wiley and Sons*, **1974**, Cap 3,73.
- <sup>97</sup> Schandler, L. S.; Kumar, S. K.; Benicewicz, B. C.; Lewis, S. L.; Harton, S. E.; "Designed Interfaces in Polymer Nanocomposites: A fundamental Viewpoint", *MRS Bulletin*, **2007**, 32, 335.
- <sup>98</sup> Mackay, M. E.; Tuteja, A.; Duxbury, P. M.; Hawker, C. J.; Van Horn, B.; Guan, Z.; Chen, G.; Krishnan, R. S.; "General Strategies for Nanoparticle Dispersion", *Science*, **2006**, 311, 1740;
- <sup>99</sup> Burmistr, M. V.; Sukhyy K. M.; Shilov, V. V.; Pissis, P.; Spanoudaki, A.; Sukha, I. V.; Tomilo, V. I.; Gomza, Y.P.; "Synthesis, structure, thermal and mechanical properties of nanocomposites based on linear polymers and layered silicates modified by polymeric quaternary ammonium salts (ionenes)", *Polymer*, **2005**, 46, 12226.
- <sup>100</sup> Ray, S. S.; Okamoto, M.; "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", *Progr. Polymer Sci.*, **2003**, 28, 1539.
- <sup>101</sup> Chen, S.; Yu, H.; Ren, W.; Zhang, Y.; "Thermal degradation behavior of hydrogenated nitrile-butadiene rubber (HNBR) / clay nanocomposite and HNBR / clay / carbon nanotubes nanocomposites", *Thermochimica Acta*, 2009, 491:103.

- <sup>102</sup> Berridi M. J. F.; González, N.; Mugica, A.; Bernicot, C.; "Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR", *Thermochimica Acta*, **2006**, 444, 65.
- <sup>103</sup> Denq, B. L.; Chiu, W. Y.; Chen, L. W.; Lee, C. Y.; „hermal degradation behavior of polystyrene blended with propyl ester phosphazene" *Polym. Degrad. Stab.*, **1997**, 57, 261
- <sup>104</sup> Paranhos, C. M.; Dahmouche, K.; Zaioncz, S.; Soares, B. G.; Pessan, L. A.; "Relationship between nanostructure and thermomechanical properties in poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposite with an entrapped polyelectrolyte". *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **2008**, 46, 2618.
- <sup>105</sup> Cser, F.; "About the Lorentz Correction Used in the Interpretation of Small Angle X-Ray Scattering Data of Semicrystalline Polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 80, 2300.
- <sup>106</sup> Schaefer, D. W.; Justice, R. S.; "How Nano Are Nanocomposites?", *Macromolecules*, **2007**, 40, 8501.
- <sup>107</sup> G. Lazzara, S. Milioto, M. Gradzielski, S. Prevost, "Small Angle Neutron Scattering, X-ray Diffraction, Differential Scanning Calorimetry, and Thermogravimetry Studies to Characterize the Properties of Clay Nanocomposites" *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 12213–12219.
- <sup>108</sup> Barick, A.K.; Tripathy D.K.; "Thermal and dynamic mechanical characterization of thermoplastic polyurethane/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding", *Mater. Sci. Eng. A*, **2010**, 527, 812.
- <sup>109</sup> Ahankari, S.S.; Kar, K.K.; "Processing of styrene butadiene rubber–carbon black nanocomposites with gradation of crosslink density: Static and dynamic mechanical characterization", *Mater. Sci. Eng. A*, **2008**, 491, 454.
- <sup>110</sup> Babkina, N. V.; Lipatov, Y. S.; Alekseeva T. T.; "Damping properties of composites based on interpenetrating polymer networks formed in the presence of compatibilizing additives", *Mech. Compos. Mater.*, **2006**, 42: 385.
- <sup>111</sup> Chang, M. C. O.; Thomas, D. A.; Sperling, L. H.; "Characterization of the Area Under Loss Modulus and Tan  $\delta$ -Temperature Curves: Acrylic Polymers and Their Sequential Interpenetrating Polymer Networks", *J. Appl. Polym. Sci.*, **1987**, 34, 409.
- <sup>112</sup> Chang, M. C. O.; Thomas, D. A.; Sperling, L. H.; "Group contribution analysis of the damping behavior of homopolymers, statistical copolymers, and interpenetrating polymer networks based on acrylic, vinyl, and styrenic mers ", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1988**, 26, 1627.
- <sup>113</sup> Foster, J. N.; Sperling, L. H.; "The application of bulk polymerized acrylic and methacrylic interpenetrating polymer networks to noise and vibration damping" *J. Appl. Polym. Sci.*, **1987**, 33, 2637.
- <sup>114</sup> Hourston, D. J.; Schäfer, F-U.; "Damping Characteristics of Polyurethane-Based Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks", *High Perform. Polym.* **1996**, 8, 19.
- <sup>115</sup> Nogueira, R. F.; Tavares, M. I. B.; "Carbon-13 NMR study of poly(alpha–methylstyrene)", *Polymer Testing*, **2001**, 20, 379.
- <sup>116</sup> Sato, H.; Takebayashi, K.; Tanaka, Y.; "Analysis of <sup>13</sup>C NMR of Polybutadiene by Means of Low Molecular Weight Model Compounds", *Macromolecules*, **1987**, 20, 2418.
- <sup>117</sup> Sakdapipanich, Kowitkeerawut, T.; Seiichi, K.; Tanaka, Y.; "Structural characterization of highly *cis*-1,4-polybutadiene: A comparing study in swollen and solid state using NMR technique", *Polymer Bulletin*, **2001**, 46, 479.

- 
- <sup>118</sup> G. Cho, A. Natansohn, "Spin diffusion in a triblock thermoplastic elastomer", *Can. J. Chem.*, **1994**, 72, 2255.
- <sup>119</sup> Luo, H.; Klüppel, M.; Schneider, H.; "Study of Filled SBR Elastomers Using NMR and Mechanical Measurements", *Macromolecules*, **2004**, 37, 8000.
- <sup>120</sup> Arantes, T.M.; Leão, K.V.; Tavares, M.I.B.; Ferreira, A. G.; Longo, E.; Camargo, E. R.; "NMR study of styrene-butadiene rubber (SBR) and TiO<sub>2</sub> nanocomposites", *Polym. Test.*, **2009**, 28, 490.
- <sup>121</sup> Arantes, T. M.; Leite, E. R.; Longo, E.; Camargo, E. R.; "Nanocomposites of Styrene–Butadiene Rubber and Synthetic Anatase Obtained by a Colloidal Route and Their Photooxidation", *J.Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 113, 1898.
- <sup>122</sup> Somers, A.E.; Bastow, T.J.; Burgar, M.I.; Forsyth, M.; Hill, A.J.; Quantifying rubber degradation using NMR. *Polym. Degrad. Stab.*, **2000**, 70, 31.
- <sup>123</sup> Hill, D. J.; O'donnell, J. H.; Perera, M. C. S.; Pomery, P. J.; "An Investigation of Radiation-Induced Structural Changes in Nitrile Rubber", *J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.*, **1996**, 34, 2439-2454.
- <sup>124</sup> Papke, N.; Karger-Kocsis, J.; "13C- und 1H-NMR Analyse eines Nitrilkautschuks mit und ohne Glycidyl methacrylat Pffropfung", *Europ. Polym. J.* **2001**, 37, 547-557.
- <sup>125</sup> Zhu, S. H.; Cheung, M. K.; Chan, C. M.; "Interfacial characterization of compatibilized PVC/SBR blends by solid-state N.M.R. and TEM". *Polymer*, **1998**, 39, 6099.
- <sup>126</sup> Silva, E. P.; Tavares, M. I. B.; "Solid state NMR study of poly(methyl methacrylate)/polyvinylpyrrolidone blends". *Polymer Bulletin*, **1998**, 41, 307.
- <sup>127</sup> Hou, S. S.; Beyer, F. L.; Schmidt-Rohr, K.; "High-SensitivityMultinuclear NMR Spectroscopy of a Smectite Clay and of Clay-Intercalated Polymer", *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **2002**, 22, 110.
- <sup>128</sup> Borrego, T.; Andrade, M.; Pinto, M. L.; Silva, A.R.; Carvalho, A. P.; Rocha, J.; Freire, C.; Pires, J.; "Physicochemical characterization of silylated functionalized materials", *J. Colloid Interf. Sci.*, **2010**, 344, 603.
- <sup>129</sup> Acemana, S.; Lahav, N.; Yariv, S.; "A thermo-FTIR-spectroscopy analysis of Al-pillared smectites differing in source of charge, in KBr disks" *Thermochim. Acta* , **1999**, 340–341, 349.
- <sup>130</sup> Shan, D.; Zhang, J.; Xue, H. G.; Ding, S. N.; Cosnier, S.; "Colloidal laponite nanoparticles: Extended application in direct electrochemistry of glucose oxidase and reagentless glucose biosensing", *Biosensors Bioelectronics*, **2010**, 25, 1427.
- <sup>131</sup> Hench, L.L; West, J.K.; "The sol-gel method", *Chem. Rev.* **1998**, 90, 33.
- <sup>132</sup> Hartlen, K. D.; Athanasopoulos, A. P. T.; Kitaev, V.; "Facile Preparation of Highly Monodisperse Small Silica Spheres (15 to >200 nm) Suitable for Colloidal Templating and Formation of Ordered Arrays", *Langmuir*, **2008**, 24, 1714.
- <sup>133</sup> Wang, B. J.; Xiao, Q.; Zhou, H.; Sun, P.; Yuan, Z.; Li, B.; Ding, D.; Shi, A. C.; Budded, T. C.; "Mesoporous Silica Hollow Spheres: Hierarchical Structure Controlled by Kinetic Self-Assembly", *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 3284.
- <sup>134</sup> Yano, K.; Fukushima, Y.; "Synthesis of mono-dispersed mesoporous silica spheres with highly ordered hexagonal regularity using conventional alkyltrimethylammonium halide as a surfactant", *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14 , 1579.

- 
- <sup>135</sup> LaMer, V. K.; Dinegar, R. H.; Theory, "Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols", *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 4847.
- <sup>136</sup> Schaefer, D. W.; Justice, R. S.; "How Nano Are Nanocomposites?" *Macromolecules*, **2007**, 40, 8501.
- <sup>137</sup> Liu, X.; Zhao, S.; "Study on Structure and Properties of SSBR/SiO<sub>2</sub> Co-coagulated Rubber and SSBR Filled with Nanosilica Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 109, 3900.
- <sup>138</sup> Mélé, P.; Marceau, S.; Brown, D.; Puydtb, Y.; Albérola, N. D.; "Reinforcement effects in fractal-structure-filled rubber", *Polymer*, **2002**, 43, 5577.
- <sup>139</sup> Cassu, S. N.; Felisberti, M. I.; "Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas", *Quim. Nova*, **2005**, 28, 255.
- <sup>140</sup> Fadeev, A.Y. et al. "Self-assembled monolayers of organosilicon hydrides supported on titanium, zirconium and hafnium dioxides", *Langmuir* **2002**, 18, 7521.
- <sup>141</sup> Krzysztofkiwicz, A. et al. "Effect of silane coupling agents on properties of precipitated sodium-aluminum silicates", *Colloids and Surface A*, **2001**, 182, 65.
- <sup>142</sup> Freris, I.; Cristofori, D.; Riello, P.; Benedetti, A.; "Encapsulation of submicrometer-sized silica particles by a thin shell of poly(methyl methacrylate)", *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 331, 351.
- <sup>143</sup> Tissot, I.; Reymond, J. P.; Lefebvre, F.; Bourgeat-Lami, E. "SiOH-Functionalized Polystyrene Latexes. A Step toward the Synthesis of Hollow Silica Nanoparticles", *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1325.
- <sup>144</sup> Bachmann, S., Melo, L.F.C., Silva, R.B., Anazawa, T.A., Jardim, I.C.S.F., Collins, K.E., Collins, C.H., Albert, K.; "Synthesis and Solid-State NMR Investigations of Radiation-Immobilized Polysiloxanes on Bare, Titanium-Grafted, and Zirconium-Grafted Silicas", *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1874.
- <sup>145</sup> Herrera, N. N.; Putaux, J. L.; Bourgeat-Lami, E. "Synthesis of polymer/Laponite nanocomposite latex particles via emulsion polymerization using silylated and cation-exchanged Laponite clay platelets", *Progr. Solid Stat. Chem.*, **2006**, 34, 121.
- <sup>146</sup> Wu, Y. P.; Zhao, Q. S.; Zhao, S. H.; Zhang, L. Q.; "The Influence of In Situ Modification of Silica on Filler Network and Dynamic Mechanical Properties of Silica-Filled Solution Styrene-Butadiene Rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 108, 112.