

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

**“Modificação das Propriedades dos Polímeros de NBR Carboxilado
Comerciais a Partir da Incorporação de Nanopartículas Sintéticas”**

Renata Lang Sala*

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
título de MESTRE EM QUÍMICA,
área de concentração: FÍSICO-
QUÍMICA.

Orientador: Emerson Rodrigues de Camargo

*** Bolsista FAPESP (2012/05013-0)**

São Carlos - SP
2014

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

S159mp

Sala, Renata Lang.

Modificação das propriedades dos polímeros de NBR carboxilado comerciais a partir da incorporação de nanopartículas sintéticas / Renata Lang Sala. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
80 f.

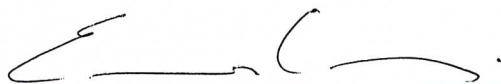
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Físico-química. 2. Nanocompósitos. 3. Elastômero. 4. Nanopartículas. 5. Sílica. I. Título.

CDD: 541.3 (20ª)

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

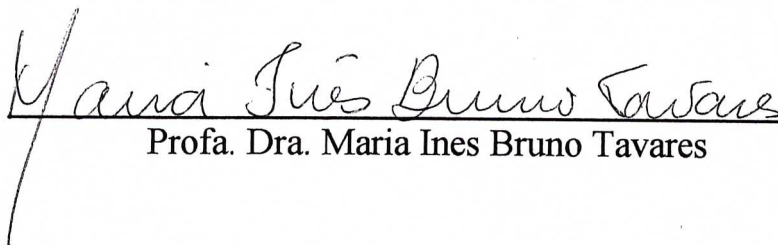
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico da candidata Renata Lang Sala, realizada em 21 de fevereiro de 2014:



Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo



Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva



Profa. Dra. Maria Ines Bruno Tavares

“Dizem que a vida é para quem sabe viver, mas ninguém nasce pronto. A vida é para quem é corajoso o suficiente para arriscar e humilde o bastante para aprender.”

“Sou o que quero ser, porque possuo apenas uma vida e nela só tenho uma chance de fazer o que quero.

Tenho felicidade o bastante para fazê-la doce, dificuldades para fazê-la forte, tristeza para fazê-la humana e esperança suficiente para fazê-la feliz.

As pessoas mais felizes não tem as melhores coisas, elas sabem fazer o melhor das oportunidades que aparecem em seus caminhos.”

Clarice Lispector

Dedico este trabalho

A Deus por tudo.

Aos meus pais Cristina e Simon e minha irmã Juliana por todo amor, carinho confiança, dedicação e apoio.

À memória dos meus avós Carlos e Vera.

Ao Marco Aurélio pelo carinho, companheirismo e paciência.

A todos meus amigos que têm caminhado comigo nos momentos mais difíceis e alegres da minha vida.

AGRADECIMENTOS

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

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

Ao Prof. Dr. Caio M. Paranhos por suas contribuições, discussões e sugestões na realização deste trabalho.

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

À Dra. Tatiane Moraes Arantes pela ajuda e orientação neste trabalho, sobretudo, pela grande amizade.

A todos os amigos do LIEC e do departamento de química da UFSCar, em especial: Luiz, André, Andressa, Francisco, Lilian, Alan, Ronaldo, Júlio, Ivo, Lucas e Tatielih.

Aos técnicos do LIEC: Madalena, Rorivaldo pela realização das medidas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Ao Ricardo Henrique Gonçalves pelas medidas de SAXS, sugestões e discussões.

Ao Dr. Marco Aurélio L. Cordeiro pelas medidas de HRTEM, sugestões e discussões.

Ao Narcísio Pinheiro pelas análises termogravimétricas.

Ao Prof. Dr. Mateus B. Cardoso do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas medidas de SAXS.

A FAPESP pela bolsa de mestrado concedida.

Ao CNPq, CAPES, CEPID/CDMF 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, NBR e XNBR.

E meus agradecimentos a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho e colaboraram para o meu crescimento e aprendizado.

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - Características físico-químicas para o XNBR NTL-525.	22
TABELA 4.1 – Porcentagem de orgânicos ($G\%$) na superfície da sílica e a taxa de conversão dos monômeros na casca polimérica ($C\%$).	39
TABELA 4.2 – Deslocamentos químicos dos carbonos presentes na sílica recoberta com a casca polimérica.	43
TABELA 4.3 – Valores da distância média (d) entre os nanodomínios correlacionados e uma aproximação da dimensão média dos mesmos (L_c).	51
TABELA 4.4 – Temperaturas de transição vítrea (T_g) para o polímero puro e os nanocompósitos.	57
TABELA 4.5 – Propriedades dinâmico –mecânicas calculadas para o XNBR e para os nanocompósitos.	65

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Rotas de síntese dos nanocompósitos poliméricos; (a) simples mistura; (b) síntese de nanopartículas “ <i>in situ</i> ”; (c) polimerização “ <i>in situ</i> ”; (d) nanocompósito.	3
FIGURA 1.2 – (a) Exemplo de um silicato lamelar (caulinita- $\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4$). Possíveis distribuições de silicatos lamelares em polímeros: (I) empilhados em compósitos convencionais, (II) intercalados em nanocompósitos e (III) esfoliados em nanocompósitos.....	4
FIGURA 1.3 - Ilustração da rota coloidal aquosa empregando um látex polimérico e nanopartículas, seguida pela evaporação do solvente e obtenção do nanocompósito na forma de filme.....	6
FIGURA 1.4 - Representação da polimerização por dispersão utilizada por GREESH et al. ⁶⁰	9
FIGURA 1.5 - Processo de vulcanização de polímeros. Figura retirada da referência ⁷⁰	12
FIGURA 1.6 - Estrutura química da borracha nitrílica carboxilada.....	14
FIGURA 1.7 - Representação da reticulação da sílica modificada com o XNBR por PIETRASIK et al. ⁴⁶	15
FIGURA 1.8 - Ionização da superfície da sílica em água. Figura retirada da referência ⁵⁸	17
FIGURA 1.9 - Acoplamento do silano MPS na superfície da sílica por meio da reação por condensação, baseado na referência ⁹⁰	19
FIGURA 4.1 – Imagem de MEV do látex de XNBR.	29
FIGURA 4.2 – Intensidade de SAXS, $I(q)$, em função do vetor espalhamento, q , para o látex de XNBR.	30
FIGURA 4.3 – Distribuição do raio das nanopartículas esféricas de XNBR presente no látex. Para o cálculo desta distribuição foi utilizado o software SASfit.	31
FIGURA 4.4 – Imagem de MEV do nanocompósito contendo 1% de SiO_2	32
FIGURA 4.5 – Reação de polimerização por dispersão entre o estireno e o divinilbenzeno na superfície da sílica.	33

- FIGURA 4.6 – Imagem de MEV da SiO₂-MPS (a) e seu histograma (b); imagem de MET da SiO₂-MPS recoberta com a casca polimérica (c). 34
- FIGURA 4.7 – Imagens de MET da sílica recoberta com a casca polimérica com espessura variando ao longo do tempo de polimerização (após 2,4, 6 e 24h)... 35
- FIGURA 4.8 – a) Espectros de reflectância de FTIR para as nanopartículas de SiO₂ e SiO₂-MPS e de transmitância para o agente silano puro (MPS); b) espectros de reflectância de FTIR para as nanopartículas de SiO₂, SiO₂-Pol e estireno e DVB polimerizados. 36
- FIGURA 4.9 – Termogramas (a) e primeira derivada (b) das nanopartículas de sílica pura e modificadas com o agente silano (SiO₂-MPS) e com a casca polimérica (SiO₂-Pol). 37
- FIGURA 4.10 – Espectros de RMN ²⁹Si CP/MAS das nanopartículas de SiO₂ pura e modificadas com MPS e a casca polimérica. 40
- FIGURA 4.11 – Espectro de RMN ¹³C CP/MAS das nanopartículas de sílica recobertas com a casca polimérica. 42
- FIGURA 4.12 – Espectros de FTIR do látex de XNBR (a), dos nanocompósitos com SiO₂ (b), com SiO₂-MPS (c) e com SiO₂-Pol (d), em diferentes concentrações de nanopartículas e na ausência de surfactantes (s/sds). 45
- FIGURA 4.13 – Difractogramas de raios X dos nanocompósitos com SiO₂ (a), com SiO₂-MPS (b) e com SiO₂-Pol (c), em diferentes concentrações de nanopartículas e na ausência de surfactantes (s/sds). 47
- FIGURA 4.14 – Intensidade de SAXS, $I(q)$, em função do vetor espalhamento, q , para o XNBR puro e para os nanocompósitos preparados na presença (a) ou ausência (b) de surfactante. 50
- FIGURA 4.15 – (a) Ilustração de uma rede tridimensional de nanopartículas de sílica (a) e (b) sua secção longitudinal (b). 52
- FIGURA 4.16 – Intensidade de SAXS, $I(q)$, em função do vetor espalhamento, q , para as suspensões aquosas do surfactante, do nanocompósito com 1% de SiO₂, do XNBR na presença de SDS, e do nanocompósito na forma de filme. ... 54
- FIGURA 4.17 – Espalhamento de SAXS na região de Porod para os nanocompósitos na presença e ausência de SDS. 55
- FIGURA 4.18 – Curvas de DSC do polímero puro e dos nanocompósitos. 57
- FIGURA 4.19 – Termogramas e suas primeiras derivadas (DTG) do XNBR e dos nanocompósitos com 1% (a, b) e 5% de nanopartículas (c, d). 59

FIGURA 4.20 – Análises de DMA (E' , E'' e $\tan \delta$) do XNBR e dos nanocompósitos com as nanopartículas de sílica.....	61
--	----

RESUMO

MODIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS DE NBR CARBOXILADO COMERCIAIS A PARTIR DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS SINTÉTICAS. Para superar o desempenho dos polímeros, uma nova classe de materiais híbridos emergiu pelo controle da inserção de preenchimentos em matrizes poliméricas. Nesse contexto, nanopartículas de sílica com diâmetro de 250 nm foram modificadas pelo agente 3-(trimetoxisil)propil metacrilato e recobertas com uma capa polimérica do copolímero de estireno-divinilbenzeno, com o intuito de melhorar a dispersão da sílica na borracha nitrílica carboxilada comercial (XNBR) e compreender a interface nanopartícula inorgânica/polímero orgânico. Os nanocompósitos foram preparados por meio da rota coloidal, secos na forma de filmes autossustentados e caracterizados por análises morfológicas, estruturais e também quanto ao seu comportamento térmico e dinâmico-mecânico. As modificações superficiais da sílica foram eficientes e a espessura da casca polimérica foi controlada pelo tempo de polimerização e concentração dos monômeros. A utilização do surfactante dodecil sulfato de sódio como dispersante das nanopartículas mostrou influenciar no desempenho térmico-mecânico e na estrutura dos nanocompósitos, possivelmente porque manteve-se organizado na matriz polimérica. Os nanocompósitos apresentaram interações entre as nanopartículas e a matriz polimérica, provavelmente por meio dos íons carboxilatos, que resultaram em um ganho na estabilidade térmica. Pode-se observar em todos os nanocompósitos a formação de um sistema massa fractal e de coacervados, que resultaram em capacidade térmica similar a do XNBR puro, menores módulos de perda, de armazenamento, $\tan \delta$ e reduzidas energias de ativação para o processo de relaxação, característicos de materiais que apresentam uma interação interfacial entre seus componentes inorgânicos e matriz polimérica.

ABSTRACT

PROPERTIES MODIFICATION OF COMMERCIAL CARBOXYLATED NBR POLYMERS BY THE INSERTION OF SYNTHETIC NANOPARTICLES. Aiming to overcome the performance of polymers, a new class of hybrid materials has emerged by the fillers insertion into polymeric matrices. In this sense, silica nanoparticles with a diameter of 250 nm were modified by the silane agente, 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate, and covered by a polymeric shell of styrene-divinylbenzene copolymer, in order to improve the silica dispersion in the carboxylated nitrile rubber (XNBR) and to understand the inorganic/organic interface. The nanocomposites were prepared by the colloidal route, dried and deployed as self-sustained films. Further, they were characterized by structural, morphological, thermal and dynamical-mechanical analysis. The surface modification of silica was effective and the thickness of polymeric shell was controlled by the time of the polymerization reaction and monomers concentration. The surfactant sodium dodecyl sulfate, used as nanoparticles dispersant, changed the thermal and mechanical performance of nanocomposites, since it probably remained organized in the polymer matrix. The nanocomposites showed to have interaction between their components, which may have been especially promoted by the carboxylate groups from XNBR, resulting in materials thermally more stables. The final materials presented a mass fractal system and the formation of coacervates, which resulted in similar thermal capacity of XNBR, lower loss and storage modulus, reduced $\tan \delta$ and activation energy for the relaxation process, which are typical of materials that present good interfacial interaction between the inorganic nanoparticles and the polymeric matrix.

SUMÁRIO

1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 – Nanocompósitos poliméricos	1
1.2 – Elastômeros.....	11
1.3 – Nanocompósitos elastoméricos	14
1.4 – Nanopartículas	15
2 – OBJETIVOS	21
3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.1 - Látex.....	22
3.2 - Purificação dos reagentes	22
3.3 - Síntese das Nanopartículas de Sílica (SiO ₂).....	23
3.4 - Preparação dos Nanocompósitos.....	24
3.5 - Caracterização	25
3.5.1 - Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	25
3.5.2 - Difração de raios X (DRX).....	25
3.5.3 - Microscopia eletrônica de Varredura (FEG-SEM).....	25
3.5.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	26
3.5.5 - Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS).....	26
3.5.6 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	26
3.5.7 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	27
3.5.8 - Termogravimetria (TGA)	27
3.5.9 - Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	28
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1 - Látex de XNBR.....	29
4.2 - Nanopartículas.....	32
4.3 - Nanocompósitos	43
5 – CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 – Nanocompósitos poliméricos

Muitas pesquisas têm focado na procura por novos materiais que envolvam baixo custo, boa durabilidade e especialmente baixo impacto ambiental. Nesse contexto, nanocompósitos poliméricos destacaram-se devido suas notáveis propriedades mecânicas e térmicas. Além disso, este campo é de grande interesse pelas características singulares obtidas em escala micro e macro quando reforços nanométricos estão presentes entre as cadeias poliméricas¹⁻⁸. Dentre as principais vantagens do uso dos nanocompósitos frente aos compósitos convencionais, estão a menor massa devido à baixa adição da carga, o baixo custo devido a pequena quantidade utilizada do agente de preenchimento e diversas propriedades aumentadas⁹.

O termo nanocompósito foi primeiramente introduzido por KOMARNENI e ROY^{10,11} durante o período de 1982-1983 para descrever materiais heterogêneos formados a partir de um processo sol-gel (SSG). Ou seja, ele foi descrito como um compósito com duas ou mais fases em que pelo menos uma delas encontra-se em uma das suas dimensões em escala nanométrica. As fases podem ser amorfas, semicristalinas, cristalinas, ou até mesmo uma combinação das mesmas e de natureza orgânica e inorgânica¹¹. Quando combinadas podem gerar propriedades diferentes dos materiais precursores pela associação química a nível nanométrico. Este comportamento sinérgico entre as fases constituintes do nanocompósito pode ser tanto positiva (resultando no aumento da intensidade de uma propriedade) quanto negativa (com redução da mesma). O benefício de se inibir ou intensificar uma dada variável depende do tipo de aplicação que se espera dar a este novo material¹².

Os nanocompósitos poliméricos podem apresentar propriedades únicas como o aumento da estabilidade térmica¹³, da resistência mecânica¹⁴⁻¹⁶, ópticas^{17,18}, magnética^{19,20}, elétrica^{15,21}, bactericida^{22,23} e atividade

fotocatalítica ^{13,24}, dependendo das nanopartículas inorgânicas adicionadas, como argilas ^{13,25}, sílica ^{8,14}, nanotubos de carbono ²⁶, Ag ^{22,23}, semicondutores (CdS ²⁷ e CdSe ²⁸) e óxidos (ZrO₂ ²⁹, TiO₂ ^{7,13}, e Al₂O₃ ³⁰ e Fe₃O₄ ³¹). Essas propriedades são obtidas a partir da combinação das características intrínsecas das nanopartículas com a flexibilidade e processabilidade do polímero orgânico. Além disso, o uso de nanopartículas como fase dispersa leva a um aumento da área interfacial e da fração volumétrica do polímero em contato com esta fase, o que não era obtido com os compósitos tradicionais ³²⁻³⁴.

Os nanocompósitos poliméricos começaram a ser comercializados no fim da década de 80, quando pesquisadores da Toyota desenvolveram nanocompósitos obtidos a partir da poliamida 6.6 (Nylon®) e argilas do tipo montmorillonitas modificadas para aplicar em peças automotivas ²⁵. Diversos trabalhos mostraram que o uso de argilas na obtenção de nanocompósitos podem resultar em ganhos na resistência mecânica e química ^{25,35,36}, na eficiência como barreira a gases ^{37,38}, nas características corta-fogo ³⁹ e condutividade iônica ^{25,40}. Além disso, novas propriedades e aplicações podem ser criadas quando as argilas são combinadas com outras nanopartículas, como demonstrado por LIBANORI et al. ⁴¹. Nesse estudo, a presença de lamelas de laponita e microplaquetas de alumina em uma matriz de poliuretana geram compósitos heterogêneos com regiões que transitaram entre rígida e flexível durante seu estiramento reversível acima de 350%, comportamento desejável em aplicações que envolvam desde eletrônicos flexíveis até na medicina regenerativa.

Dentre as maneiras de se obter nanocompósitos poliméricos, pode-se citar três métodos de síntese que se baseiam na forma que os precursores se encontram. Os materiais híbridos formados podem apresentar interações como as de van der Waals e eletrostáticas, ou por ligações de hidrogênio e covalentes ^{32,42}. As três principais estratégias são representadas na Fig. 1.1.

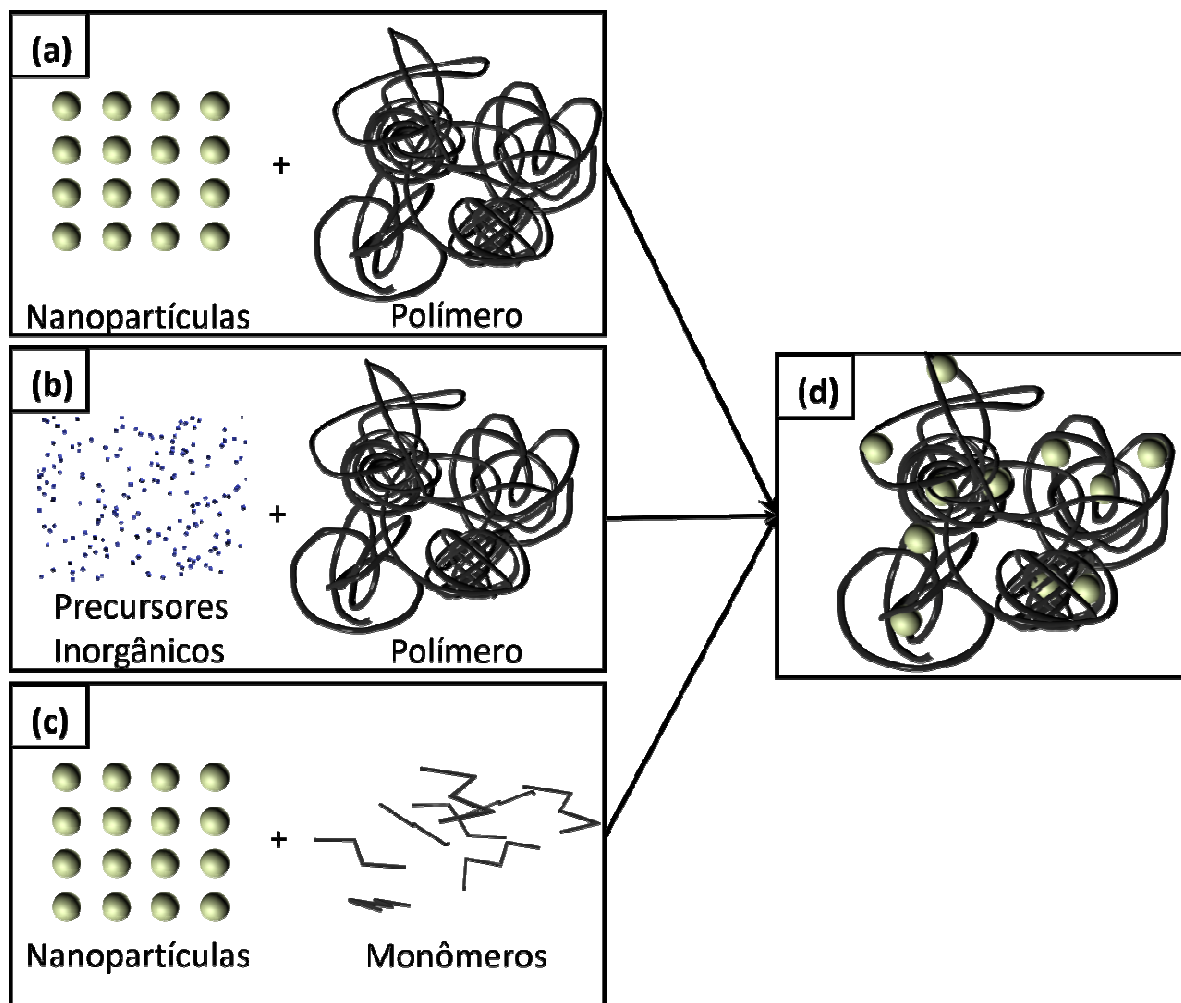


FIGURA 1.1 - Rotas de síntese dos nanocompósitos poliméricos; (a) simples mistura; (b) síntese de nanopartículas “*in situ*”; (c) polimerização “*in situ*”; (d) nanocompósito.

O método da simples mistura é o mais utilizado industrialmente, especialmente em compósitos com estruturas lamelares e em camadas, como é o caso das argilas. Como estas são silicatos lamelares inorgânicos, geralmente hidrofílicas e com dimensões nanométricas, podendo distribuir-se na matriz polimérica de forma esfoliada, intercalada ou manter seu empilhamento original (Fig.1.2)^{9,42}.

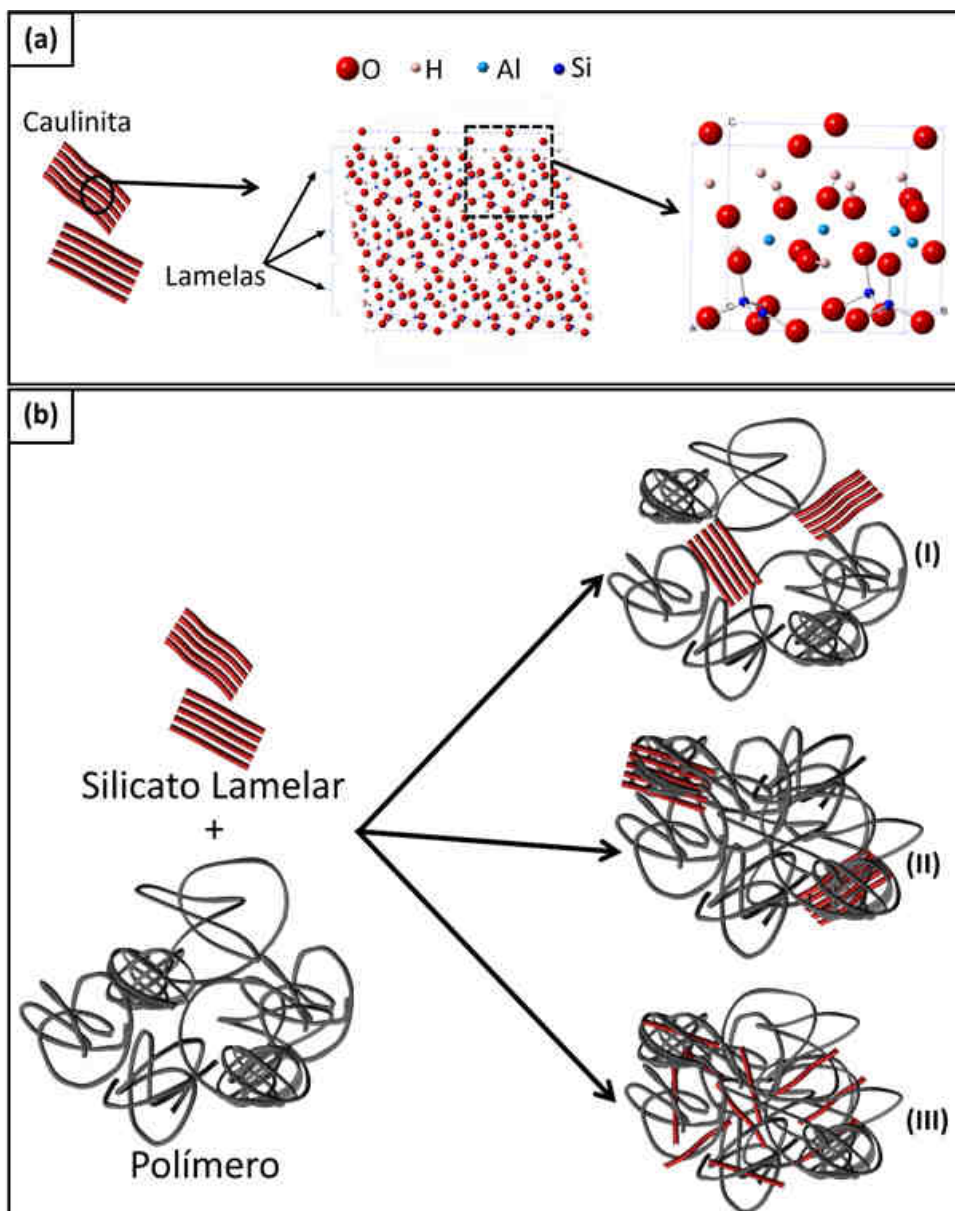


FIGURA 1.2 – (a) Exemplo de um silicato lamelar (caulinita- $\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4$). Possíveis distribuições de silicatos lamelares em polímeros: (I) empilhados em compósitos convencionais, (II) intercalados em nanocompósitos e (III) esfoliados em nanocompósitos.

Essas argilas e outras nanopartículas podem ser modificadas a fim de facilitar sua dispersão na matriz orgânica, possibilitando a formação de nanocompósitos com melhorias da homogeneidade por meio dessa rota de síntese. Utilizando esta metodologia, ISHIDA et al.³⁶ trataram uma argila bentonita com ácido 12-aminododecanóico, empregando-o como agente de

inchamento, e misturaram com diversos polímeros, na presença do epóxido digliceril éter ou do poli(dimetilsiloxano). Os nanocompósitos resultantes apresentaram estruturas lamelares esfoliadas ou intercaladas pelo uso desse agente modificante na argila, porém outros fatores como massa molecular dos polímeros, concentração do epóxi, taxa e tempo de agitação, também influenciam nas estruturas finais obtidas.

Já OBERDISSE ⁸ adaptou esse método de síntese pelo emprego da mistura coloidal, como esquematizado na Fig. 1.3. Esta envolveu a combinação de uma suspensão aquosa de um látex hidrofóbico com grupos ionizáveis e uma dispersão também aquosa de nanopartículas de sílica. Os nanocompósitos foram obtidos pela simples evaporação do solvente e formação de um filme que ocorre pela coalescência das partículas do polímero presentes no látex. A vantagem dessa mistura coloidal empregada é que tanto o polímero quanto a sílica estavam presentes em um meio hidrofílico aquoso, o que facilitou a dispersão dos componentes e superou as dificuldades encontradas na intercalação por fusão, cuja alta viscosidade e caráter hidrofóbico do polímero dificulta sua miscibilidade com as nanopartículas inorgânicas. Adicionalmente, durante a secagem do solvente, as partículas poliméricas do látex carregadas com grupos ionizáveis coalesceram, podendo interagir com os grupos silanóis da SiO₂, e as estruturas finais dos nanocompósitos foram controladas por meio de modificações de parâmetros físico-químicos da solução coloidal ⁸.

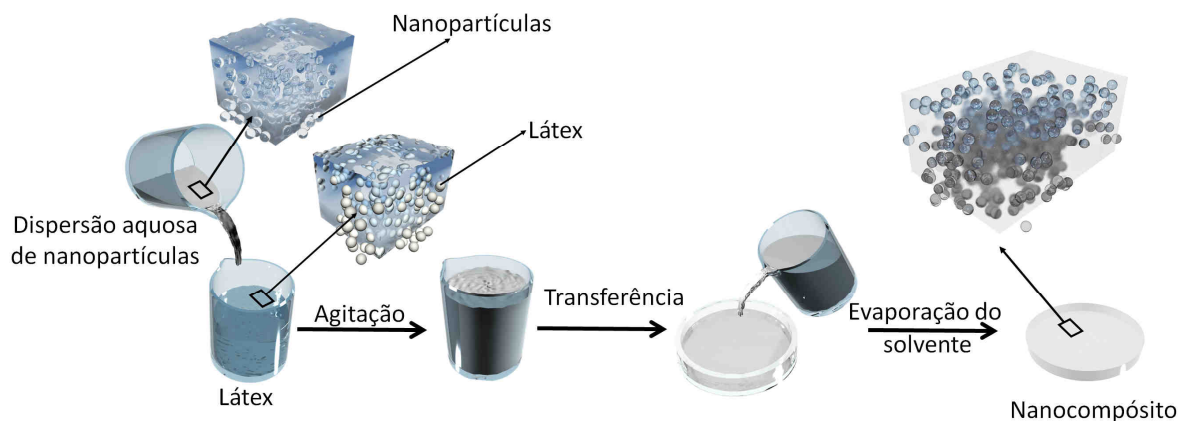


FIGURA 1.3 - Ilustração da rota coloidal aquosa empregando um látex polimérico e nanopartículas, seguida pela evaporação do solvente e obtenção do nanocompósito na forma de filme.

Na síntese das nanopartículas “*in situ*” os componentes dos nanocompósitos estão geralmente ligados quimicamente, o que resulta em materiais híbridos homogêneos ⁴². Especificamente para a esta rota de síntese, empregam-se basicamente dois métodos que envolvem reações do tipo sol-gel e materiais estruturantes, também conhecidos como “*self-assembly*”.

As reações sol-gel ocorrem a partir de precursores inorgânicos do tipo $ROM(OR')_3$, em que M é frequentemente o silício ou o titânio, e R e R' são grupos orgânicos não hidrolisáveis. Neste processo, os grupos OR são hidrolisados via catálise ácida ou básica, formando grupos M-OH. No caso em que M é igual a Si, formam-se grupos silanóis (Si-OH) que podem reagir entre si ou com outros grupos OR. Estas reações de condensação formam ligações siloxano, que originam uma rede tridimensional de sílica, chamada de sol, ou seja, uma dispersão coloidal de partículas em um líquido. A continuação desse processo, conhecida como transição sol-gel, leva a formação de um gel progressivamente mais denso (fase líquida enclausurada pelo esqueleto sólido), acabando por contrair a rede e liberando o líquido dos poros ^{42,43}.

Quando a reação sol-gel é realizada na presença dos polímeros, estes podem ficar retidos no gel inorgânico ⁴⁴. Para isso, utilizam-se

componentes orgânicos que possam formar ligações de hidrogênio com as nanopartículas, tais como o elastômero polidimetilsiloxano (PDMS), os polímeros amorfos acetato de polivinila (PVAc) e poli(metilmetacrilato) (PMMA), além dos semicristalinos comerciais perfluoralquilsulfonatos (Nafion®) e poliamida (Nylon®). Nesse contexto, os tri-alcoxi-silanos do tipo $R'Si(OC_2H_5)_3$ são os precursores inorgânicos mais utilizados, uma vez que o grupo R' pode reagir quimicamente com essas matrizes poliméricas e promover a compatibilidade na interface carga inorgânica/polímero^{42,45}. As principais vantagens desse método são a obtenção de nanocompósitos homogêneos e com nanopartículas de tamanho e morfologia controlados⁴². PIETRASIK et al.⁴⁶ prepararam nanopartículas de sílica “*in situ*” a partir do D-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (DAMS) que age também como reticulante da borracha nitrílica carboxilada. Porém a limitação da mobilidade das cadeias poliméricas introduzida pela rede de sílica e pela formação de domínios de SiO_2 levou a reduzidas propriedades termo-mecânicas.

Já MESSERSMITH e STUPP⁴⁷ obtiveram organocerâmicas pelo método “*self-assembly*”, em que lamelas inorgânicas de $[Ca_2Al(OH)_6]^+[(OH)3H_2O]^-$ formaram a partir dos seus precursores iônicos concomitantemente com sua intercalação por polivinil álcool (PVA) e água. Esses nanocompósitos lamelares apresentaram maior estabilidade térmica que seus componentes isolados e uma das suas potenciais aplicações é na área de biomateriais.

Quando se utiliza o método da polimerização da matriz polimérica “*in situ*” geralmente obtém-se um rigoroso controle das propriedades físico-químicas da matriz polimérica e uma distribuição uniforme das nanopartículas, refletindo diretamente nas propriedades finais do nanocompósito. Os principais polímeros utilizados são as poliolefinas, os poliésteres (insaturados), as resinas epóxi, as poliuretanas e as poliamidas e poliimidas para materiais retardantes de chama e na engenharia tecidual⁴⁸, poli(anilina) e poli(pirrol) para dispositivos

eletrônicos e magnéticos ^{49,50} e polímeros vínicos, poli(metilmetacrilato) (PMMA), copolímeros de estireno e o poli(estireno) (PS) para o encapsulamento de partículas para aplicações em tintas, revestimentos ⁵¹⁻⁵³ e para liberação de fármacos ⁵⁴. Para esta técnica, geralmente empregam-se nanopartículas com algum tipo de tratamento em sua superfície para permitir a interação química com o monômero que será polimerizado, utilizando por exemplo, técnicas de encapsulamento ⁵⁵. HUANG et al. ⁵⁶ a fim de obter estruturas termodinamicamente estáveis nos nanocompósitos de argila, realizaram a polimerização “*in situ*” do 10-undecen-1-ol com o etileno na presença de montomorillonita intercalada com um catalisador metalocênico. Essa copolimerização resultou na inserção de grupos hidroxilas na matriz de poli(etileno) que por meio de ligações de hidrogênio, interagiram com a argila esfoliada, resultando em nanocompósitos estruturalmente estáveis.

Nessa estratégia de preparação de nanocompósitos, empregam-se como principais rotas de síntese a polimerização por emulsão, por dispersão, e em massa. Quando a técnica de emulsão é utilizada, há a necessidade de um rigoroso controle dos parâmetros experimentais. O solvente neste caso 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, resultando em esferas poliméricas com dimensões e distribuição de massa molecular controladas a partir da concentração dos monômeros e do surfactante utilizado ^{57,58}. BUENDÍA et al. ⁵⁹ utilizaram este método para a preparação de nanopartículas de ferro, encapsuladas em PMMA pela polimerização por emulsão e estabilizadas por um surfactante não-iônico. Porém, notaram menores propriedades magnéticas dos nanocompósitos com o aumento da concentração dos monômeros nas nanoesferas.

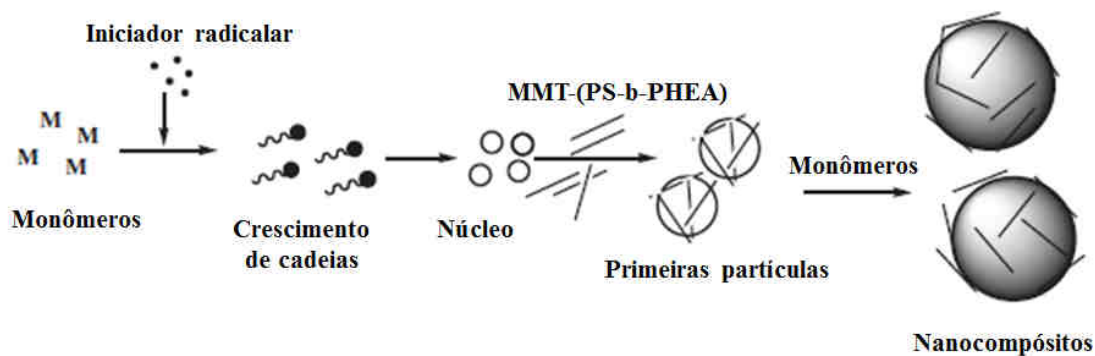


FIGURA 1.4 - Representação da polimerização por dispersão utilizada por GREESH et al.⁶⁰.

Na polimerização por dispersão, o iniciador, o surfactante e os monômeros são solúveis na fase contínua, além de as cargas inorgânicas já estarem presentes no meio reacional. GREESH et al.⁶⁰ prepararam partículas coloidais de PS a partir desse método, utilizando como agente estabilizante lamelas da argila montmorillonita previamente modificada com um copolímero em bloco anfifílico de poli(estireno-*b*-2-hidroxietil acrilato) (PS-*b*-PHEA), como mostrado na Fig. 1.4. Esses nanocompósitos finais apresentam maiores estabilidade térmica e do módulo de armazenamento.

As polimerizações por dispersão e por emulsão resultam em partículas híbridas com morfologia difícil de controlar e baixa eficiência da casca polimérica no encapsulamento de substratos^{55,61}. Por outro lado, VON WERNE e PATTEN⁶² obtiveram nanopartículas poliméricas híbridas bem definidas, sintetizadas pela modificação superficial da superfície da sílica com iniciadores de polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) e pelo uso dessas como macroiniciadoras. No entanto, apenas nanopartículas na faixa de 75 nm exibiram bom controle do peso molecular na polimerização. Já MCDONALD et al.⁶³ relataram um método de síntese de microesferas poliméricas ocas, no qual um polímero de baixa massa molecular, como o estireno contendo uma pequena quantidade de ácido carboxílico, se polimeriza e sofre uma separação de fase da mistura de hidrocarbonetos e de monômeros.

Este polímero pode ser subsequentemente polimerizado formando uma rede reticulada, como o divinilbenzeno (DVB) e o estireno (St), que estabiliza a morfologia de esfera oca formada. O diâmetro dessas cápsulas pode ser controlado pelo tipo de surfactante e da concentração dos monômeros utilizados como agente nucleante, e ao final são retiradas da mistura por vácuo ou arrastamento com vapor, resultando em nanoesferas poliméricas ocas ^{61,63-65}. Similarmente, a nanopartículas de sílica modificadas superficialmente com grupos carboxílicos, como o 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato, podem ser recobertas por uma casca polimérica pelo mesmo procedimento de polimerização entre o DVB e o St, resultando em nanopartículas casca/caroço. Estas poderão gerar também esferas poliméricas ocas pela adição de ácido fluorídrico que dissolverá o interior de sílica ⁶¹.

Uma outra metodologia de preparo de nanocompósitos muito utilizada é a polimerização em massa, pois 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 preparo 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, como as extrusoras, não sendo necessários investimentos ou contratações ⁴².

Neste método de polimerização, a intercalação por fusão de polímeros com argilas organicamente modificadas, por exemplo, é impulsionada 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 ⁶⁶. KIM et al. ⁶⁷⁻⁶⁹ prepararam diversos nanocompósitos com NBR e montmorillonita 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 ao NBR puro. Além disso, os picos de $\tan \delta$ tiveram suas áreas alargadas, suas intensidades diminuídas e deslocadas para maiores temperaturas. Isto indica uma diminuição das propriedades de amortecimento (“*damping*”) para maiores concentrações de argila nos materiais, explicada pela restrição dos movimentos segmentares na vizinhança da interface orgânica-inorgânica dos nanocompósitos intercalados.

1.2 – Elastômeros

Elastômeros ou borrachas são termos empregados de maneira análoga para designar uma classe de materiais amorfos com ligações reticuladas, cuja principal característica é poder se deformar reversivelmente a baixos valores de tensão. Esse comportamento resulta das ligações reticuladas presentes no polímero, que permite que as cadeias poliméricas retornem ao seu estado conformacional original quando o elastômero encontra-se acima da sua temperatura de transição vítrea ^{57,70}. Essa deformação elástica observada é conduzida principalmente pela entropia, que resulta em dois fenômenos. Inicialmente quando o material é estirado sua temperatura aumenta, em seguida, o módulo elástico passa a crescer com a temperatura, comportamento não observado em outros materiais ⁷⁰.

Para os elastômeros serem capazes de sofrer altas deformações elásticas e apresentarem boa resistência a abrasão, é necessário que apresentem ligações reticuladas, muitas vezes obtidas pelo processo de vulcanização. Este consiste de uma reação irreversível de compostos de enxofre que se ligam às duplas ligações do polímero quando aquecido, como mostrado na Fig. 1.5. Com isso é possível obter elastômeros com propriedades superiores em seus módulo elástico, resistências à tração e a degradação por oxidação ⁷⁰.

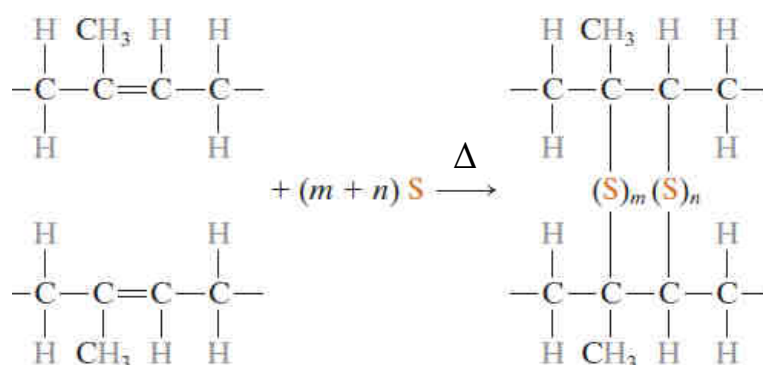


FIGURA 1.5 - Processo de vulcanização de polímeros. Figura retirada da referência ⁷⁰.

O primeiro elastômero identificado e utilizado industrialmente foi a borracha natural (NR), obtida pela extração da seiva da seringueira (*Hevea brasiliensis*). Ela está presente na forma de látex e é constituída em sua maioria por *cis*-1,4-poli-isopreno, fosfolipídeos, glicoproteínas, e outros compostos orgânicos e minerais ⁷¹. O polímero resultante é altamente linear e sua estabilidade coloidal advém da presença de proteínas aniônicas na superfície das partículas da borracha ⁵⁷. 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.

Por volta de 1914, outros elastômeros começaram a ser estudados na Alemanha a fim de ampliar as aplicações dessa nova classe de polímeros, especialmente em pneus, e que até então envolvia praticamente apenas a NR. Primeiramente foi produzida a borracha metílica (2,3 dimetilbutadieno), que na época de 1936-1945 logo foi substituída por um copolímero de estireno e butadieno catalisado por sódio, conhecida como Buna-S (butadieno-nátrio-estireno). Na mesma época, o governo dos Estados Unidos criou um plano de emergência em 1939 para o desenvolvimento de elastômeros manufaturados, conhecido como “*Synthetic Rubber Program*”. Nele foi desenvolvido o GR-S (“*government rubber-styrene*”) por polimerização por emulsão catalisada pelo

persulfato de potássio ⁵⁷. Hoje em dia, esse polímero é conhecido como a borracha de estireno-butadieno (SBR) e é a mais aplicada industrialmente, especialmente em pneus e em aplicações que se deseja resistência à abrasão, a variações climáticas e resistência elétrica ^{70,72}.

Outro elastômero que apresenta significativa importância industrial é a borracha nitrílica (NBR). O copolímero de acrilonitrila e butadieno começou a ser produzido há aproximadamente 60 anos, sendo denominado inicialmente como BUNA N. O NBR tem grande utilização, principalmente, devido a sua resistência a solventes à base de hidrocarbonetos, o que é interessante do ponto de vista comercial de aplicá-lo em artefatos que tenham contato direto com combustíveis. O NBR também é utilizado em misturas com outros elastômeros para aumentar a resistência a óleos ⁷².

O copolímero de acrilonitrila e butadieno pode ser modificado a fim de intensificar alguma das suas propriedades. Pela adição de grupos carboxílicos ao longo da cadeia (Fig. 1.6) obtém-se o elastômero denominado como borracha nitrílica carboxilada (XNBR), cujas propriedades mecânicas e físicas são superiores ao do NBR ⁷³⁻⁷⁵. Esses grupos aniônicos podem formar ordenamentos na matriz e são facilmente reticulados via métodos convencionais como vulcanização ou com óxidos metálicos, especialmente o óxido de zinco ⁷⁶. O XNBR é comercializado na forma de látex, ou seja, dispersão coloidal de partículas poliméricas obtidas por meio da polimerização em emulsão da acrilonitrila, butadieno e ácidos carboxílicos, podendo ser obtido na forma de filme pela simples evaporação do solvente aquoso ⁷⁴.

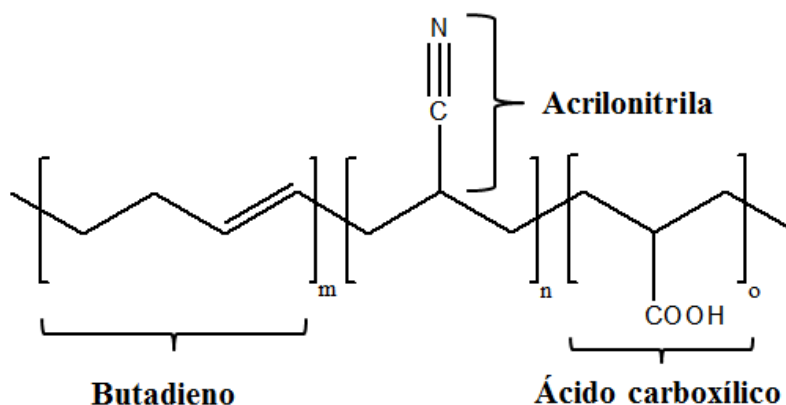


FIGURA 1.6 - Estrutura química da borracha nitrílica carboxilada.

1.3 – Nanocompósitos elastoméricos

Para fins comerciais, os elastômeros são normalmente combinados com partículas inorgânicas e aditivos para se obter propriedades combinadas dos materiais utilizados. Porém, poucos trabalhos têm relatado o emprego do XNBR em nanocompósitos e na maioria deles empregaram-se processos de vulcanização que podem melhorar a resistência à tração e à abrasão, aumentar o módulo elástico e a rigidez ⁷⁷, mas dificulta o real entendimento dos efeitos das nanopartículas inorgânicas na matriz polimérica. IBARRA e MORA ⁷⁸ prepararam nanocompósitos de XNBR e de argilas bentonita modificada com grupamentos amino e Cloisite 15A (montmorillonita modificada com sal quaternário de amônio), na presença de óxido de magnésio como agente reticulante. Os nanocompósitos obtidos não estavam completamente esfoliados e apresentaram menores resistências à tração, devido a redução da reticulação iônica resultante da formação de clusters do metal e interação dos grupos carboxílicos com os silicatos lamelares.

PIETRASIK et al. ⁴⁶ também notaram reduzidas propriedades mecânicas nos nanocompósitos de XNBR e de sílica, sintetizada “*in situ*” a partir do N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano (DAMS), que permitiu também a reticulação das nanopartículas formadas com os grupos carboxílicos

do copolímero, demonstrado na Fig. 1.7. Eles relacionaram esses resultados com a restrição da mobilidade das cadeias poliméricas pelas nanopartículas e pela presença da formação de domínios de sílica.

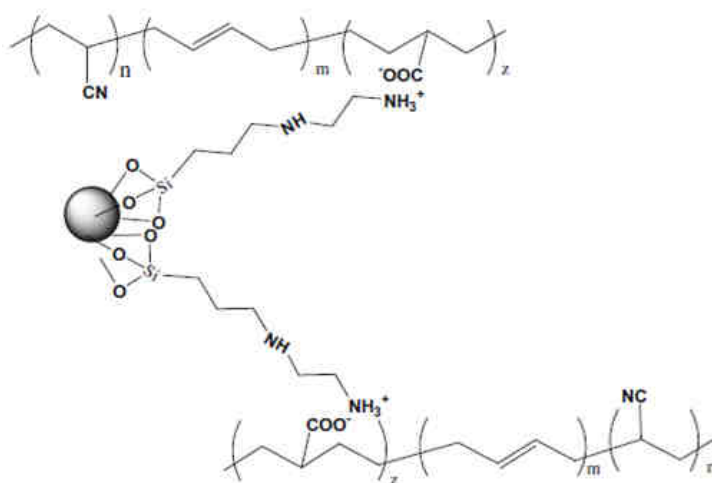


FIGURA 1.7 - Representação da reticulação da sílica modificada com o XNBR por PIETRASIK et al. ⁴⁶.

Por outro lado, NAIR et al. ⁷⁹ observaram maiores propriedades mecânicas, aumento até um valor ótimo da resistência à tração, alongamento da ruptura, módulo de elasticidade e resistência à ruptura dos nanocompósitos preparados a partir do látex de XNBR, multicamadas de nanotubos de carbono (MWCNT) e outros aditivos como surfactantes, agentes reticulantes e catalisadores. Essas nanopartículas agiram como agentes de reforço da matriz polimérica e também promoveram um aumento da condutividade, da constante e perda dielétrica nos materiais com maiores concentrações de MWCNT.

1.4 – Nanopartículas

Outra razão para a utilização de nanocompósitos é a grande área superficial das nanopartículas inseridas em relação ao volume, o que aumenta a interação entre as essas e a matriz polimérica, levando a propriedades superiores ao dos materiais convencionais ⁸⁰. Sistemas com nanopartículas bem dispersas

usualmente resultam em melhorias nas propriedades dos compósitos, uma vez que a presença de aglomerados podem gerar espaços vazios, que agem como sítios preferenciais para falhas e trincas e reduzem a performance do material final. Esses defeitos podem ocorrer especialmente quando estão presentes partículas em escala nanométrica, que tendem a aglomerar devido as altas energias superficiais associadas ^{32,80}. Além disso, de acordo com a teoria de reforços poliméricos, a camada de fronteira da matriz polimérica é formada na superfície da nanopartícula e apresenta propriedades diferentes daquelas presentes no interior da matriz, principalmente devido a redução da mobilidade das cadeias adsorvidas na superfície da nanopartícula ⁴⁶.

As primeiras nanopartículas empregadas na formação de nanocompósitos datam de 1904 com a aplicação do negro de fumo como agente de reforço de borrachas e que aparentemente já estavam presente na natureza em vegetais e minerais ⁹. Ele era aplicado especialmente na indústria de borrachas como em pneus, tintas e recobrimentos, a fim de se obter melhores propriedades nas resistências à tração, à abrasão e ao calor, rigidez, dureza e estabilidade dimensional ³³.

Mesmo hoje em dia, o negro de fumo continua a ser o agente de reforço mais empregado na indústria da borracha e estima-se que nos próximos anos seu consumo alcance mais de 11 milhões de toneladas anuais ⁸¹. Contudo, devido à sua natureza poluente e a sua dependência do petróleo como matéria-prima, os pesquisadores estão buscando outras substâncias para substituí-lo. Um dos agentes de reforços mais pesquisado é a sílica, que já tem sido empregada industrialmente ⁹. Além de servir como reforços de borrachas e plásticos comuns, muitas outras potenciais aplicações têm sido mostradas quando nanopartículas de SiO₂ estão presentes em nanocompósitos poliméricos, tais como recobrimentos ⁸², retardante de chamas ⁶, dispositivos óticos ⁸³, materiais de embalagem eletrônica ⁸⁴, fotossensíveis ⁸⁵, filmes condutores fotoluminescentes ⁸⁶, membranas seletivas ^{87,88} e sensores ^{32,89}.

Além disso, nanopartículas de sílica com diferentes morfologias como esférica ^{51,90}, casca/caroço ^{55,61}, em rede ⁹¹ e mesoporosa ⁹², têm sido muito estudadas para aplicações como adesivos, recobrimentos industriais, matrizes eletrônicas, além de drogas e pesticidas encapsulados ^{55,93}. Como preenchimento de nanocompósitos, a SiO₂ esférica pode reforçá-los e levar a uma interação entre os materiais inorgânicos e orgânicos ⁹¹.

Porém, a sílica é uma substância de caráter ácido e hidrofílico, referente a presença dos grupamentos silanol (=Si–OH) e siloxano (=Si–O–Si=), que dificultam a miscibilidade das fases orgânicas e inorgânicas quando inseridas em uma matriz polimérica e pode se dissociar em água, gerando uma carga superficial negativa, como mostrado na Fig. 1.8 ⁵⁸.

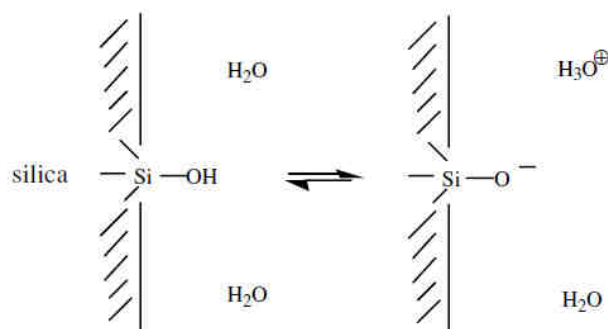


FIGURA 1.8 - Ionização da superfície da sílica em água. Figura retirada da referência ⁵⁸.

Para aumentar sua afinidade pelo polímero, a estratégia é modificar a superfície da sílica com promotores de adesão ou outras substâncias capazes de melhorar a interação das duas fases. Para isso, empregam-se agentes modificadores de superfícies, dispersantes e até polímeros com grupos funcionais para prevenir a formação de aglomerados, resultando em nanopartículas modificadas por métodos físicos ou químicos com caráter hidrofóbico, que muitas vezes promovem melhorias nas propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas dos compósitos. As interações entre os

componentes inorgânicos e orgânicos podem ser por ligações covalentes ou iônicas, ou por forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e equilíbrio hidrofílico-hidrofóbico^{32,80}.

As interações físicas mais aplicadas referem-se a utilização de surfactantes ou de macromoléculas de adsorção na superfície das nanopartículas. O princípio do emprego deles é a adsorção preferencial do seus grupos polares na superfície da sílica por interação eletrostática. Além disso, são capazes de reduzir a aglomeração de nanopartículas de SiO₂ pela redução da interação física e facilitar a incorporação dessas nos nanocompósitos. Já o acoplamento de grupamentos silanos é o tipo de modificação química mais estudado, uma vez que apresenta grupos hidrolisáveis que podem reagir com a superfície da sílica, e organofunções no final da cadeia que interagem com o polímero. Sua estrutura geral pode ser representada por RSiX₃, em que R é um grupo orgânico que apresenta grupos funcionais, longas cadeias, heteroátomos, entre outros, de acordo com a necessidade experimental. Já o X representa os grupos hidrolisáveis, sendo o cloro, o etóxi e o metóxi os mais comumente empregados. Dessa forma, pode ser obtida nanopartículas de sílica hidrofóbicas com diferentes modificações em sua superfície^{32,80}.

BORSACCHI et al.⁹⁰ prepararam blendas com composição de 85% de polietileno de baixa densidade (LDPE), 10% de LDPE com anidrido maleico, 5% de nanopartículas de sílica sem e com modificações superficiais com o agente 3-(trimetoxisil)propil metacrilato (MPS) (Fig. 1.9) e um fotoiniciador. A formação dos nanocompósitos ocorreu via intercalação por fusão e o aumento da compatibilidade dos componentes foi promovida por radiação UV. Eles utilizaram técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) de baixa e alta resolução para investigar como o agente silano estava ligado na superfície da sílica e as propriedades dinâmicas do LDPE na presença das nanopartículas inorgânicas. Eles notaram um aumento da fração rígida do polímero, devido ao impedimento do movimento das cadeias poliméricas que interagem com a SiO₂

modificada ou não, e o aumento dos valores de módulo de Young. Com isso puderam correlacionar a dinâmica molecular do polímero com as propriedades mecânicas macroscópicas. Eles observaram também que a presença do agente silano na superfície da sílica restringiu a mobilidade da fração polimérica móvel da blenda, possivelmente devido a uma maior interação dos componentes, que levou também a uma diminuição da permeabilidade ao oxigênio.

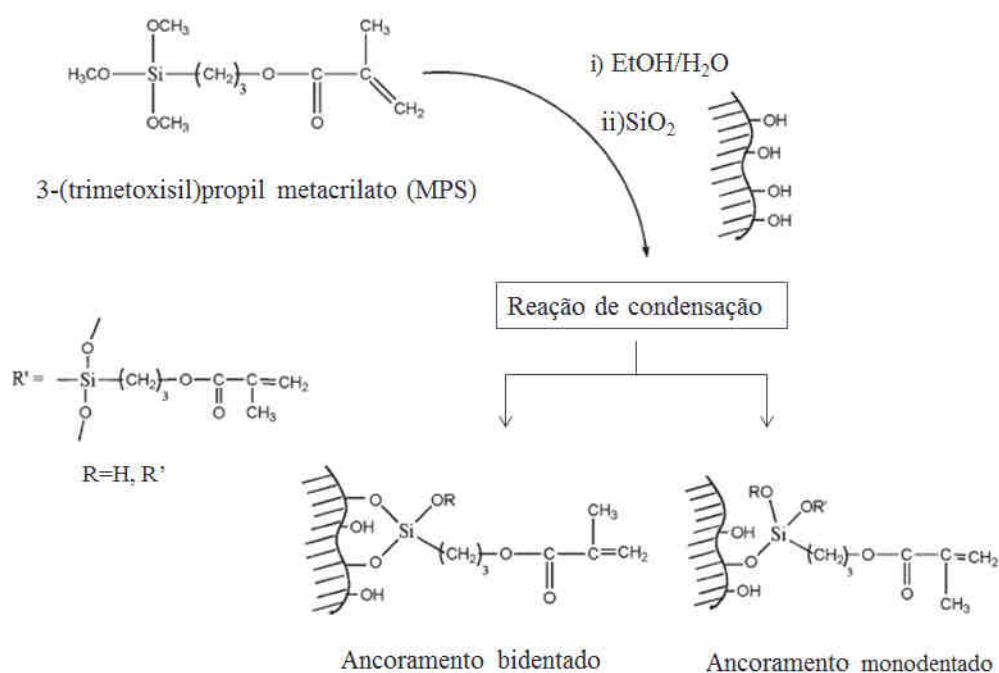


FIGURA 1.9 - Acoplamento do silano MPS na superfície da sílica por meio da reação por condensação, baseado na referência ⁹⁰.

Outra maneira eficiente de aumentar a hidrofobicidade da sílica é por meio da inserção de cadeias poliméricas em sua superfície, permitindo interações ajustáveis em um nanocompósito. Os principais métodos aplicados envolvem ligações covalentes resultantes da reação de condensação entre os silanóis da superfície da SiO₂ com polímeros com finais de cadeia funcionalizados, ou por meio da polimerização “*in situ*” de um monômero ao redor da sílica, podendo gerar nanocompósitos casca/carço ³². BALMER et al. ⁹⁴ propuseram modelos teóricos para simular o espalhamento de raios X a baixo

ângulo (SAXS) de estruturas casca/caroço, podendo compreendê-las e generalizar esses cálculos para outros sistemas de partículas coloidais. Para isso, eles monitoram por SAXS os nanocompósitos sintetizados pela copolimerização por emulsão aquosa “*in situ*” do estireno e do n-butil acrilato, na presença de sílica coloidal modificada com glicerol. Esta técnica permitiu verificar o diâmetro de cada camada das partículas formadas, a fração volumétrica de cada componente, sua polidispersividade e como a sílica estava disposta sobre o caroço polimérico, características importantes em aplicações de alta performance como recobrimentos e dispositivos fotônicos.

Dessa forma, observa-se que as nanopartículas de sílica com a superfície modificada com agentes de acoplamento silano mostraram dispersar bem em muitos meios orgânicos ^{61,95,96}. Além disso, casca polimérica/caroço de sílica também promoveram a interação na interface orgânica/inorgânica e têm sido amplamente aplicados em diferentes campos como suportes sólidos para a imobilização de substratos biológicos ⁹⁵.

Diante disso, a proposta desse trabalho é melhorar a dispersão da sílica na matriz da borracha nitrílica carboxilada (XNBR) nos nanocompósitos preparados por meio da rota coloidal e estudar a interação na interface orgânica/inorgânica. Para isso, a superfície da sílica foi modificada com o agente silano, 3-(trimetoxisil)propil metacrilato (MPS), e com uma casca polimérica preparada a partir da reação de polimerização por dispersão entre o divinilbenzeno (DVB) e o estireno (St) na presença de 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN), como iniciador radicalar. Posteriormente, as nanopartículas e os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopias eletrônicas de transmissão (MET) e de varredura (MEV), calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria (TGA), análise termo-mecânica (DMA) e ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN).

2 – OBJETIVOS

A principal meta deste trabalho é estudar a influência da inserção de nanopartículas de sílica nas propriedades físico-químicas do XNBR, buscando compreender a influência da interface nanopartícula/polímero nas propriedades dos nanocompósitos. Para tanto, os objetivos desse estudo foram:

- Obter nanopartículas de SiO_2 esféricas sintetizadas pelo método da hidrólise e condensação controlada do tetraetilortosilicato (TEOS) em meio alcoólico com tamanho controlado e estreita distribuição do diâmetro das partículas.
- Modificar a superfície dessas nanopartículas de sílica por meio do seu recobrimento com o copolímero de poli(estireno-divinilbenzeno) sintetizado “*in situ*” e também por meio da reação com moléculas do tipo silano ((3-trimetoxisil)propil metacrilato).
- Obter nanocompósitos a partir da dispersão das nanopartículas funcionalizadas em uma suspensão coloidal de borracha nitrílica carboxilada (XNBR).
- Caracterizar o comportamento dos nanocompósitos frente sua estrutura, morfologia e propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas.

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - Látex

O látex polimérico utilizado neste trabalho foi a borracha nitrílica carboxilada (XNBR produto NTL-525 TB lote 130911), cedida pela Nitriflex. De acordo com o fabricante, o polímero apresentou as características mostradas na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 - Características físico-químicas para o XNBR NTL-525.

Propriedades	Ref. Tec.	Unidade	Resultado
pH	ASTM D-1417	-	8,3
Sólidos Totais	ASTM D-1417	%	43,7
Acrilonitrila	ASTM D-1417	%	25
Tensão Superficial	ASTM D-1417	dynes/cm	34
Viscosidade	ASTM D-1417	cP	33

3.2 - Purificação dos reagentes

Para remover umidade e possíveis impurezas foi feita a recristalização do AIBN. Para isso, adicionou-se 2,5 g do iniciado azo em 100 mL de metanol anidro. Esse sistema foi aquecido a 50 °C em banho maria até todos os cristais serem dissolvidos. A solução foi filtrada, recolhendo o filtrado em outro frasco de Erlenmeyer, que foi evaporado até aproximadamente metade do volume inicial, vedado e levado ao congelador por 4 dias. As agulhas incolores formadas foram retiradas por filtração e o metanol residual eliminado. O AIBN foi armazenado em baixas temperaturas até o seu uso.

Os monômeros de estireno e divinilbenzeno também foram purificados, pois contêm inibidores de polimerização na sua composição que podem atrapalhar na síntese e na reprodutibilidade da casca polimérica realizada sobre a superfície da sílica. Para removê-los, colocou-se 100 mL de estireno ou

divinilbenzeno em 20 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio (5%, Synth, Brasil). A camada sobrenadante foi recolhida e repetiu-se a operação com água destilada para remover vestígios de solução alcalina. Os monômeros foram secos por contato com sais de sulfato de magnésio (Synth, Brasil) por 3 horas. O desidratante foi removido por decantação e filtração e os monômeros foram armazenados em geladeira ao abrigo de luz.

3.3 - Síntese das Nanopartículas de Sílica (SiO₂)

As nanopartículas de sílica foram sintetizadas pela hidrólise e condensação controlada do tetraetilortosilicato (TEOS 98%, Aldrich, USA). Para tanto, preparou-se uma solução com 25 mL de água destilada, 35 mL de álcool etílico anidro (99,8%, Synth, Brasil) e 0,51 mol de uma solução de amônia (30%, Synth, Brasil), que foi imediatamente adicionada a outra solução preparada com 35 mL etanol anidro e 26,4 mmol de TEOS sob agitação magnética vigorosa, resultando em uma dispersão coloidal de nanopartículas de SiO₂. Após 4 horas, a superfície da sílica foi modificada pela adição do agente de acoplamento 3-(trimetoxisil)propil metacrilato (MPS 98%, Aldrich, EUA) seguindo a razão de 10mmol/g de SiO₂⁹⁷, diretamente na dispersão e agitou-a por mais 24 h a temperatura ambiente. As nanopartículas funcionalizadas (SiO₂-MPS) foram purificadas por repetidas centrifugações e lavagens com etanol (5000, 4000, 3000, 2000 rpm, sucessivamente, por 5 min cada sessão) para separar as nanopartículas por tamanho e remover o excesso de NH₃ e MPS. Por fim, foram secas em estufa de circulação forçada a 80°C.

Para recobrir a superfície da sílica com a casca polimérica, adicionou-se a 50 mL de nanopartículas SiO₂-MPS dispersas em etanol (4 mg.mL⁻¹) previamente preparadas, 2 mL de uma solução contendo 120 mg de polivinilpirrolidona (Aldrich, EUA) e 2 mL de etanol anidro, seguida da adição de 3 mL de uma solução preparada com 1980 µL de St (> 99%, Aldrich, EUA), 2463 µL de DVB (80%, Aldrich, EUA), 360 mg de AIBN (DuPont, Brasil) e 3

mL de etanol anidro. O meio reacional foi aquecido a 70°C em banho de óleo sob agitação magnética durante 5 h. Após a polimerização, as nanoesferas recobertas (SiO₂-Pol) foram separadas da suspensão por centrifugação e lavadas com etanol.

3.4 - Preparação dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos foram preparados pela rota coloidal, que consiste na simples mistura do látex polimérico de XNBR (43,7 %, Nitriflex, Brasil) com as dispersões coloidais de nanopartículas de sílica. Para tanto, suspensões aquosas de nanopartículas de SiO₂/SiO₂-MPS/SiO₂-Pol (1-5 % em massa) foram dispersas na presença de 0,08 mol·L⁻¹ de dodecil sulfato de sódio (SDS), para melhorar a dispersão das mesmas em água (quantidade acima da concentração micelar crítica = 0,0082 mol·L⁻¹) e para evitar sua coagulação no XNBR. Todas as dispersões aquosas coloidais de nanopartículas de sílica foram adicionadas ao látex de XNBR sob agitação suave, homogeneizadas por 1h, vertidas em placas de Petri, secas em estufa com circulação de ar a 50 °C e destacadas como filmes autossustentados. Para estudar a influência do surfactante preparou-se um filme apenas de XNBR e SDS e outros nanocompósitos com 1% de SiO₂, SiO₂-MPS ou SiO₂-Pol na ausência desse. Neste caso, as nanopartículas foram inicialmente dispersas em água e a elas foi adicionado gota a gota o látex de XNBR. Os nanocompósitos foram então homogeneizados, secos sobre placas de Petri em estufa com circulação de ar a 50 °C.

3.5 - Caracterização

3.5.1 - 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 EQUINOX 55 com um acessório de ATR (monocristal de ZnSe). Os espectros foram coletados na região de 650-4000 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . As nanopartículas foram analisadas utilizando o acessório de reflectância difusa (DRIFT) na região de 400-4000 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3.5.2 - Difração de raios X (DRX)

Os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios X para identificar possíveis agregados na matriz polimérica. Empregou-se um difratômetro Rigaku modelo DMax 2500PC (radiação Cu K_{α}) com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, operando na faixa de 2θ de 3° a 30° , com velocidade de passo de $0,01^{\circ}$ e tempo de passo de 1 s.

3.5.3 - Microscopia eletrônica de Varredura (FEG-SEM)

A morfologia das nanopartículas de SiO_2 , do látex e dos nanocompósitos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, por meio de um microscópio Zeiss Supra 35VP com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (FEG-SEM). As amostras foram depositadas em um porta amostra de silício.

3.5.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia de transmissão das nanopartículas de SiO₂-Pol foram realizadas em um microscópio TECNAI F20, operando a 200 kV. As amostras foram depositadas em uma grade de cobre coberta com uma fina camada de carbono amorfo.

3.5.5 - Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

Experimentos de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foram realizados em um equipamento Bruker AXS 2D Nanostar (EUA) com radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV/35 mA na faixa de 0,007-0,23 \AA^{-1} , e com uma distância entre a amostra e o detector de 1007 mm. As medidas de espalhamento de raios X dos nanocompósitos foram realizadas em 1200 s e a resolução mínima é em $q = 0,007 \text{ \AA}^{-1}$. Realizou-se também medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) na linha D1B-SAXS1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), com o comprimento de onda de 1,488 \AA com uma distância entre a amostra e o detector de 938 mm. Esta técnica fornece características estruturais, proporcionando dados estatísticos e informação global dos volumes médios dos domínios presentes em uma ordem de 1 mm³.

3.5.6 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN no estado sólido para as amostras de sílica foram obtidas em um espectrômetro Bruker Avance III operando em um campo magnético Oxford de 9,4 Tesla, que tem relacionada uma frequência de 400 MHz para o núcleo de hidrogênio-1. Foram feitos experimentos de polarização

cruzada com rotação em torno do ângulo mágico e supressão de bandas laterais (CPTOSS- *cross polarization with total sideband suppression*) e com rotação segundo o ângulo mágico (CPMAS) para analisar os núcleos de carbono-13 e silício-29, respectivamente. Para a obtenção do espectro de RMN de carbono-13 no estado sólido o rotor foi girado a uma rotação de 5 KHz e no caso dos experimentos com silício-29 a rotação foi de 10 KHz. O tempo de contato (p15), tempo de reciclo (d1) e o número de scans (ns) utilizados foram: para ^{29}Si da SiO_2 (p15=5ms, d1=2s e ns=1519s); para o ^{29}Si da SiO_2 -MPS (p15=5ms, d1=2s e ns=7427s); para o ^{29}Si da SiO_2 -Pol (p15=5ms, d1=2s e ns=15360s) e ^{13}C (p15=2ms, d1=3s e ns=5120s).

3.5.7 - 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 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em uma atmosfera de N_2 e na faixa de temperatura de -100°C a 200°C .

3.5.8 - Termogravimetria (TGA)

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°C e 800°C a uma atmosfera de oxigênio com vazão de $10 \text{ mL} / \text{min}$.

3.5.9 - Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As propriedades dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos XNBR 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 as dimensões de 50 mm de comprimento, 10 mm de largura e espessura variável. As varreduras ocorreram na faixa de temperatura de -60 °C até 30 °C a uma taxa de aquecimento de 3°C/min e com uma amplitude de 25 µm.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Látex de XNBR

O látex é um sistema coloidal constituído de esferas poliméricas com uma distribuição de tamanho, dimensões que podem ser variadas, dispersas em um solvente aquoso e preparadas industrialmente pela polimerização por emulsão. Para avaliar o XNBR previamente a sua utilização nos nanocompósitos foi realizada a microscopia eletrônica de varredura do látex, como mostrado na Fig. 4.1. Nela observa-se que a dimensão das esferas poliméricas é de aproximadamente 100 nm, e que algumas apresentam-se na forma coalescidas. Esta coalescência das nanopartículas do látex ocorreu possivelmente durante a secagem da amostra no substrato de silício.

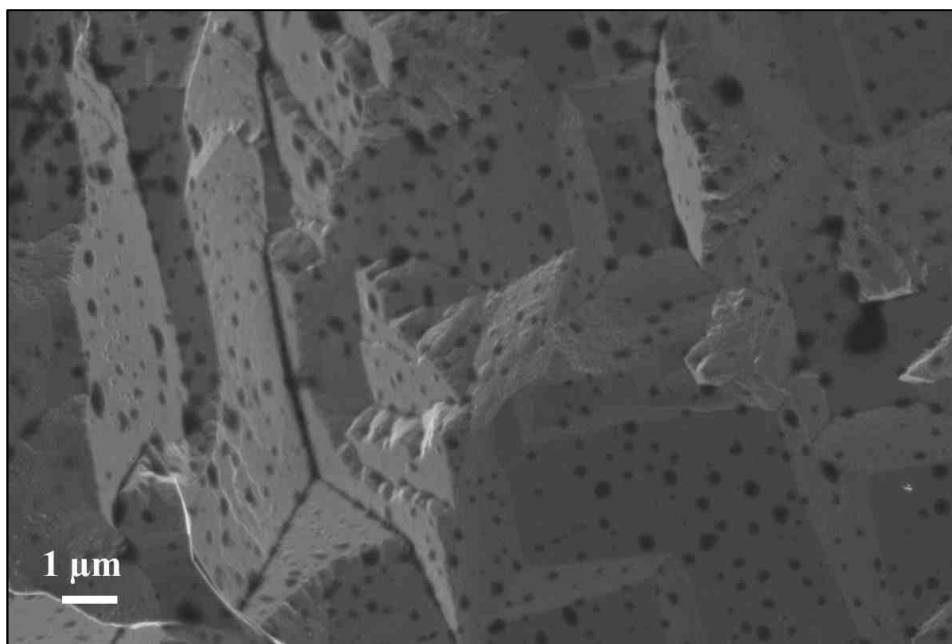


FIGURA 4.1 – Imagem de MEV do látex de XNBR.

Uma aproximação da distribuição do raio médio das partículas poliméricas pode ser obtida aplicando-se o perfil de espalhamento de raios X para esferas, melhor descrito pela Equação 1 e calculado pelo software SASfit versão 0.93.5.

$$I(q) = NV^2(\Delta\rho)^2 \left(3 \frac{\text{sen}(qR) - qR\text{cos}(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \quad (1)$$

Em que N é o número de partículas por unidade de volume, V e R são o volume e o raio da partícula e $\Delta\rho$ é a diferença de densidade eletrônica entre as partículas e o solvente. Nas Figs. 4.2 e 4.3 podem ser observadas a curva de espalhamento de SAXS obtida e a distribuição de raio da esfera do látex calculado com dimensão média de 45 nm, como também identificado pela imagem de MEV.

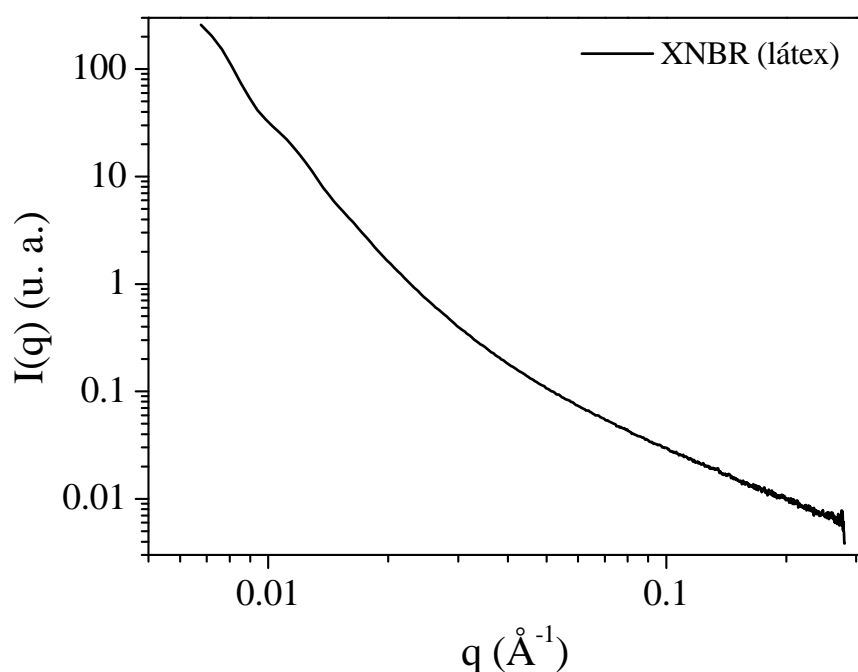


FIGURA 4.2 – Intensidade de SAXS, $I(q)$, em função do vetor espalhamento, q , para o látex de XNBR.

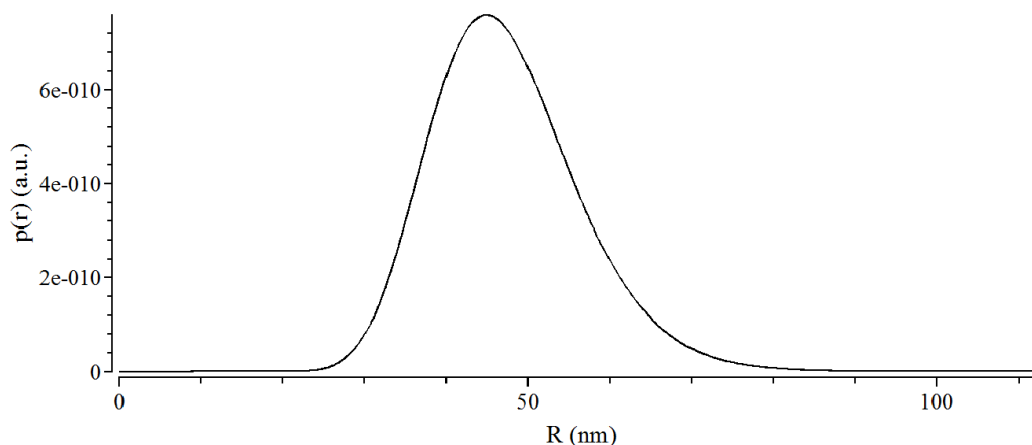


FIGURA 4.3 – Distribuição do raio das nanopartículas esféricas de XNBR presente no látex. Para o cálculo desta distribuição foi utilizado o software SASfit.

Quando o solvente do látex começa a ser evaporado para a formação de um filme, forças de tensão superficial de coalescência procedem a partir de meniscos de água de baixo raio de curvatura entre as esferas poliméricas, juntando-as. As forças de coalescência geradas por esses últimos traços de água, leva a interdifusão das cadeias poliméricas e a formação de filmes coerentes de XNBR ⁵⁷. Nesse momento, facilmente podem ocorrer aglomerações das nanopartículas e assim, é importante que os componentes dos nanocompósitos interajam para garantir uma boa homogeneização do filme, como foi obtido na imagem de MEV do nanocompósito com 1% de SiO₂ na Fig. 4.4. Nela observa-se que as nanopartículas ficaram bem distribuídas ao longo da matriz polimérica, porém nota-se também algumas impurezas, que foram determinadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) como sendo cloreto de sódio, formado pela presença de íons cloreto e sódio no látex comercial juntamente com os cátions presentes no surfactante SDS utilizado.

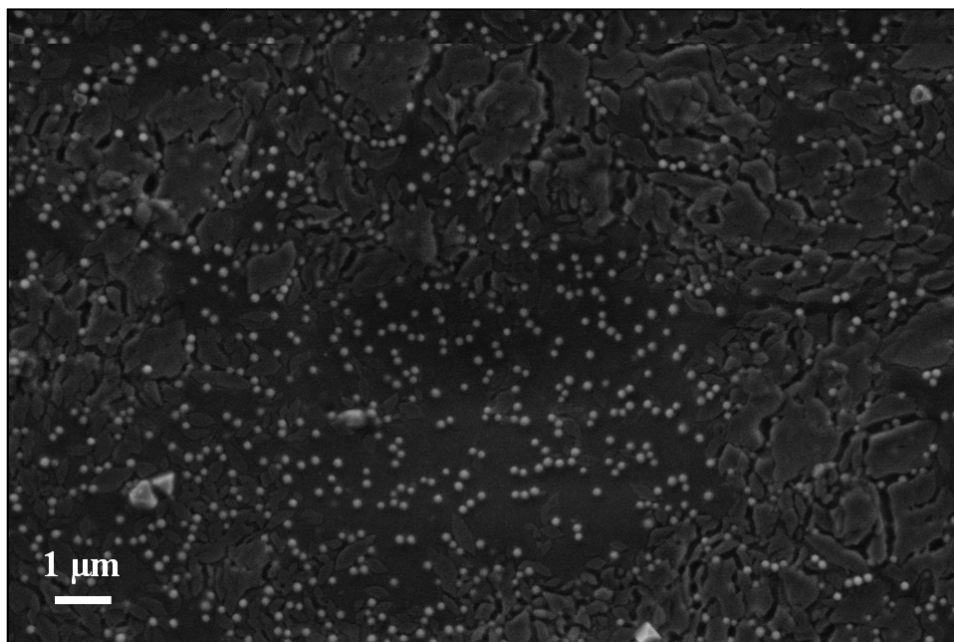


FIGURA 4.4 – Imagem de MEV do nanocompósito contendo 1% de SiO₂.

4.2 - Nanopartículas

Nanopartículas de SiO₂ foram preparadas pelo método originalmente descrito por STÖBER et al.⁹⁸ e recentemente otimizado por ARANTES et al.⁹⁹. Esse método consiste na hidrólise de um alquil silicato em etanol, que resulta em um produto com grupos silanóis, seguido de uma reação de condensação e a formação de uma dispersão coloidal de partículas de sílica. Durante a síntese das nanopartículas de SiO₂, o silício central do TEOS, que é facilmente hidrolisado, sofre um ataque nucleofílico pela água. Essa reação é dependente do tipo de catalisador utilizado, sendo o mais comum o básico, cujos íons hidroxila reagem com os alcoxilanos por uma substituição nucleofílica via a formação de um intermediário pentacoordenado e a eliminação de um alcóxido

43

A superfície da SiO₂ foi modificada pela reação de condensação dos grupamentos silanóis com o MPS hidrolisado para melhorar a interação orgânica/inorgânica entre as nanopartículas e as cadeias poliméricas, buscando-se obter nanocompósitos poliméricos homogêneos. Essa reação se completa em

24 h em uma mistura de EtOH/H₂O à temperatura ambiente e espera-se formar siloxanos em competição à reação de oligomerização de MPS¹⁰⁰. Este agente de acoplamento adiciona grupos vinílicos polimerizáveis na superfície da sílica que pode intensificar a interação sílica/XNBR como também proporcionar, posteriormente, a formação de nanoesferas híbridas casca/caroço monodispersas pela reação de copolimerização do estireno com o DVB. Os grupos vinílicos reativos permitem o crescimento da casca polimérica com espessura variável, utilizando-se o AIBN como iniciador radicalar e DVB como reticulador, como mostrado na Fig. 4.5.

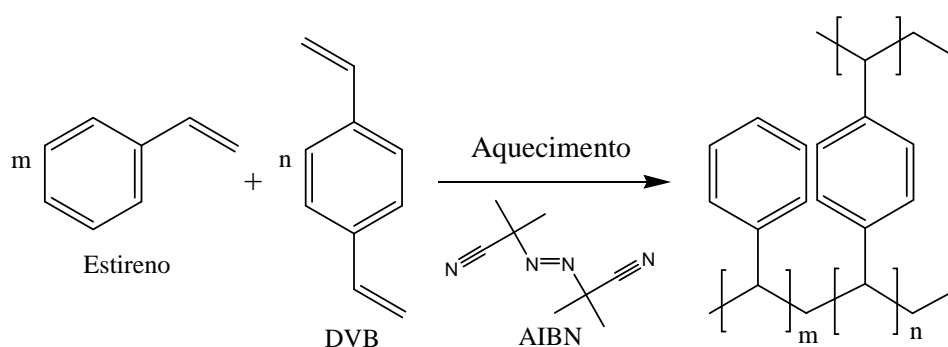


FIGURA 4.5 – Reação de polimerização por dispersão entre o estireno e o divinilbenzeno na superfície da sílica.

A imagem de MEV na Fig. 4.6a mostra nanopartículas esféricas de SiO₂-MPS com uma superfície lisa e uma distribuição de tamanho estreita, melhor representada pelo histograma na Fig. 4.6b, que indica uma diâmetro médio de 250 nm e desvio padrão de 23 nm. Esse resultado está de acordo com o modelo recentemente otimizado por ARANTES et al.⁹⁹ baseado em uma análise estatística multivariada para prever o tamanho de partícula em função das condições experimentais, tais como as concentrações. Já na Fig. 4.6c, observa-se a imagem de MET da SiO₂-Pol, cujo recobrimento polimérico sobre a superfície da sílica apresenta espessura maior que 20 nm, mostrando que essa técnica foi adequada para se obter nanopartículas casca/caroço. É conhecido que a espessura da camada polimérica pode ser controlada pela concentração de

monômeros, tempo de polimerização e massa molecular das moléculas poliméricas envolvidas, dando a oportunidade de escolher a melhor condição para diferentes aplicações^{54,64,101,102}. Na Fig. 4.7, observa-se a variação do recobrimento em função do tempo de polimerização, em que nota-se que após 2 h a casca polimérica ainda não começou a se formar e após 4 h iniciou-se seu crescimento. Já após 6 h foi obtida uma camada espessa de 110 nm e por fim após 24 h a espessura alcançou 350 nm, além do aparecimento de esferas poliméricas livres com mais de 200 nm devido ao elevado tempo de polimerização.

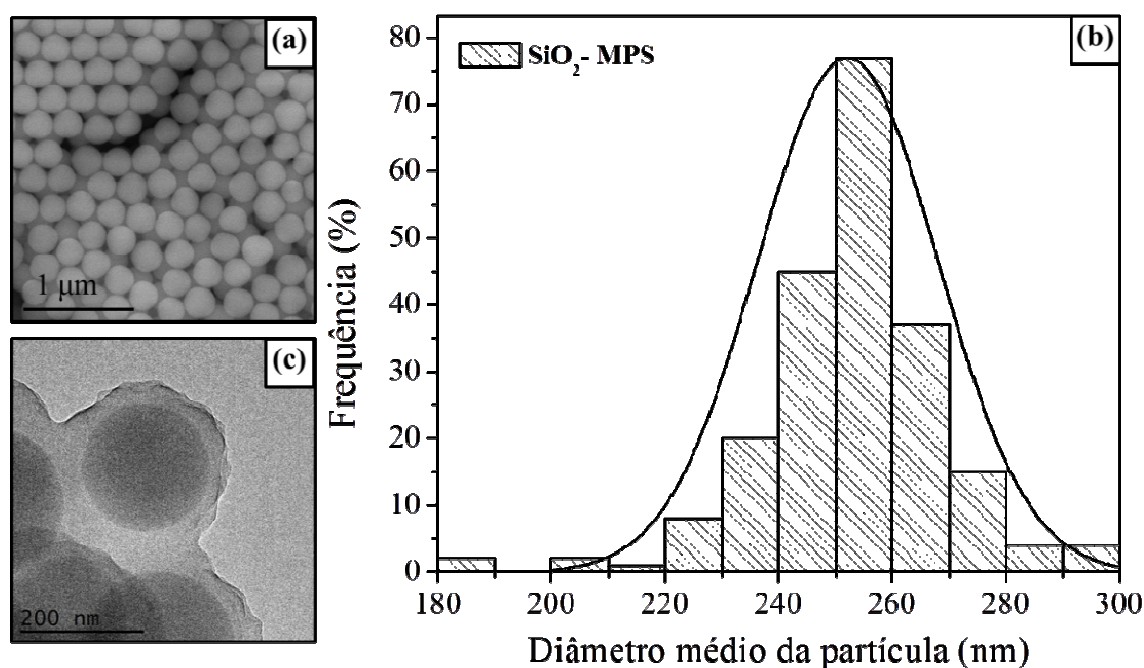


FIGURA 4.6 – Imagem de MEV da SiO₂-MPS (a) e seu histograma (b); imagem de MET da SiO₂-MPS recoberta com a casca polimérica (c).

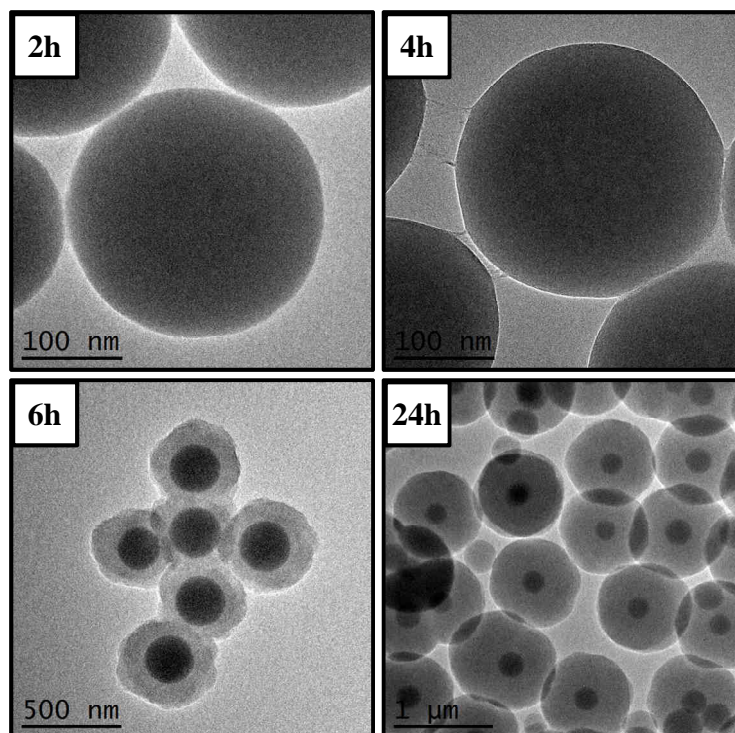


FIGURA 4.7 – Imagens de MET da sílica recoberta com a casca polimérica com espessura variando ao longo do tempo de polimerização (após 2,4, 6 e 24h).

A funcionalização da sílica com grupamentos MPS é evidenciada no espectro de FTIR da SiO₂-MPS (Fig.4.8a) pela presença do pico em 1713 cm⁻¹ do estiramento de C=O e pelos picos presentes entre 1190-1140 cm⁻¹ correspondentes ao estiramento de C—C(=O)— dos ésteres, que se sobrepõem com a intensa absorção em 1106 cm⁻¹ do estiramento simétrico de Si-O-Si¹⁰³. A modificação superficial da SiO₂ com o agente silano é comprovada também pelo pico em 2979 cm⁻¹ do estiramento assimétrico de CH₂ e na região entre 1450-1323 cm⁻¹ decorrente das deformações no plano e fora do plano do grupo CH₂^{61,63,82,90,103}, destacadas na Fig. 4.8a. BAUER et al.⁸² também mostraram que o total desaparecimento do pico em 2847 cm⁻¹ no espectro da SiO₂-MPS indica a remoção dos grupos metóxi durante a entrada do silano na superfície da nanopartícula. Além disso, eles verificaram que a ausência do pico de silanol em 3670 cm⁻¹ ocorre segundo a formação de ligações covalentes resultantes da reação de condensação entre os silanóis na superfície da sílica e o centro de

silício do MPS. Dessa forma, nota-se a eficaz modificação da SiO_2 pelo agente silano.

Para as nanopartículas revestidas com a capa polimérica de estireno-divinilbenzeno, nota-se pelos espectros de FTIR presentes na Fig. 4.8b, a presença da banda em 705 cm^{-1} do grupo fenil presente nos monômeros. Além disso, está presente também em 2916 cm^{-1} um pico do estiramento assimétrico de CH_2 sobreposto as vibrações OH de SiOH e deformações no plano e fora do plano na região de $1400\text{-}1325\text{ cm}^{-1}$ ^{61,103}.

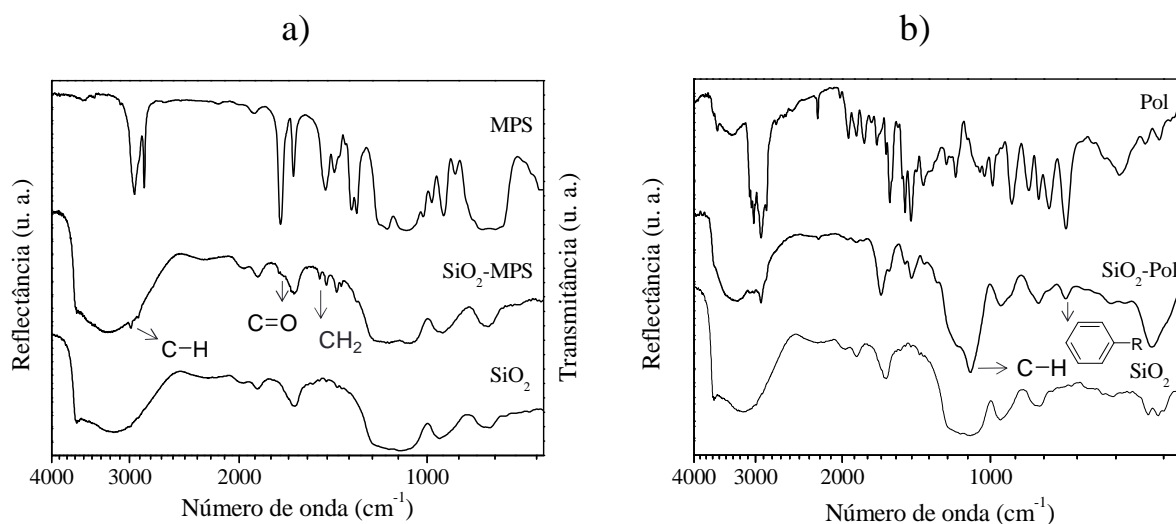


FIGURA 4.8 – a) Espectros de reflectância de FTIR para as nanopartículas de SiO_2 e SiO_2 -MPS e de transmitância para o agente silano puro (MPS); b) espectros de reflectância de FTIR para as nanopartículas de SiO_2 , SiO_2 -Pol e estireno e DVB polimerizados.

As nanopartículas de sílica com e sem a modificação superficial também foram caracterizadas pela análise termogravimétrica. Como pode ser observado nos termogramas na Fig. 4.9a, para a sílica pura ocorreu uma ligeira perda de massa abaixo de $100\text{ }^\circ\text{C}$, relacionada a evaporação da água residual presente ¹⁰⁴. Já para SiO_2 modificada com o agente silano nota-se também uma primeira perda de massa referente a evaporação de água e outra na região de

397-490 °C, melhor observada pela primeira derivada (DTG) do termograma na Fig. 4.9b. Ela está relacionada a degradação e a evaporação dos grupos orgânicos do MPS e é um indício que estes estavam ligados covalentemente à superfície da sílica, uma vez que sua temperatura de ebulição é por volta de 190 °C¹⁰⁵ e, nesta temperatura não se observa nenhuma perda de massa. ABDOLLAHI e ROUHANI¹⁰⁵ notaram o mesmo perfil termogravimétrico de nanopartículas coloidais de SiO₂ com dimensão de 7 nm modificadas com outro agente orgânico similar ao utilizado, o (3-aminopropil)trietoxissilano.

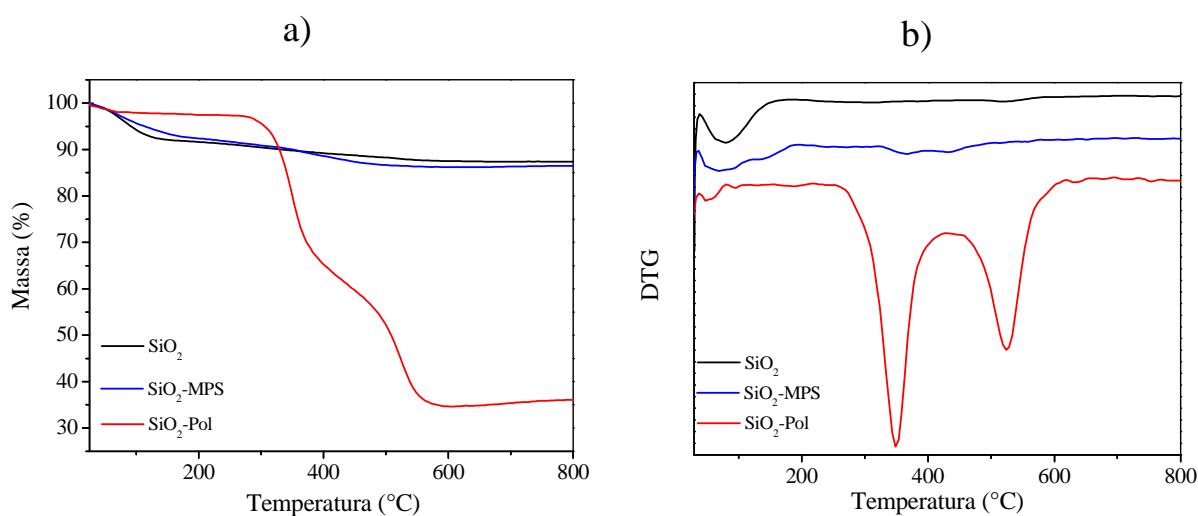


FIGURA 4.9 – Termogramas (a) e primeira derivada (b) das nanopartículas de sílica pura e modificadas com o agente silano (SiO₂-MPS) e com a casca polimérica (SiO₂-Pol).

Por sua vez, o termograma da sílica recoberta com a casca polimérica apresentou 2 estágios na Fig. 4.9a. O primeiro encontrado a 397 °C e que pode estar relacionado à degradação do estireno, das cadeias de baixo peso molecular e à quebra dos copolímeros ligados na forma de cabeça-cabeça. Já o segundo estágio é encontrado em 524 °C, como mostrado pela primeira derivada da curva na Fig. 4.9b e representa a oxidação das cadeias poliméricas do divinilbenzeno que promove a reticulação das cadeias poliméricas, sendo mais dificilmente rompidas, além da quebra de copolímeros ligados na forma cabeça-cauda^{102,106-108}. Essas duas perdas de massa observadas são relacionadas também

a composição de cada copolímero adicionado, sendo que o primeiro estágio indica a decomposição mássica de 35,96%, possivelmente referente ao estireno, e o segundo apresenta uma degradação de 27,16%, relativo ao divinilbenzeno¹⁰⁹. Os valores encontrados indicam que apesar dos monômeros serem adicionados em concentrações idênticas para a formação da casca polimérica, ocorreu provavelmente uma adição preferencial do estireno na casca polimérica durante a polimerização por dispersão, explicando a menor perda mássica do DVB.

A porcentagem de orgânicos, tanto de MPS quanto da casca polimérica na superfície da sílica ($G\%$) pode ser estimada pela perda de massa nas temperaturas na faixa de 200-600 °C, presente na Equação 2¹⁰⁵.

$$G(\%) = \frac{m_{200} - m_{600}}{m_{600}} \times 100 \quad (2)$$

Nessa equação m_{200} e m_{600} indicam a massa residual das amostras em 200 °C e 600 °C respectivamente. Pode-se estimar também a taxa de conversão ($C\%$) dos monômeros durante a polimerização por dispersão na formação da casca polimérica, e da modificação superficial da sílica pelo agente silano, como mostrada na Equação 3. Nela W_M e W_S representam as massas iniciais de monômero e sílica utilizados para a formação das nanopartículas casca/caroço. Os valores encontrados encontram-se na Tabela 4.1.

$$C(\%) = \frac{G(\%) \times W_S}{W_M} \quad (3)$$

TABELA 4.1 – Porcentagem de orgânicos ($G\%$) na superfície da sílica e a taxa de conversão dos monômeros na casca polimérica ($C\%$).

Amostra	G (%)	C (%)
SiO ₂ -MPS	7,3	2,9
SiO ₂ -Pol	182,5	10,2

Pelos valores encontrados, provavelmente a baixa porcentagem de conversão de MPS na superfície da sílica mostrada na Tabela 4.1 se deve a área superficial e a baixa concentração de hidroxilas disponíveis para a reação de condensação com o agente silano em relação à massa total da sílica. Já para SiO₂-Pol essa alta porcentagem de orgânicos se refere a espessa casca polimérica presente que corresponde aproximadamente a 65% da massa total nas nanopartículas casca/caroço analisada pelo termograma da Fig. 4.9a. Essa baixa conversão é devido ao interrompimento da reação de polimerização que levaria a cascas poliméricas mais espessas, como mostrado anteriormente na Fig. 4.7.

A funcionalização com o silano e os tipos de ligações químicas encontradas na sílica geralmente são determinados pela espectroscopia de RMN de ²⁹Si no estado sólido (Fig. 4.10), tendo sido relatado em diversos trabalhos ^{82,90,110,111}. Esta técnica permite diferenciar os átomos de silício presentes na estrutura da sílica de acordo com suas vizinhanças e, desta maneira, contribuir significativamente para o entendimento da distribuição dos grupos orgânicos nas superfícies da sílica, além da possibilidade de confirmação da funcionalização pela identificação de átomos de silício ligados ao carbono. As espécies referentes à sílica são descritas como Q^n , em que Q representa um núcleo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio e n indica a quantos outros núcleos de silício esses oxigênios estão ligados, descrevendo dessa forma, os siloxanos e os silanóis presentes. No caso do espectro de RMN da sílica pura, mostrado na Figura 3.6, três sinais atribuídos às espécies Q^4 , Q^3 e Q^2 aparecem. Eles estão relacionados aos grupos siloxanos (silício ligado a quatro átomos de oxigênio presentes no interior das nanopartículas), aos grupos silanóis isolados

$[(\text{SiO})_3\text{SiOH}]$ e aos grupos silanóis geminais $[\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2]$, respectivamente. Estes sinais aparecem em valores de deslocamento químico em -112 ppm, -103 ppm e -93 ppm, respectivamente ^{82,90,110,111}.

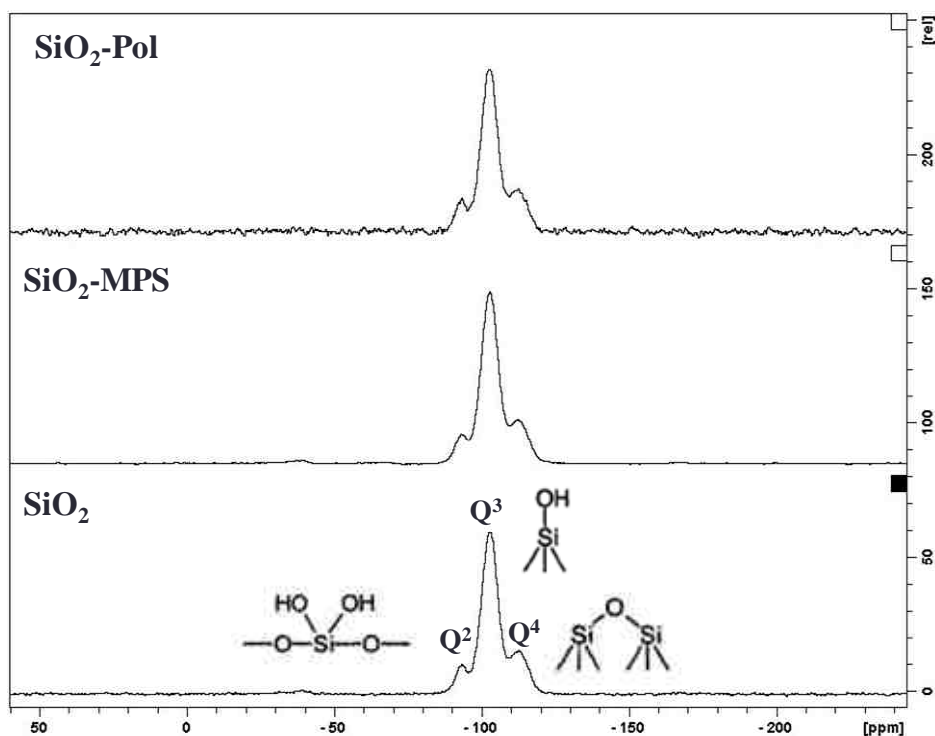


FIGURA 4.10 – Espectros de RMN ^{29}Si CP/MAS das nanopartículas de SiO_2 pura e modificadas com MPS e a casca polimérica.

De um modo geral, 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 silano. As novas formas de silício que surgem dependem da maneira como os alcoxissilanos estão ligados à superfície, sendo conhecidas como espécies T^n (núcleo de silício ligado a três átomos de oxigênio). Dependendo da espécie presente no espectro de RMN pode-se determinar ancoramentos mono, bi e tridentados do agente orgânico na superfície da sílica, redução das intensidades dos grupos silanóis da sílica devido às novas ligações formadas, a presença residual do grupo superficial não reagido, entre outros ^{82,90,110,111}.

BORSACCHI et al.⁹⁰ aplicaram diversas técnicas de ressonância magnética no estado sólido de baixa e alta resolução para investigar o ancoramento do agente silano MPS na superfície das nanopartículas de sílica, como também mudanças nas propriedades dinâmicas do polietileno de baixa densidade (LDPE) na presença das mesmas. A partir dos espectros encontrados, eles calcularam o número de hidroxilas presente na superfície da sílica que reagiram com o agente MPS, o número de potenciais sítios ativos que o grupo silano poderia interagir, além do rendimento de cada espécie da sílica que reagiu e dentre elas os silanóis germinais se mostraram os mais reativos.

Na Fig. 4.10 são mostrados os espectros de RMN de ²⁹Si obtidos após a modificação da sílica com silano (MPS) e na presença da casca polimérica. A ausência de deslocamentos químicos T^{\prime} no espectro de SiO₂-MPS, indica que a técnica de RMN não foi sensível para determinar a modificação superficial da sílica com 250 nm, já que esta apresentava uma baixa concentração de hidroxilas disponíveis para reagir com o MPS, em comparação com a concentração total de átomos de oxigênio na nanopartícula de SiO₂. Além da pequena quantidade adicionada de agente silano. Dentre as técnicas de espectroscopia, a RMN é uma das menos sensíveis. Esse limite na detecção advém de diversos fatores, tais como a relação sinal ruído, que depende do número de moléculas analisadas por volume, da abundância natural do nuclídeo de estudo (que no caso do ¹³C e do ²⁹Si é em torno de 1,1% e 4,7%, respectivamente), do campo magnético estático (B_0), das temperaturas da amostra e da referência, da razão magnetogírica do nuclídeo (γ), do tempo de relaxação transversal efetiva (T_2^*) e do número total de varreduras acumuladas (NS)¹¹². Para essa finalidade, as técnicas de FTIR e TGA foram mais eficientes.

Por outro lado, o espectro de ¹³C da sílica recoberta com a casca polimérica na Fig. 4.11 mostrou diversos deslocamentos químicos referentes ao anel benzênico e a cadeia principal, detalhados na Tabela 4.2¹¹³.

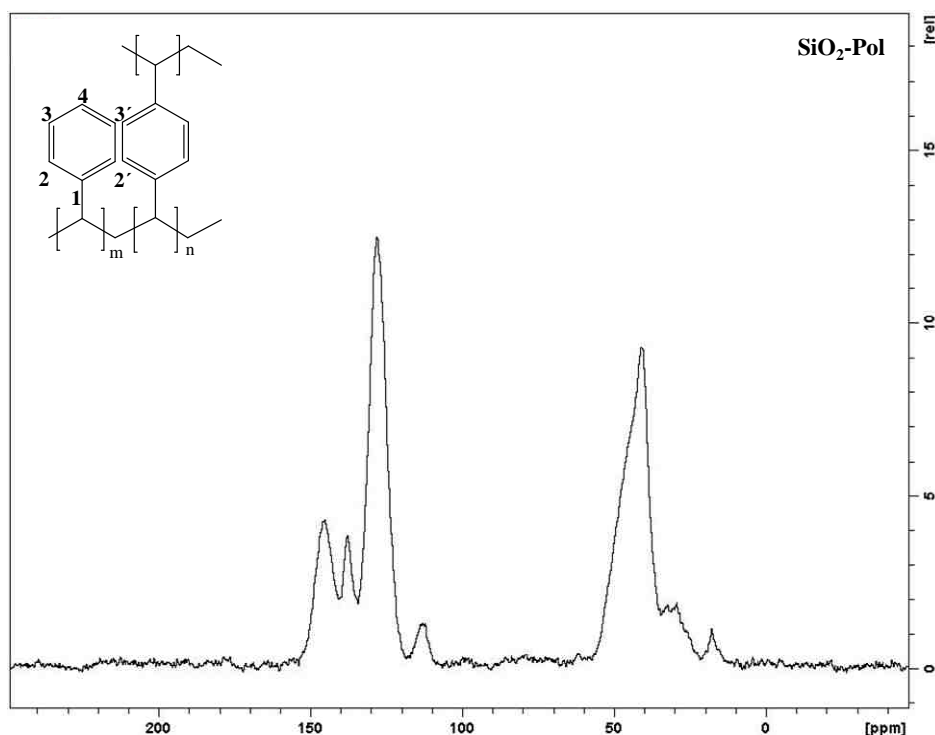


FIGURA 4.11 – Espectro de RMN ^{13}C CP/MAS das nanopartículas de sílica recobertas com a casca polimérica.

Durante a polimerização do estireno e do DVB, inicialmente são formadas macromoléculas lineares e ramificadas nas unidades repetidas do DVB. Em seguida, grupos vinílicos remanescentes podem reagir com radicais em crescimento formando reticulações e assim, a gelificação do sistema. Segundo PERIYASAMY et al. ¹¹⁴, esses grupos podem também sofrer ciclizações, que se reagirem em extensiva quantidade, ou se a reatividade das duplas ligações do DVB for baixa, resultará no retardo da obtenção do material reticulado e gelificado. Entretanto, como relatado por eles e outros autores ^{115,116}, essa reação de polimerização geralmente resulta em grupos vinílicos residuais do DVB, que independe da concentração dos monômeros e são evidenciados pelos deslocamentos químicos encontrados em 138 e 113 ppm. A elucidação do espectro mostra os carbonos metileno e metil mais móveis presentes em 30 e 17 ppm, respectivamente, que são referentes ao grupo etil do etilestireno, que é um componente presente no DVB comercial. Em seguida observa-se os carbonos do

cadeia polimérica principal em 41 ppm, que apesar de estar conjugado com o anel aromático apresentou-se mais blindado. Por fim, os carbonos na região desblindada são aqueles provenientes do fenil e do carbono do anel ligado diretamente ao grupo vinílico presentes em 128 e 146, respectivamente^{115,116}.

TABELA 4.2 – Deslocamentos químicos dos carbonos presentes na sílica recoberta com a casca polimérica.

Tipo de carbono	Deslocamento químico (ppm)
1	146
-CH=	138
2, 2', 3, 3',4	128
=CH ₂	113
CH/CH ₂ da cadeia principal	41
-*CH ₂ CH ₃	30
-CH ₂ *CH ₃	17

*Deslocamento químico do carbono correspondente na cadeia polimérica.

4.3 - Nanocompósitos

Os nanocompósitos formados com as diferentes nanopartículas de sílica e o elastômero puro foram caracterizados estruturalmente por espectroscopia de infravermelho, como observados na Fig. 4.12. O XNBR apresentou como principais modos vibracionais (Fig. 4.12a) os estiramentos simétrico e assimétrico de CH₂ em 2850 e 2925 cm⁻¹, a deformação no plano do mesmo grupo em 1452 cm⁻¹, o estiramento da acrilonitrila em 2238 cm⁻¹, a deformação do metileno em 834 cm⁻¹ e os referentes ao butadieno e ao ânion carboxilato, descritos com mais detalhes logo abaixo¹⁰³. Quando as nanopartículas de sílica (SiO₂, SiO₂-MPS ou SiO₂-Pol) foram inseridas na matriz de XNBR, os espectros de FTIR resultantes apresentaram as intensidades das bandas relativas ao polímero diferentes quando comparadas ao do mesmo puro, especialmente na região entre 800-1400 cm⁻¹ (Fig.4.12b, c e d). Nessa faixa do

espectro encontram-se duas vibrações assimétricas acopladas em 1192 e 1130 cm^{-1} do ânion carboxilato e os modos vibracionais associados ao butadieno, cujas bandas aparecem em 964 cm^{-1} (trans 1,4-butadieno), em 915 cm^{-1} (1,2-butadieno) e em 694 cm^{-1} (cis 1,4-butadieno) ^{13,103}. Estes resultados sugerem que as carboxilas e as duplas ligações do butadieno estão interagindo com as nanopartículas de sílica e com o SDS, cujos grupos sulfatos apresentam estiramentos assimétricos e simétricos na região de 1415-1380 cm^{-1} e 1200-1185 cm^{-1} , respectivamente, além da vibração de C-O-S na região de 1110-769 cm^{-1} ¹⁰³, presente claramente no espectro do XNBR preparado com surfactante. Para os materiais com 1% e 5% de SiO_2 , SiO_2 -MPS e SiO_2 -Pol, as bandas referentes ao ânion carboxilato deslocaram ligeiramente para maiores números de onda, indicando modificações nas condições energéticas das cadeias poliméricas na presença das nanopartículas, ou seja a interação das nanopartículas com a matriz polimérica provavelmente levou ao enrijecimento do sistema, e assim maior a energia necessária para ocorrer as vibrações.

Por outro lado, as intensidades das bandas do ânion carboxilato diminuíram para os nanocompósitos com 1% de nanopartículas na ausência de surfactante, modificando a vibração de rede provavelmente devido a uma maior interação entre esse grupo e as nanopartículas ¹.

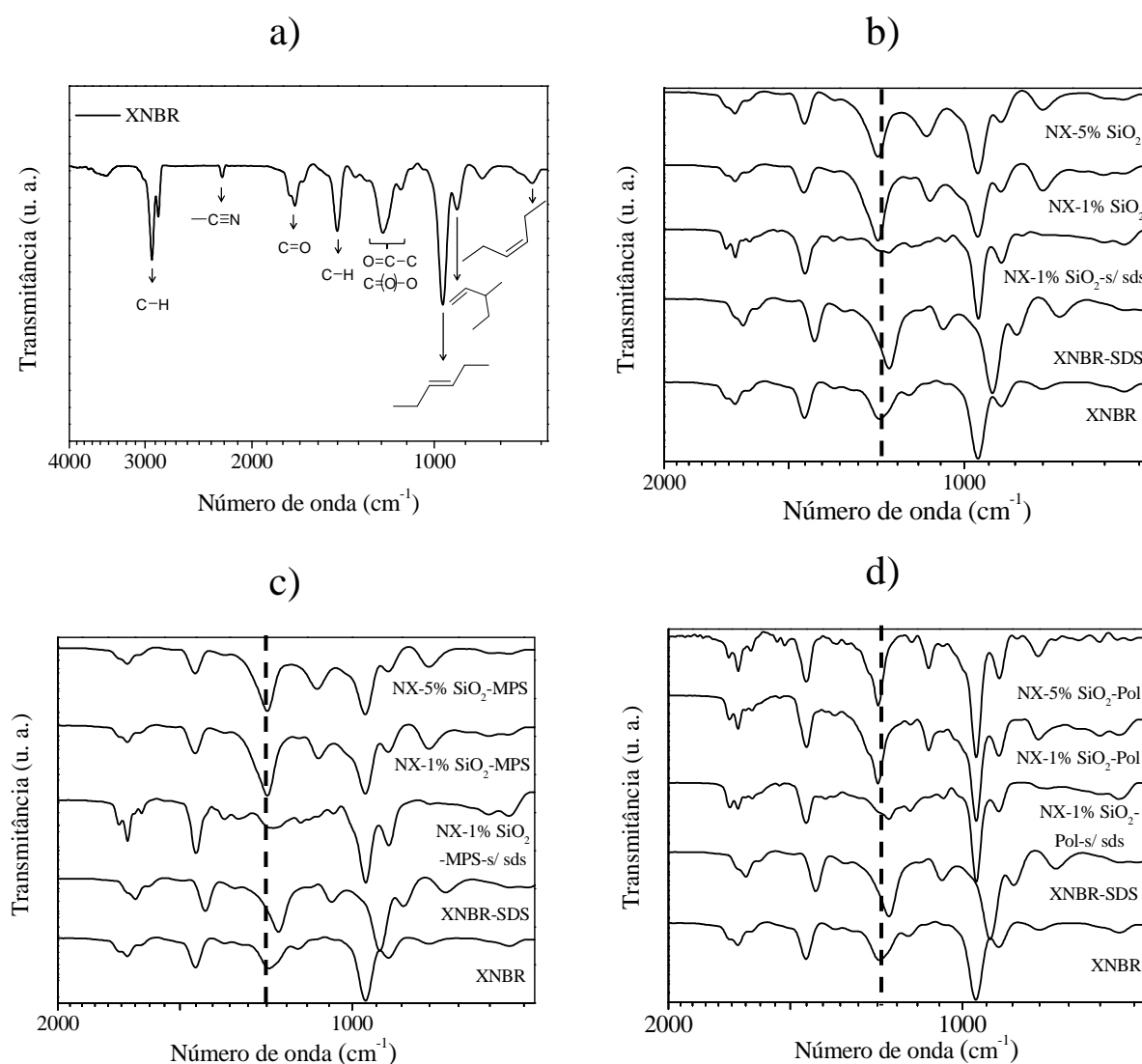


FIGURA 4.12 – Espectros de FTIR do látex de XNBR (a), dos nanocompósitos com SiO₂ (b), com SiO₂-MPS (c) e com SiO₂-Pol (d), em diferentes concentrações de nanopartículas e na ausência de surfactantes (s/sds).

COSTA et al.¹ prepararam nanocompósitos de XNBR com argila do tipo hidróxido de dupla camada (LDH), cuja composição apresenta a estrutura Mg-Al-OH, que serve como agente de cura e gera ligações reticuladas. Com isso, os espectros de FTIR dos materiais resultantes apresentaram uma redução da intensidade da banda de -COOH, devido a uma interação gerada possivelmente por reações iônicas entre o XNBR e o LDH. Esse resultado também foi obtido para a argila modificada com compostos orgânicos, tais como

os surfactantes aniônicos 1-decanosulfato de sódio (C-10) e 1-hexadecanosulfato de sódio (C-16). Eles notaram que a presença dos surfactantes ligados ao LDH também resultou em duas bandas em 1187 cm^{-1} e em 1049 cm^{-1} dos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos sulfatos, respectivamente. E ao compará-los com os espectros de FTIR dos surfactantes puros, notaram que inicialmente os alquils sulfatos apresentavam-se na forma de um dubleto (1179 e 1196 cm^{-1}) e após a modificação se apresentaram na forma de singleto, indicando que os grupos SO_3 adquiriram uma maior simetria quando ligado ao LDH. Ou seja, todas as ligações S–O se tornaram idênticas, levando a apenas um modo vibracional simétrico e outro assimétrico, comportamento similar ao encontrado nos nanocompósitos de sílica preparados na presença de surfactante. Eles sugeriram também que devido a deslocalização da nuvem dos elétrons π e a carga negativa ao redor das três ligações S–O, os estiramentos simétricos dos C-10 e C-16 na presença da LDH requereram menos energia do que na sua forma pura de sal de sódio, o que resultou no deslocamento das bandas para menores números de onda no espectro de FTIR. Da mesma forma, o polímero que continha apenas SDS em sua estrutura, também sofreu o mesmo deslocamento, indicando que os nanocompósitos apresentaram tanto interação XNBR e sílica, quanto XNBR e SDS.

Apesar do processo de funcionalização das nanopartículas de sílica ser relativamente fácil, sua inserção via rota coloidal no látex de XNBR apresentou dificuldades. Quando o meio alcoólico com as nanopartículas de SiO_2 modificadas ou não é inserido na mistura polimérica, há a desestabilização do sistema com a coagulação das cadeias do elastômero. Por outro lado, se as nanopartículas são inseridas na forma de pó, podem precipitar ao longo do processo de secagem dos filmes. Desta forma, para o favorecimento da dispersão da sílica modificada ou não e sua estabilização em meio aquoso, utilizou-se o surfactante SDS acima da sua concentração micelar crítica (cmc), resultando em nanocompósitos mais homogêneos.

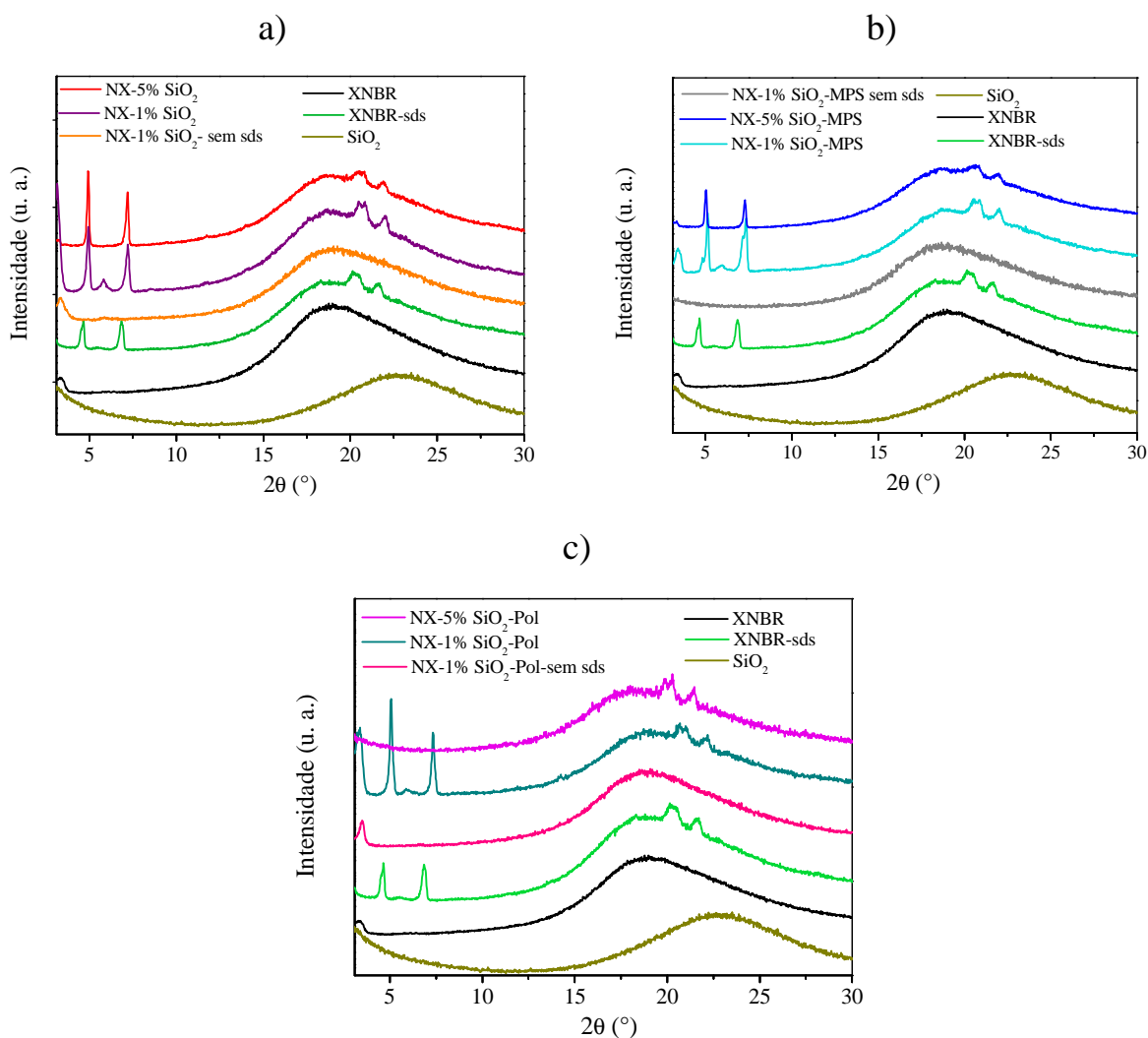


FIGURA 4.13 – Difratomogramas de raios X dos nanocompósitos com SiO₂ (a), com SiO₂-MPS (b) e com SiO₂-Pol (c), em diferentes concentrações de nanopartículas e na ausência de surfactantes (s/sds).

A estrutura microscópica dos nanocompósitos foi avaliada por difração de raios X, utilizada para avaliar ordenamento a longo alcance e caracterizar materiais cristalinos. Nesse estudo, tanto a sílica quanto a matriz polimérica de XNBR apresentam um halo amorfo em suas curvas (Fig. 4.13). Porém, os nanocompósitos mostraram alguns picos de difração entre $2\theta=3-10^\circ$ e $2\theta=20-25^\circ$ na presença de nanopartículas e surfactante, como observado nos difratogramas na Fig. 4.13. Estes resultados podem estar relacionados a arranjos intermoleculares e intramoleculares promovidos por grupos funcionais do

elastômero, especialmente o carboxilato, e pelo SDS, que pode ter induzido a organizações das cadeias poliméricas. Este e outros surfactantes similares são extensivamente aplicados em polimerizações por emulsão de látices^{117,118}, na síntese de partículas casca/carço¹¹⁹ e para melhorar a dispersão de nanomateriais, tais como nanotubos de carbono uni e multilamelares (SWNT e MWNT)^{57,79,120} e sílica em matrizes poliméricas. Eles promovem uma adsorção preferencial de seus grupos polares sulfatos na superfície da sílica por interação eletrostática, reduzindo a formação de aglomerados nos nanocompósitos³², porém não há relatos na literatura se as moléculas de SDS podem ficar arranjadas no material polimérico, principalmente após a secagem do solvente e a formação do nanocompósito em filme.

Dentre os nanocompósitos, o material com 5% de SiO₂-Pol mostrou ter uma melhor homogeneidade, uma vez que apenas dois picos alargados aparecem no difratograma. A casca polimérica pode ter reduzido o caráter hidrofílico e a formação de agregados no final de nanocompósitos, pela interação dos grupos fenil com a matriz de XNBR³². Já a presença do grupo silano não resultou em nenhuma modificação nos arranjos poliméricos observados quando o SDS estava presente. WU et al.¹²¹ prepararam nanocompósitos de SBR e sílica modificada superficialmente ou não pelo agente silano bis-(3-(trietoxisilil)-propil)-tetrasulfeto (TESPT) por meio de mistura mecânica e aquecimento a 150 °C. Nesse trabalho, a presença do agente silano promoveu uma interação efetiva entre a sílica e a borracha, que melhorou a dispersão e a estabilidade das nanopartículas na matriz polimérica. Contudo, observou-se em ambos nanocompósitos a formação de uma rede tridimensional de sílica ao longo da matriz de SBR.

Já para todos os materiais preparados sem surfactantes, apenas um único pico começa a aparecer na região de $2\theta = 3^\circ$, possivelmente relacionados a ordenamentos das cadeias poliméricas induzidas pelos grupos funcionais do XNBR.

A estrutura dos nanocompósitos foi também estudada por SAXS, que trouxe informações adicionais sobre a distância média dos possíveis domínios presentes nas amostras, o volume de correlação associado à distribuição espacial, a interface entre as fases orgânica/inorgânica e seu grau de ramificação ¹²². Esta técnica é adequada para os sistemas preparados, pois possibilita o estudo a estrutura de materiais híbridos que apresentam contraste nas densidades eletrônicas entre as regiões presentes, ou seja entre as nanopartículas inorgânicas e a matriz polimérica ¹²³.

A Fig. 4.14 mostra a intensidade de SAXS ($I(q)$) em função do vetor espalhamento (q) para os diferentes nanocompósitos e para o polímero puro. São observados dois picos na região de $q=0,2 \text{ \AA}^{-1}$ do espectro do XNBR, possivelmente devido a arranjos intermoleculares e intramoleculares das cadeias poliméricas gerados pela interação de grupos funcionais do elastômero. Eles estão presentes em todas as curvas de espalhamento para os outros materiais, porém com intensidades variáveis. Essa variação advém de modificações na densidade eletrônica da matriz polimérica referente a presença de novos nanodomínios formados e do aumento do volume de nanopartículas no sistema, uma vez que a curva de espalhamento depende especialmente das variáveis descritas na Equação 4 ^{124,125}.

$$I(q) = \frac{N}{V} \Delta\rho^2 V_p^2 P(q) S(q) \quad (4)$$

Esta é a fórmula da intensidade absoluta de espalhamento ($I(q)$) para um sistema constituído por multipartículas. Ela depende do número de partículas por unidade de volume de amostra (N/V), da diferença entre as densidades eletrônicas das partículas e do meio que estão contidas ($\Delta\rho$), do volume da partícula (V_p), do fator forma ($P(q)$), que caracteriza o espalhamento de partículas individuais, e por último o fator estrutura ($S(q)$), responsável por

descrever as interferências interpartículas devido ao padrão de espalhamento gerado por partículas próximas¹²⁵⁻¹²⁷.

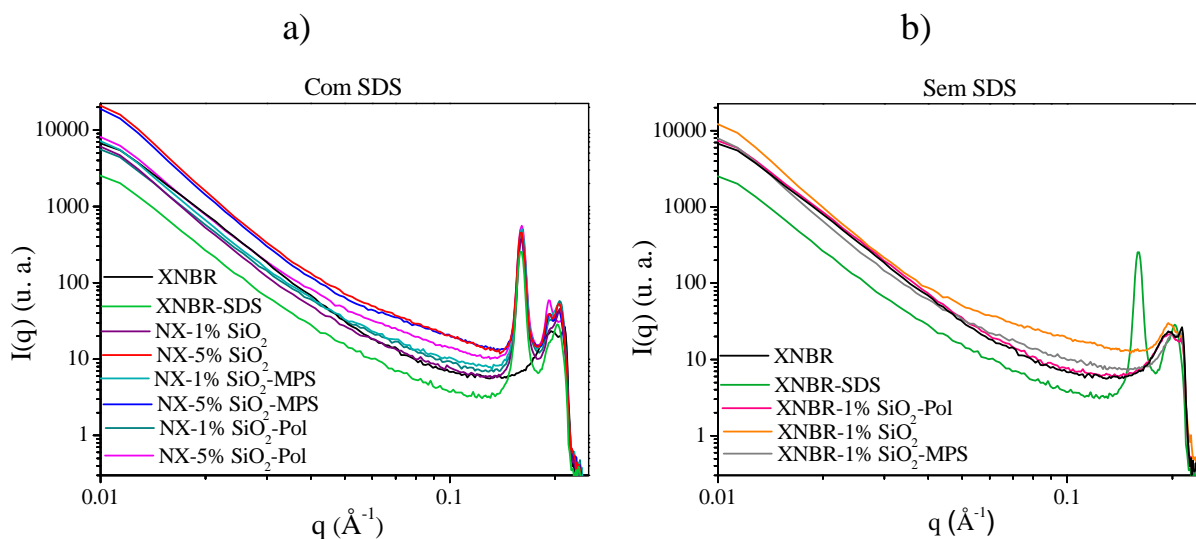


FIGURA 4.14 – Intensidade de SAXS, $I(q)$, em função do vetor espalhamento, q , para o XNBR puro e para os nanocompósitos preparados na presença (a) ou ausência (b) de surfactante.

A partir dos resultados obtidos, é possível estimar a distância média entre os nanodomínios incorporados em uma contínua matriz polimérica, pela aplicação da equação de Bragg (Equação 5) e mostrada na Tabela 4.3^{122,123,128}.

$$d = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (5)$$

Além disso, uma boa aproximação da dimensão média dos volumes de correlação associada à distribuição espacial desses nanodomínios (L_c) pode ser estimada pela equação de Scherrer para o SAXS (Equação 6), em que Δq é a largura a meia-altura dos picos envolvidos, e conferida na Tabela 4.3^{123,124}.

$$L_c = \frac{4\pi}{\Delta q} \quad (6)$$

TABELA 4.3 – Valores da distância média (d) entre os nanodomínios correlacionados e uma aproximação da dimensão média dos mesmos (L_c).

AMOSTRAS	$q = 0,162 \text{ \AA}^{-1}$		$q = 0,195 \text{ \AA}^{-1}$		$q = 0,21 \text{ \AA}^{-1}$	
	$d \text{ (\AA)}$	$L_c \text{ (\AA)}$	$d \text{ (\AA)}$	$L_c \text{ (\AA)}$	$d \text{ (\AA)}$	$L_c \text{ (\AA)}$
XNBR	38,5	215	31,9	457	29,5	1802
XNBR-SDS	38,8	477	32,9	923	30,8	942
NX-1% SiO ₂ (s/ sds)	40,3	179	31,2	515	29,6	1679
NX-1% SiO ₂ -MPS (s/sds)	38,5	184	31,4	561	29,6	1616
NX-1% SiO ₂ -Pol s/ sds)	38,8	213	32,1	452	29,6	1674
NX-1%SiO ₂	38,8	468	31,9	643	30,3	1305
NX-1% SiO ₂ -MPS	38,8	457	32,7	704	30,3	1120
NX-1% SiO ₂ -Pol	38,5	437	32,4	896	30,3	1140
NX-5% SiO ₂	39	403	32,7	1022	30,5	1097
NX-5% SiO ₂ -MPS	38,8	457	32,1	704	30,3	1120
NX-5% SiO ₂ -Pol	38,8	421	32,6	1104	30,2	908

Todos os valores d e L_c mostrados na Tabela 4.3 foram calculados a partir do ajuste das curvas de SAXS, indicando três bandas largas em $q=0,163$, $0,196$ e $0,207 \text{ \AA}^{-1}$. Para as duas primeiras intensidades a dimensão média da distribuição espacial dos nanodomínios aumentou para os nanocompósitos que continham SDS. Isto pode estar relacionado à formação de pequenos arranjos induzidos pelo surfactante e distribuídos ao longo da matriz polimérica, favorecendo as regiões que estão espacialmente correlacionados. Quando grandes segregações estão presentes, o baixo grau de dispersão pode resultar em um rede tridimensional de nanopartículas, restringindo a extensão de regiões onde sílica e nanodomínios de XNBR estão presentes¹²⁴. Além disso, a presença de nanopartículas de SiO₂ e de moléculas de surfactante pode ter formado coacervados de cadeias poliméricas, ilustrados na Fig. 4.15, levando a um novo arranjo de domínios de XNBR com tamanhos diferentes e por isso com valores de L_c menores em $q=0,21 \text{ \AA}^{-1}$ em comparação ao elastômero puro. MÉLÉ et al.

¹²⁹ utilizando a técnica de microscopia de força atômica (AFM), também observaram uma diminuição da dimensão dos aglomerados de sílica modificada ou não com bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfeto ao aumentar sua concentração nos nanocompósitos com SBR. Segundo o estudo, o crescimento progressivo da concentração dos reforços diminuiu a distância inter-partícula na matriz polimérica e aumentou a probabilidade de colisões entre os agregados de sílica no processo de mistura para a formação dos nanocompósitos, levando a quebra dos aglomerados maiores.

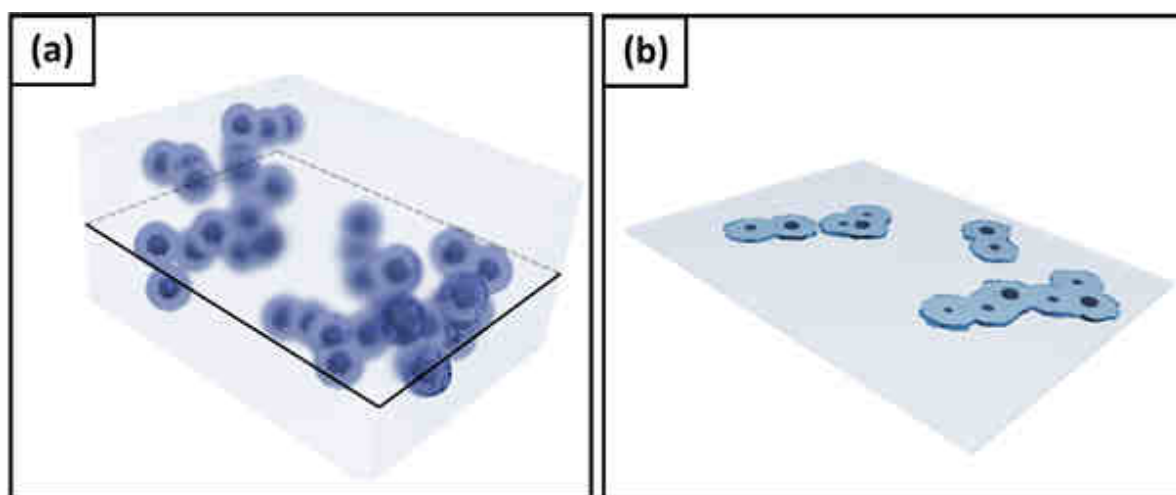


FIGURA 4.15 – (a) Ilustração de uma rede tridimensional de nanopartículas de sílica (a) e (b) sua secção longitudinal (b).

Já a intensidade de espalhamento em $q=0,160 \text{ \AA}^{-1}$ foi encontrada apenas para os materiais sintetizados na presença do surfactante em sua rota coloidal, como mostrada na Fig. 4.14a. Este pico provavelmente está relacionado ao fator forma intramicelar, resultante da densidade eletrônica da região polar do SDS (sulfatos) formado no XNBR ¹³⁰. ROMANI et al. ¹³⁰ estudaram o dodecil sulfato de sódio pela técnica de SAXS em diferentes condições de pH, interação com drogas, solventes e em diferentes formatos, tais como esferóide prolato, cilíndrico e esférico ¹³⁰⁻¹³⁴. Eles acreditam que os monômeros de SDS podem se remontar em agregados na forma cilíndrica para

acomodar as cabeças polares em sistemas poliméricos envolvendo o poli(etilenoglicol) e a poli(N-vinil-2-pirrolidona), mediando a interação desse sistema ternário de surfactante e de polímeros solúveis em água.

Similarmente, as suspensões de surfactante em água e do nanocompósito, previamente à secagem, apresentaram curvas de SAXS semelhantes aos encontrados nesse estudo (Fig. 4.16). Nele é proposto que a solução aquosa de surfactante inicialmente apresenta uma estrutura micelar de elipsóide prolato, que resulta em uma banda em $q=0,05 \text{ \AA}^{-1}$, relacionada a uma função interferência devido a interação entre agregados de micelas, e outra próxima a $q = 0,17 \text{ \AA}^{-1}$, resultante do fator forma intramicelar^{130,131,134}. Para este modelo, assumiu-se que a micela é formada por duas camadas com densidades eletrônicas diferentes, sendo um caroço parafínico e uma casca formada por grupos sulfatos polares e moléculas de água¹³⁰. Quando em contato com um polímero com grupos polares, pode se converter a uma estrutura cilíndrica, deslocando levemente as bandas como mostrado nas curvas de SAXS na Fig. 4.16. Essa mudança conformacional pode ocorrer devido a interações intermoleculares, que podem levar à contração das cadeias carbônicas do SDS e a interação dos sulfatos com os grupos polares do XNBR¹³⁰. Dessa forma, essas estruturas micelares provavelmente mantiveram-se arranjadas nos filmes de nanocompósitos, originando o pico de espalhamento em $0,160 \text{ \AA}^{-1}$.

Outro detalhe importante que deve se atentar na Fig. 4.16 é que o elastômero ao ser seco na forma de filme, há a formação de domínios poliméricos na região de $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ inicialmente ausente no látex, gerados provavelmente pelos arranjos espaciais de grupos carboxilados, que formam ligações de hidrogênio intra e intermoleculares.

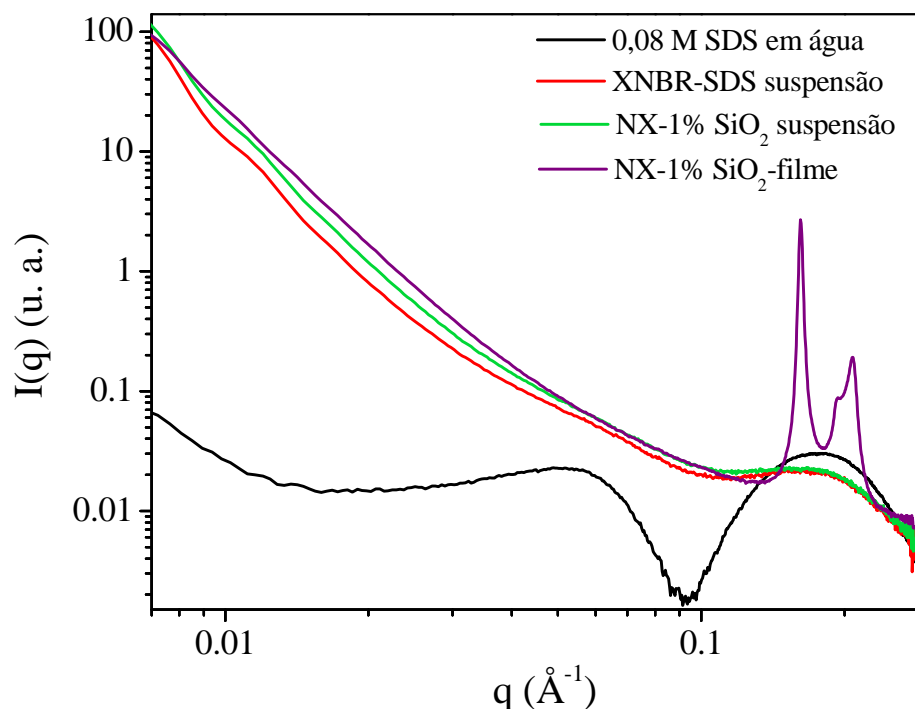


FIGURA 4.16 – Intensidade de SAXS, $I(q)$, em função do vetor espalhamento, q , para as suspensões aquosas do surfactante, do nanocompósito com 1% de SiO₂, do XNBR na presença de SDS, e do nanocompósito na forma de filme.

$$I(q) \propto q^{-D} \quad (7)$$

Mais informações a respeito do estado de agregação podem ser obtidas pela equação generalizada de Porod (Equação 7), descrita para a região intermediária de q ($0.01-0.1 \text{\AA}^{-1}$) e obtida através das curvas ln-ln do SAXS¹³⁵⁻¹³⁷. Nessa equação, D é o expoente da função potência e é obtido pela regressão linear das curvas dos nanocompósitos com nanopartículas de sílica com e sem modificações e do polímero puro. D está relacionado com a dimensão fractal que quantifica como a massa de um objeto aumenta com o seu comprimento e reflete uma média ao longo da função potência da distribuição de tamanhos dos clusters^{122,124,135-137}. SCHAEFER E KEEFER^{135,136} distinguiram a morfologia de derivados cerâmicos que continham sílica e descreveram $1 < D < 3$ para precursores poliméricos, $3 < D < 4$ para colóides irregulares, $D = 4$ para colóides

regulares e $D > 4$ para partículas coloidais revestidas com surfactantes. O expoente D encontrado para os nanocompósitos apresentou valor entre 2 e 3 como mostrado na Fig. 4.17, o que indica uma estrutura polimérica massa fractal com um rede tridimensional fracamente ramificada¹³⁵⁻¹³⁷. De uma forma geral, quanto maior é a dimensão fractal, mais conectada é essa estrutura⁵⁷. Nesse sentido, os menores valores encontrados para os nanocompósitos quando comparados ao XNBR puro, indica que a presença de nanopartículas de SiO_2 e surfactante, especialmente a recoberta com a casca polimérica, reduziram a densidade das cadeias poliméricas interligadas nos materiais finais. Já na ausência de SDS, a presença da SiO_2 -Pol não modificou o estado fractal do elastômero.

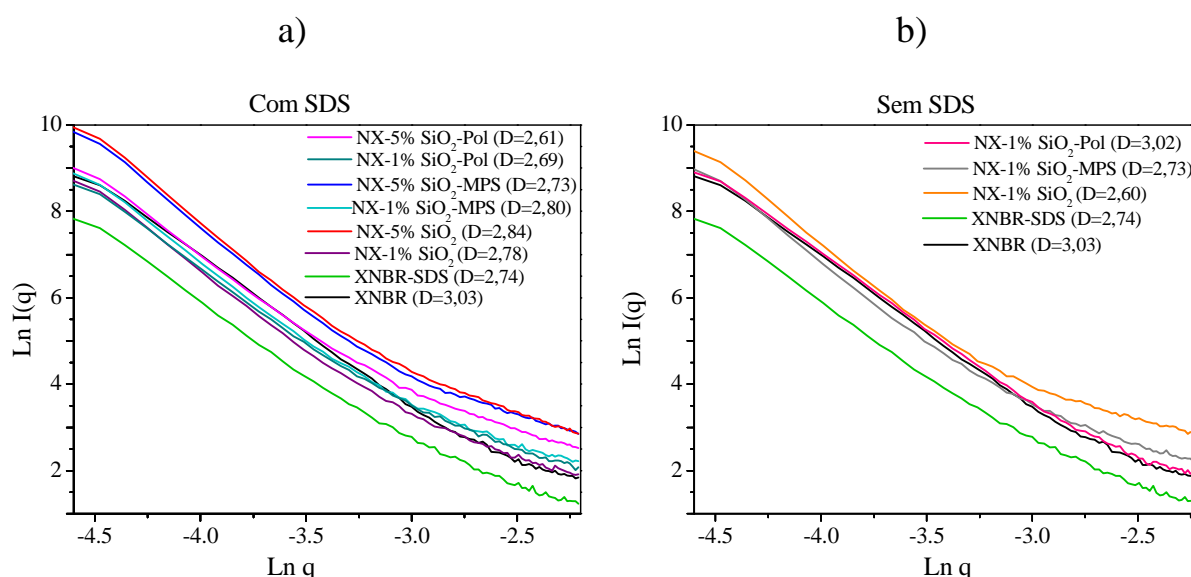


FIGURA 4.17 – Espalhamento de SAXS na região de Porod para os nanocompósitos na presença e ausência de SDS.

A temperatura de transição vítrea (T_g) dos nanocompósitos de XNBR foi determinada por meio de análises de DSC. Observa-se na Fig. 4.18 e na Tabela 4.4 que os valores encontrados variaram conforme a nanopartícula utilizada, modificada ou não, e sua concentração. Para a maioria dos nanocompósitos os valores de T_g foram iguais ou menores em relação ao polímero puro. Nesse caso, foi obtido uma maior mobilidade das cadeias

poliméricas em baixa temperatura, relacionado a um possível aumento do espaçamento e do volume livre pela presença das nanopartículas, que restringiram a extensão das regiões em que nanodomínios de sílica, surfactante e XNBR estão espacialmente correlacionados. MÉLÉ et al.⁴⁹ também observaram uma diminuição na Tg com o aumento no teor de sílica, atribuída ao aumento da mobilidade molecular das cadeias poliméricas vizinhas às nanopartículas. Este estudo também evidenciou por experimentos de SAXS e AFM, que quanto maior o teor de sílica maior é a sua rede de percolação tridimensional formada na matriz polimérica e, conseqüentemente, maior a mobilidade era gerada.

Já os nanocompósitos com 1% de SiO₂ e 5% de SiO₂-MPS apresentaram temperatura de transição vítrea ligeiramente maior que do polímero puro, isto é, a presença das nanopartículas pode ter diminuído a mobilidade das cadeias poliméricas, provavelmente devido a uma melhor interação entre as fases orgânicas/inorgânicas. LIU E ZHAO⁶¹ também observaram o aumento em cerca de 2 °C na Tg do SBR com a inserção de nanosílica 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 gerada pela forte interação interfacial das nanopartículas de sílica com a matriz polimérica.

Adicionalmente, mudanças na capacidade térmica na Tg (ΔC_p) podem ser relacionados a relaxação das regiões amorfo rígidas na matriz de XNBR. Como observado na Fig. 4.18, a presença das nanopartículas não causou uma mudança muito significativa em ΔC_p . Esse comportamento indica que a interação entre a sílica e o XNBR não foi suficientemente intensa para promover uma região interfacial rígida, característico do estado coacervado, também observado por SAXS.

TABELA 4.4 – Temperaturas de transição vítrea (T_g) para o polímero puro e os nanocompósitos.

Material	T_g (°C)
XNBR	-19,8
XNBR-SDS	-22,7
NX-1% SiO ₂ (s/ sds)	-20,2
NX-1% SiO ₂ -MPS (s/sds)	-19,6
NX-1% SiO ₂ -Pol s/ sds)	-20,2
NX-1% SiO ₂	-18,9
NX-1% SiO ₂ -MPS	-22,9
NX-1% SiO ₂ -Pol	-19,8
NX-5% SiO ₂	-22,9
NX-5% SiO ₂ -MPS	-18,8
NX-5% SiO ₂ -Pol	-19,6

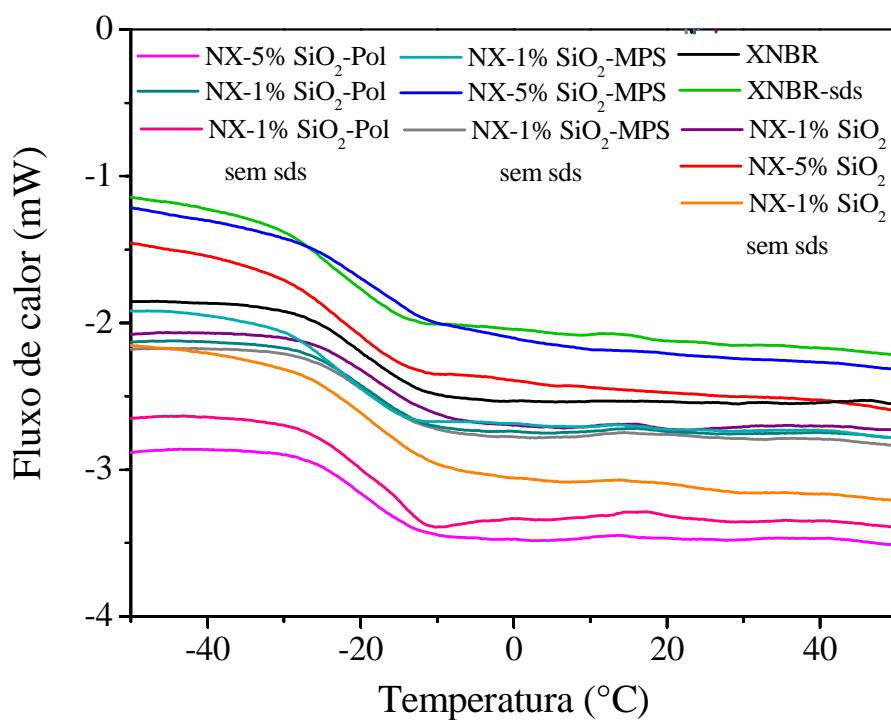


FIGURA 4.18 – Curvas de DSC do polímero puro e dos nanocompósitos.

A estabilidade térmica dos nanocompósitos de XNBR contendo diferentes nanopartículas de sílica foi estudada por meio da análise termogravimétrica (TGA). Pode-se observar pela primeira derivada dos termogramas (DTG) nas Fig 4.19b e 4.19d que a temperatura de degradação dos nanocompósitos de XNBR com 1% e 5% de nanopartículas aumentou de 420°C para o polímero puro, para 427 e 426°C, respectivamente. Esta variação foi encontrada para todos nanocompósitos de sílica com diferentes modificações superficiais, indicando que é a componente inorgânica a responsável pelo aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos poliméricos. Dessa forma, nota-se que o MPS e a casca polimérica presentes na superfície da sílica não resultaram em diferentes curvas de degradação térmica. No entanto, nota-se uma mudança ainda mais significativa das curvas de TGA nas Fig. 4.19a e 4.19c na região de perda mássica entre 40-25%. Nessa faixa a presença da sílica levou a um aumento de até 26°C na temperatura de degradação do polímero puro, possivelmente devido a uma interação entre suas cadeias poliméricas e as nanopartícula de sílica, e posterior modificação do mecanismo de reação durante o processo de oxidação.

A borracha nitrílica carboxilada inicia sua perda de massa em 400°C e sofre uma queda acentuada e rápida até completar-se em 530°C. Para os nanocompósitos, os perfis de decomposição mássica foram similares ao do XNBR, com o adicional dos resíduos devido a presença de sílica. A porcentagem residual dependeu das concentrações adicionadas de nanopartículas (1 e 5%), e possíveis variações dos valores esperados podem ocorrer devido a uma distribuição desigual da esferas de SiO₂ ao longo da matriz polimérica. Além disso, possíveis oscilações do equipamento pode ter mascarado a porcentagem de massa real dos resíduos inorgânicos presentes.

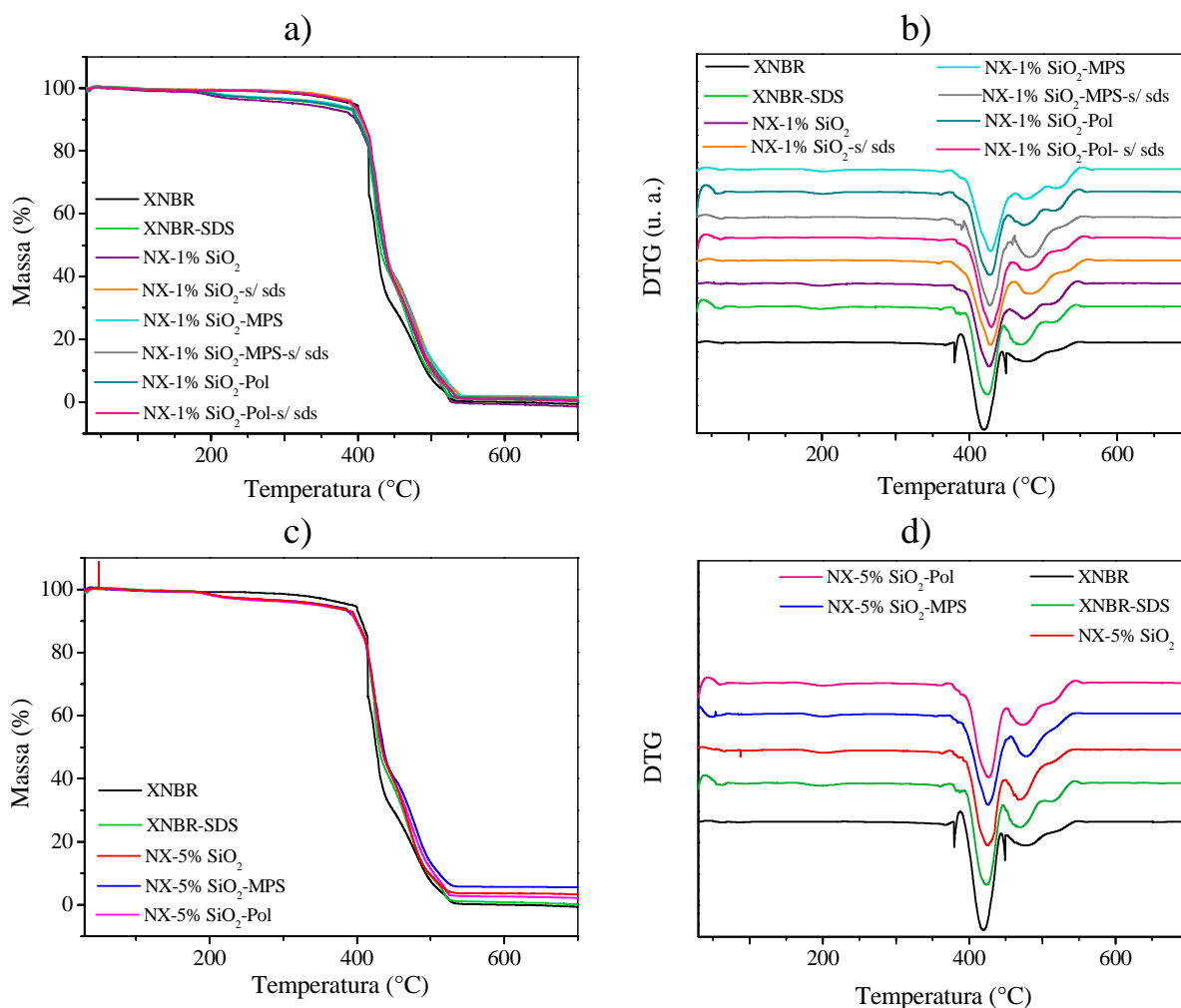


FIGURA 4.19 – Termogramas e suas primeiras derivadas (DTG) do XNBR e dos nanocompósitos com 1% (a, b) e 5% de nanopartículas (c, d).

Geralmente a incorporação de nanopartículas inorgânicas leva a um ganho de estabilidade térmica, pois a sílica age como um isolante térmico e como barreira ao transporte de produtos voláteis durante a decomposição^{32,35}. Porém, quando não há mudança no mecanismo de reação o acréscimo da estabilidade é equivalente à concentração da nanopartícula adicionada, como já relatado em trabalhos com poli(metil metacrilato) e sílica^{6,32,138}. Por outro lado, LIU et al.¹³⁹ preparam nanocompósitos via polimerização “*in situ*” da poliimida na presença de nanopartículas de SiO₂ e observaram diferentes comportamentos dos materiais pela análise de TGA. Eles notaram que quando a sílica estava presente nos nanocompósitos em concentrações de até 9%, as cadeias

poliméricas interagem com as redes de silanóis e siloxanos, levando ao ganho na estabilidade térmica. Porém, acima dessa concentração, diminuía-se o número de reticulações entre as cadeias da matriz da resina e a degradação térmica ocorria em temperaturas menores quando comparada a poliimida pura.

Os nanocompósitos foram também caracterizados por meio de medidas dinâmico-mecânicas (DMA), cujos resultados são expressos por três parâmetros principais: as respostas elástica e plástica à deformação, denominadas como módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E''), respectivamente, e o valor de $\tan \delta$ (a relação entre E''/E'), que é uma medida do comportamento de amortecimento, responsável por determinar a ocorrência de transições de mobilidade molecular, tais como a temperatura de transição vítrea.

Os resultados de DMA mostram uma queda acentuada do módulo de armazenamento (E') na Fig. 4.20 na região entre -40 a -20 °C para o XNBR e para os nanocompósitos. Nessa faixa ocorre a T_g , considerada uma relaxação primária ou α para polímeros amorfos, resultante dos movimentos moleculares a longas distâncias, que envolvem os segmentos da cadeia polimérica principal¹⁴⁰. Entre outras palavras, à medida que a temperatura aumenta diminui drasticamente o módulo, pois o polímero está indo do estado vítreo mais rígido para o estado borrachoso, mostrando-se como valor máximo nas curvas do módulo de perda. Pode-se notar que para todos os nanocompósitos as intensidades de E' , E'' e $\tan \delta$ diminuíram em comparação ao XNBR puro, possivelmente devido a formação de domínios de sílica e de polímero, como já mostrados pelas análises de SAXS e DRX. Além disso, pode estar ocorrendo uma diminuição nas ligações de hidrogênio intermoleculares promovidas pelos próprios íons carboxilatos. São estas ligações as responsáveis pelas melhores propriedades mecânicas do XNBR, e que para os nanocompósitos provavelmente são diminuídas devido a presença das nanopartículas de sílica entre as cadeias poliméricas, impedindo a formação da mesma quantidade de ligações intermoleculares da cadeia polimérica de XNBR^{46,104}.

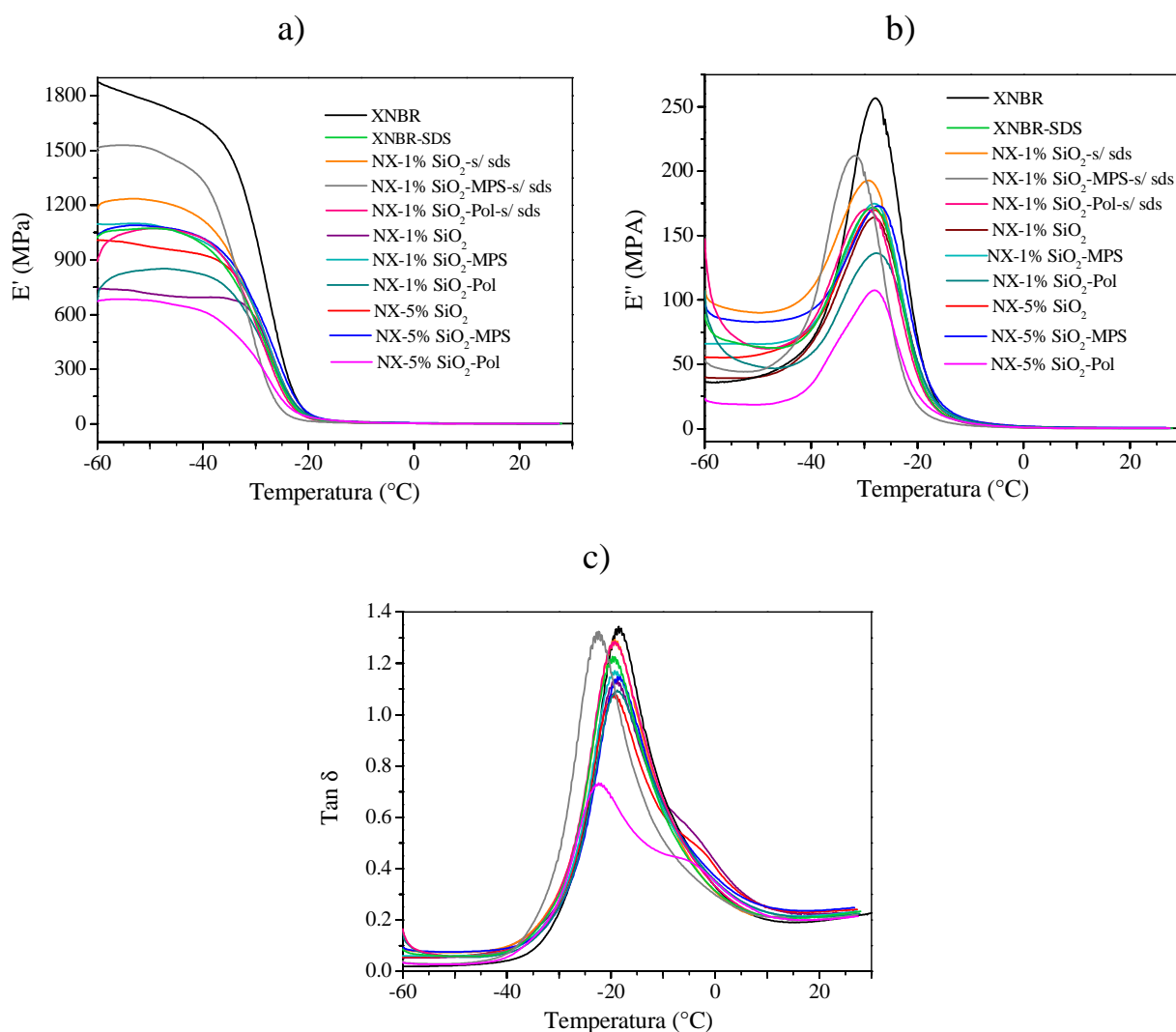


FIGURA 4.20 – Análises de DMA (E' , E'' e $\tan \delta$) do XNBR e dos nanocompósitos com as nanopartículas de sílica.

As curvas de módulo de perda estão relacionadas a dissipação de energia na porção viscosa e observa-se um aumento da largura a meia altura (FWHM) da transição α em todos os nanocompósitos, como mostrado na Tabela 4.5. Esse alargamento do pico está relacionado ao aumento do processo de relaxação dos segmentos de cadeia, que passa a ocorrer em uma faixa mais ampla de temperatura e que pode ser provocado pela presença de heterogeneidades nos nanocompósitos^{141,142}. Além disso, estudos teóricos têm mostrado que uma diminuição da intensidade do pico de E'' acompanhado da

sua ampliação é característico de sistemas altamente interligados e reticulados^{142,143}. Tem sido relatado também^{142,144} que compósitos com pobres interfaces entre seus componentes apresentam picos mais intensos em seus módulos de perda, enquanto que os com boa adesão interfacial resultam em intensidades menores, ou seja, com reduzida energia dissipada. Dessa forma, pelos resultados obtidos ocorreu a interação entre a sílica e a matriz polimérica e a formação de aglomerados, como mostrado também nas análises de TGA pela possível mudança no mecanismo de degradação e aumento da estabilidade térmica, pelo DSC que mostrou a formação de coacervados e pelo FTIR que indicou uma possível interação dos grupos carboxilados do XNBR e das nas nanopartículas de sílica.

Comparando-se os resultados das medidas de DSC com as de DMA, pode-se observar que na primeira, os nanocompósitos não apresentaram uma variação linear da sua Tg. Enquanto que nas análises dinâmico-mecânicas, cuja sensibilidade a modificações na mobilidade das cadeias poliméricas é maior, observa-se que os nanocompósitos apresentaram temperaturas de transição similares ao do polímero puro (Tabela 4.5) e dentro do erro relacionado ao limite de detecção do equipamento.

A habilidade dos polímeros para absorver a energia mecânica e a dissipá-la como calor é chamada de propriedade de amortecimento ou “*damping*”. Devido à natureza viscoelástica, os polímeros possuem propriedades de amortecimento, especialmente na região de transição do estado vítreo para o estado viscoso, ou seja, perto da temperatura de transição vítrea, em que a frequência dos movimentos coordenados dos segmentos das cadeias poliméricas é a mesma que a taxa (frequência) da ação mecânica. Portanto, próximo a Tg, os polímeros têm valores máximos da tangente e do módulo de perda mecânica, $\tan \delta$ e E'' respectivamente, sendo uma medida da energia dissipada¹⁴⁵. Sabe-se também, que as propriedades viscoelásticas dos polímeros dependem da sua estrutura química e intermolecular, por isso é necessário levar

em consideração que certas classes de polímeros têm elevadas perdas mecânicas na região de transição vítrea. SPERLING et al.^{146,147} aplicando 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, sendo que estes 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 LA é determinada pela contribuição total dos diferentes grupos presentes para o processo de relaxação e, assim, depende da estrutura molecular do polímero^{140,147}. O seu valor é então dado pela Equação 8.

$$LA = \int_{T_G}^{T_R} E'' dT = \frac{(E'_G - E'_R)R \cdot Tg^2(\pi/2)}{(E_a)_{AV}} \quad (8)$$

Em que E'_G e E'_R são os módulos de armazenamento antes e depois da temperatura de transição vítrea (Tg); T_G e T_R são as temperaturas das porções vítrea e borrachosa, respectivamente; $(E_a)_{AV}$ é a energia de ativação do processo de relaxação polimérico e R é a constante universal dos gases. Conhecendo a estrutura do polímero, pode-se calcular a área de perda total também pela Equação 9^{140,146,147}.

$$LA = \sum_{i=1}^n \frac{(LA)_i M_i}{M} = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{M} \quad (9)$$

Em que 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 a 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, esta equação 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) ^{140,146-148}. A capacidade de amortecimento dos nanocompósitos de XNBR com diferentes teores e tipos de sílica foi avaliada a partir das áreas sob as curvas do módulo de perda e da $\tan \delta$ versus a temperatura, mostradas na Tabela 4.6.

Como pode ser observado na tabela 4.6, ocorreu uma diminuição na área sob a curva do módulo de perda e da $\tan \delta$ em função da temperatura, mostrando que a presença da nanopartículas de sílica apesar de interagir com a matriz polimérica levou a formação de uma estrutura interligada que não contribuiu para a dissipação da energia mecânica por calor e que teve sua mobilidade molecular limitada pela SiO_2 , resultando na diminuição da intensidade do pico de $\tan \delta$ ¹⁴⁹. KIM et al. ⁶⁹ prepararam pelo método de intercalação por fusão, nanocompósitos da borracha nitrílica (NBR) com a argila montmorillonita modificada por diferentes agentes orgânicos. De maneira similar, eles notaram uma diminuição da TA com o aumento do teor da argila, atribuída a restrição dos movimentos segmentares na interface inorgânica/orgânica na vizinhança da montmorillonita que se encontrava intercalada, o que levou a redução do “*damping*”, ou seja, da energia dissipada durante o experimento.

TABELA 4.5 – Propriedades dinâmico –mecânicas calculadas para o XNBR e para os nanocompósitos.

AMOSTRAS	Tg (°C)	LA (MPA °C)	TA (MPA °C)	Ea _{AV} (KJ Mol ⁻¹)	FWHM (°C)
XNBR	-27,7	4377	27,5	285,5	11,9
XNBR-SDS	-26,5	3263	25,7	237,6	13,2
NX-1%SiO ₂ (s/ sds)	-27,9	4002	25,9	217,2	13,2
NX-1%SiO ₂ - MPS (s/ sds)	-31,7	3389	28,8	303,0	11,8
NX-1%SiO ₂ - Pol (s/ sds)	-26,7	3260	26,4	239,2	13,3
NX-1%SiO ₂	-26,9	3173	28,6	167,3	13,5
NX-5%SiO ₂	-27,3	3633	26,4	218,1	13,1
NX-1%SiO ₂ - MPS	-27,1	3367	26,0	230,9	12,7
NX-5%SiO ₂ - MPS	-26,1	3658	26,0	213,8	12,9
NX-1%SiO ₂ - Pol	-28,5	2651	25,9	242,9	13,6
NX-5%SiO ₂ - Pol	-28,0	1807	21,9	258,4	12,6

Na Tabela 4.5, observa-se que a energia de ativação para o processo de relaxação polimérica também foi menor para todos os nanocompósitos, o que está de acordo com os menores módulos de armazenamento obtidos. Isso porque, a Ea_{AV} na transição α é uma aproximação da energia requerida para promover o movimento inicial de alguns segmentos moleculares do esqueleto polimérico¹⁴⁴, que foi facilitado pela presença das nanopartículas de sílica que formou um sistema fracamente ligado de coacervados, o que provavelmente requer menos energia do que ligações poliméricas reticuladas. ORNAGUI et al.¹⁴⁴ estudaram as propriedades

dinâmico-mecânicas de nanocompósitos preparados com uma resina comercial de poliéster insaturado e com fibras de vidro e de sisal em concentrações e dimensões variadas. Nesse estudo, os nanocompósitos preparados também apresentaram menores energias de ativação do que a resina pura, já que esta é um sistema polimérico altamente reticulado e regular. Entretanto, entre eles, a Ea_{AV} aumentou proporcionalmente à concentração de fibras, fato também observado ao adicionar 5% de sílica na matriz de XNBR, devido a uma maior quantidade de interações entre os componentes inorgânicos e orgânicos.

5 – CONCLUSÕES

Nesse estudo foram obtidos nanocompósitos de XNBR com nanopartículas de sílica puras e modificadas com MPS e também pela posterior formação da capa polimérica do copolímero de estireno-divilbenzeno, como observado nas medidas de FTIR, TGA e RMN. A espessura da casca formada mostrou-se dependente do tempo de polimerização e da concentração dos monômeros utilizados. Além disso, para ter controle e reprodutibilidade da formação das partículas casca/caroço, é importante que os monômeros sejam purificados e o iniciador recristalizado para a melhor eficiência dos mesmos. Quando as nanopartículas de sílica foram inseridas na matriz polimérica para a formação dos nanocompósitos, elas ficaram distribuídas ao longo do filme, porém levaram a formação de uma polidispersão de nanodomínios poliméricos, principalmente quando são dispersas previamente em uma solução aquosa contendo o surfactante SDS, que pode ter levado à orientação das cadeias poliméricas e formação de agregados, como vistos no DRX e SAXS.

As nanopartículas com diferentes modificações resultaram em desempenhos semelhantes dos seus nanocompósitos, indicando que todas devem ter tido uma boa interação com as cadeias poliméricas e as novas propriedades adquiridas pelos materiais advêm principalmente da adição do componente inorgânico.

O surfactante apesar de ser muito aplicado na síntese de nanocompósitos e na dispersão de nanopartículas, pode ter influência no desempenho dos materiais, uma vez que suas moléculas mantiveram-se organizadas no filme polimérico como observado nas curvas de SAXS, e que levou inclusive a menores intensidades de $\tan \delta$ e dos módulos de perda e de armazenamento nos ensaios dinâmico-mecânicos em comparação ao XNBR puro.

Os domínios formados nos nanocompósitos resultaram em uma estrutura polimérica massa fractal, com uma rede tridimensional aberta de sílica e cadeias poliméricas interligadas. Além disso, esses comportamentos observados são característicos de sistemas coacervados, ou seja, com pouca variação de ΔC_p . Porém, apesar de serem considerados fracamente ligados, ocorreram interações eficientes entre as nanopartículas de sílica e o XNBR, que resultaram em mudanças significativas na estabilidade térmica dos nanocompósitos, com um acréscimo de até 26 °C na região entre 400-500 °C e nas suas propriedades dinâmico-mecânicas. Dentre elas destacam-se os menores módulos de armazenamento e de perda, $\tan \delta$, energia de ativação do processo de relaxação e maior FWHM, comportamentos observados em nanocompósitos que apresentam boa adesão interfacial entre seus componentes.

Por fim, pode-se concluir que as propriedades físico-químicas dos nanocompósitos foram bem diferentes às encontradas para o elastômero. E estas modificações foram principalmente devido à presença das nanopartículas inorgânicas, da sua distribuição ao longo da matriz polimérica e da interação interfacial entre os componentes. Concluiu-se também que a presença do surfactante SDS pode gerar defeitos por se manter ordenado no filme polimérico. Além disso, a modificação superficial das nanopartículas de sílica não levou a mudanças significativas no desempenho dos nanocompósitos, ou seja, todas apresentaram propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas semelhantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COSTA, F. R.; PRADHAN, S.; WAGENKNECHT, U.; BHOWMICK, A. K. & HEINRICH, G. "XNBR/LDH nanocomposites: effect of vulcanization and organic modifier on nanofiller dispersion and strain-induced crystallization". *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **48** (22): 2302, 2010.
2. PERCY, M. J.; AMALVY, J. I.; RANDALL, D. P.; ARMES, S. P.; GREAVES, S. J. & WATTS, J. F. "Synthesis of vinyl polymer–silica colloidal nanocomposites prepared using commercial alcoholic silica sols". *Langmuir*, **20** (6): 2184, 2004.
3. GILMAN, J. W.; JACKSON C. L.; MORGAN, A. B. & HARRIS, R. J. "Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites". *Chem. Mater.*, **12** : 1866, 2000.
4. ZHU, J.; MORGAN, A. B.; LAMELAS, F. J. & WILKIE, C. A. "Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites". *Chem. Mater.*, **13**: 3374, 2001.
5. MANIAS, E.; TOUNY, A.; WU, L.; STRAWHECKER, K.; LU, B. & CHUNG, T. C. "Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties". *Chem. Mater.*, **13**: 3516, 2001.
6. KASHIWAGI, T.; MORGAN, A. B.; ANTONUCCI, J. M.; VANLANDINGHAM, M. R.; HARRIS, R. H.; AWAD, W. H. & SHIELDS, J. R. "Thermal and flammability properties of a silica–poly(methylmethacrylate) nanocomposite". *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**: 2072, 2003.
7. 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 TiO₂ nanocomposites". *Polym. Test.*, **28** (5): 490, 2009.
8. OBERDISSE, J. "Aggregation of colloidal nanoparticles in polymer matrices". *Soft Matter*, **2** (1): 29, 2006.
9. 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.*, **47** (11): 1956, 2007.
10. ROY, R. A. & ROY, R. "Diphasic xerogels: I. Ceramic-metal composites". *Mater. Res. Bull.*, **19** (2): 169, 1984.
11. KOMARNENI, S. "Nanocomposites". *J. Mater. Chem.*, **2** (12): 1219, 1992.
12. SCHUBERT, U.; HÜSING, N. & LORENZ, A. "Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides". *Chem. Mater.*, **7**: 2010, 1995.

13. ARANTES, T. M.; SALA, R. L.; LEITE, E. R.; LONGO, E. & CAMARGO, E. R. "Comparison of the nanoparticles performance in the photocatalytic degradation of a styrene–butadiene rubber nanocomposite". *J. Appl. Polym. Sci.*, **128** (4): 2368, 2013.
14. GAO, J.; LI, J.; ZHAO, S.; BENICEWICZ, B. C.; HILLBORG, H. & SCHADLER, L. S. "Effect of graft density and molecular weight on mechanical properties of rubbery block copolymer grafted SiO₂ nanoparticle toughened epoxy". *Polymer*, **54** (15): 3961, 2013.
15. BOKOBZA, L. "Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: a review". *Polymer*, **48** (17): 4907, 2007.
16. BOKOBZA, L. "Mechanical, electrical and spectroscopic investigations of carbon nanotube-reinforced elastomers". *Vib. Spectrosc.*, **51** (1): 52, 2009.
17. BEECROFT, L. L. & OBER, C. K. "Nanocomposite materials for optical applications". *Chem. Mater.*, **9** (6): 1302, 1997.
18. CASERI, W. "Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors: historical background and optical properties". *Macromol. Rapid Commun.*, **21** (11): 705, 2000.
19. GANGOPADHYAY, R. & DE, A. "Conducting polymer nanocomposites: a brief overview". *Chem. Mater.*, **12** (3): 608, 2000.
20. ZIOLO, R. F.; GIANNELIS, E. P.; WEINSTEIN, B. A.; O'HORO, M. P.; GANGULY, B. N.; MEHROTRA, V.; RUSSELL, M. W. & HUFFMAN, D. R. "Matrix-mediated synthesis of nanocrystalline γ -Fe₂O₃: a new optically transparent magnetic material". *Science*, **257** (5067): 219, 1992.
21. RAMASUBRAMANIAM, R.; CHEN, J. & LIU, H. "Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications". *Appl. Phys. Lett.*, **83** (14): 2928, 2003.
22. MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. & ZUCOLOTTO, V. "Development of cellulose-based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging". *J. Food Eng.*, **109** (3): 520, 2012.
23. DALLAS, P.; SHARMA, V. K. & ZBORIL, R. "Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: classification, synthetic paths, applications, and perspectives". *Adv. Colloid Interfac.*, **166** (1-2): 119, 2011.
24. KOZIEJ, D.; FISCHER, F.; KRANZLIN, N.; CASERI, W. R. & NIEDERBERGER, M. "Nonaqueous TiO₂ nanoparticle synthesis: a versatile basis for the fabrication of self-supporting, transparent, and UV-absorbing composite films". *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1** (5): 1097, 2009.
25. GAO, F. "Clay/polymer composites: the story". *Mater. Today*, **7** (11): 50, 2004.
26. SPITALSKY, Z.; TASIS, D.; PAPAGELIS, K. & GALIOTIS, C. "Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties". *Prog. Polym. Sci.*, **35** (3): 357, 2010.

27. TAMBORRA, M.; STRICCOLI, M.; COMPARELLI, R.; CURRI, M. L.; PETRELLA, A. & AGOSTIANO, A. "Optical properties of hybrid composites based on highly luminescent CdS nanocrystals in polymer". *Nanotechnology*, **15** (4): S240, 2004.
28. SEO, J.; KIM, W. J.; KIM, S. J.; LEE, K. S.; CARTWRIGHT, A. N. & PRASAD, P. N. "Polymer nanocomposite photovoltaics utilizing CdSe nanocrystals capped with a thermally cleavable solubilizing ligand". *Appl. Phys. Lett.*, **94** (13): 133302, 2009.
29. TAO, P.; LI, Y.; SIEGEL, R. W. & SCHADLER, L. S. "Transparent dispensible high-refractive index ZrO_2 /epoxy nanocomposites for LED encapsulation". *J. Appl. Polym. Sci.*, **130** (5): 3785, 2013.
30. ASH, B. J.; ROGERS, D. F.; WIEGAND, C. J.; SCHADLER, L. S.; SIEGEL, R. W.; BENICEWICZ, B. C. & APPLE, T. "Mechanical properties of Al_2O_3 /polymethylmethacrylate nanocomposites". *Polym. Composite*, **23** (6): 1014, 2002.
31. GASS, J.; PODDAR, P.; ALMAND, J.; SRINATH, S. & SRIKANTH, H. "Superparamagnetic polymer nanocomposites with uniform Fe_3O_4 nanoparticle dispersions". *Adv. Funct. Mater.*, **16** (1): 71, 2006.
32. ZOU, H.; WU, S. & SHEN, J. "Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications". *Chem. Rev.*, **108** (9): 3893, 2008.
33. CASERI, W. R. "Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties". *Mater. Sci. Tech.*, **22** (7): 807, 2006.
34. SCHADLER, L. S.; BRINSON, L. C. & SAWYER, W. G. "Polymer nanocomposites: a small part of the story". *JOM-J. Min. Met. Mat. S.*, **59** (3): 53, 2007.
35. RAY, S. S. & OKAMOTO, M. "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing". *Prog. Polym. Sci.*, **28** (11): 1539, 2003.
36. ISHIDA, H.; CAMPBELL, S. & BLACKWELL, J. "General approach to nanocomposite preparation". *Chem. Mater.*, **12** (5): 1260, 2000.
37. WANG, Z. F.; WANG, B.; QI, N.; ZHANG, H. F. & ZHANG, L. Q. "Influence of fillers on free volume and gas barrier properties in styrene-butadiene rubber studied by positrons". *Polymer*, **46** (3): 719, 2005.
38. LIANG, Y. R.; CAO, W. L.; ZHANG, X. B.; TAN, Y. J.; HE, S. J. & ZHANG, L. Q. "Preparation and properties of nanocomposites based on different polarities of nitrile-butadiene rubber with clay". *J. Appl. Polym. Sci.*, **112** (5): 3087, 2009.
39. BEYER, G. "Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers". *Plastics, Additives and Compounding*, **4** (10): 22, 2002.
40. HUTCHISON, J. C.; BISSESSUR, R. & SHRIVER, D. F. "Conductivity anisotropy of polyphosphazene–montmorillonite composite electrolytes". *Chem. Mater.*, **8** (8): 1597, 1996.

41. LIBANORI, R.; ERB, R. M.; REISER, A.; LE FERRAND, H.; SUESS, M. J.; SPOLENAK, R. & STUDART, A. R. "Stretchable heterogeneous composites with extreme mechanical gradients". *Nat. Commun.*, **3** : 1265, 2012.
42. ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B. & TRINDADE, T. "Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos". *Quim. Nova*, **27**: 798, 2004.
43. CORRIU, R. J. P. & LECLERCQ, D. "Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35** (13-14): 1420, 1996.
44. WEN, J. & WILKES, G. L. "Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach". *Chem. Mater.*, **8** (8): 1667, 1996.
45. KICKELBICK, G. "Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale". *Prog. Polym. Sci.*, **28** (1): 83, 2003.
46. PIETRASIK, J.; GACA, M.; ZABORSKI, M.; OKRASA, L.; BOITEUX, G. & GAIN, O. "Studies of molecular dynamics of carboxylated acrylonitrile-butadiene rubber composites containing in situ synthesized silica particles". *Eur. Polym. J.*, **45** (12): 3317, 2009.
47. MESSERSMITH, P. B. & STUPP, S. I. "High-temperature chemical and microstructural transformations of a nanocomposite organoceramic". *Chem. Mater.*, **7** (3): 454, 1995.
48. AMNA, T.; HASSAN, M. S.; SHEIKH, F. A.; LEE, H. K.; SEO, K. S.; YOON, D. & HWANG, I. H. "Zinc oxide-doped poly(urethane) spider web nanofibrous scaffold via one-step electrospinning: a novel matrix for tissue engineering". *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **97** (4): 1725, 2013.
49. MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G. & NEVES, S. "Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras". *Quim. Nova*, **23**: 204, 1999.
50. KARAMI, H. & NEZHAD, A. R. "Investigation of pulse-electropolymerization of conductive polypyrrole nanostructures". *Int. J. Electrochem. Sc.*, **8**: 8905, 2013.
51. PERCY, M. J.; BARTHET, C.; LOBB, J. C.; KHAN, M. A.; LASCELLES, S. F.; VAMVAKAKI, M. & ARMES, S. P. "Synthesis and characterization of vinyl polymer-silica colloidal nanocomposites". *Langmuir*, **16** (17): 6913, 2000.
52. RUBIO, E.; ALMARAL, J.; RAMÍREZ-BON, R.; CASTAÑO, V. & RODRÍGUEZ, V. "Organic-inorganic hybrid coating (poly(methyl methacrylate)/monodisperse silica)". *Opt. Mater.*, **27** (7): 1266, 2005.
53. JOUAULT, N.; DALMAS, F.; BOUÉ, F. & JESTIN, J. "Multiscale characterization of filler dispersion and origins of mechanical reinforcement in model nanocomposites". *Polymer*, **53** (3): 761, 2012.

54. OKUBO, M.; KONISHI, Y. & MINAMI, H. "Production of hollow polymer particles by suspension polymerization". *Colloid Polym. Sci.*, **276** (7): 638, 1998.
55. BOURGEAT-LAMI, E. & LANG, J. "Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media: 1. Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene". *J. Colloid Interf. Sci.*, **197** (2): 293, 1998.
56. HUANG, Y.; YANG, K. & DONG, J. Y. "Copolymerization of ethylene and 10-undecen-1-ol using a montmorillonite-intercalated metallocene catalyst: synthesis of polyethylene/montmorillonite nanocomposites with enhanced structural stability". *Macromol. Rapid Commun.*, **27** (15): 1278, 2006.
57. SPERLING, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*. 4 ed. Hoboken, John Wiley & Sons, 2005. 845 p.
58. PASHLEY, R. M. & KARAMAN, M. E. *Applied Colloid and Surface Chemistry*. Chichester, John Wiley & Sons, 2004. 188 p.
59. BUENDIA, S.; CABANAS, G.; ALVAREZ-LUCIO, G.; MONTIEL-SANCHEZ, H.; NAVARRO-CLEMENTE, M. E. & COREA, M. "Preparation of magnetic polymer particles with nanoparticles of Fe(0)". *J. Colloid Interf. Sci.*, **354** (1): 139, 2011.
60. GREESH, N.; SANDERSON, R.; & HARTMANN, P.C. "Preparation of polystyrene colloid particles armored by clay platelets via dispersion polymerization". *Polymer*, **53** (3): 708, 2012.
61. LIU, G.; LI, L.; YANG, X. & DAI, Z. "Preparation of silica/polymer hybrid microspheres and the corresponding hollow polymer microspheres with functional groups". *Polym. Adv. Technol.*, **19** (12): 1922, 2008.
62. VON WERNE, T. & PATTEN, T. E. "Atom transfer radical polymerization from nanoparticles: a tool for the preparation of well-defined hybrid nanostructures and for understanding the chemistry of controlled/"living" radical polymerizations from surfaces". *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (31): 7497, 2001.
63. MCDONALD, C. J.; BOUCK, K. J.; CHAPUT, A. B. & STEVENS, C. J. "Emulsion polymerization of voided particles by encapsulation of a nonsolvent". *Macromolecules*, **33** (5): 1593, 2000.
64. MANDAL, T. K.; FLEMING, M. S. & WALT, D. R. "Production of hollow polymeric microspheres by surface-confined living radical polymerization on silica templates". *Chem. Mater.*, **12** (11): 3481, 2000.
65. XU, X. & ASHER, S. A. "Synthesis and utilization of monodisperse hollow polymeric particles in photonic crystals". *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (25): 7940, 2004.
66. WINEY, K. I. & VAIA, R. A. "Polymer nanocomposites". *MRS Bull.*, **32** (4): 314, 2007.
67. 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.*, **89** (10): 2633, 2003.

68. 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.*, **52** (7): 1203, 2003.
69. KIM, J. T.; OH, T. S. & LEE, D. H. "Preparation and characteristics of nitrile rubber (NBR) nanocomposites based on organophilic layered clay". *Polym. Int.*, **52** (7): 1058, 2003.
70. CALLISTER, W. D. & RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 8 ed. Hoboken, John Wiley & Sons, 2009. 885 p.
71. JACOB, J. L.; D'AUZAC, J. & PREVÔT, J.C. "The composition of natural latex from *Hevea brasiliensis*". *Clin. Rev. Allerg.*, **11** (3): 325, 1993.
72. ROCHA, T. C. J.; SOARES, B. G. & COUTINHO, F. M. B. "Principais copolímeros elastoméricos à base de butadieno utilizados na indústria automobilística". *Polímeros*, **1** : 299, 2007.
73. MOUSA, A.; HEINRICH, G.; SIMON, F.; WAGENKNECHT, U.; STÖCKELHUBER, K.W. & DWEIRI, R. "Carboxylated nitrile butadiene rubber/hybrid filler composites". *Mater. Res.*, **15** (4): 671, 2012.
74. MACEDO, A. L. O. & COUTINHO, F. M. B. "Desenvolvimento de látices nitrílicos carboxilados". *Polímeros*, **18**: 63, 2008.
75. BANDYOPADHYAY, S.; DE, P. P.; TRIPATHY, D. K. & DE, S. K. "Influence of surface oxidation of carbon black on its interaction with nitrile rubbers". *Polymer*, **37** (2): 353, 1996.
76. IBARRA, L. & ALZORRIZ, M. "Ionic elastomers based on carboxylated nitrile rubber (XNBR) and zinc peroxide: influence of carboxylic group content on properties". *J. Appl. Polym. Sci.*, **84** (3): 605, 2002.
77. DAS, A.; WANG, D.Y.; STÖCKELHUBER, K. W.; JURK, R.; FRITZSCHE, J.; KLÜPPEL, M. & HEINRICH, G. "Rubber-clay nanocomposites: some recent results" *Adv. Polym. Sci.*; **239**: 85, 2010.
78. IBARRA, L.; RODRÍGUEZ, A. & MORA, I. "Ionic nanocomposites based on XNBR-OMg filled with layered nanoclays". *Eur. Polym. J.*, **43** (3): 753, 2007.
79. NAIR, K. P.; THOMAS, P. & JOSEPH, R. "Latex stage blending of multiwalled carbon nanotube in carboxylated acrylonitrile butadiene rubber: mechanical and electrical properties". *Mater. Design*, **41**: 23, 2012.
80. GOWRI, V. S.; ALMEIDA, L.; AMORIM, T.; CARNEIRO, N.; SOUTO, A. P. & ESTEVES, M. F. "Novel copolymer for SiO₂ nanoparticles dispersion". *J. Appl. Polym. Sci.*, **124** (2): 1553, 2012.
81. MONTEIRO, C. P.; "Comparação do desenvolvimento ambiental de produção de negro de fumo com a implementação de ações de controle ambiental" Apresentação digital no 3rd Internacional Workshop on Advances in Cleaner Production-Cleaner Production Initiatives and Challenges for a Sustainable World. São Paulo - SP, 2011.

82. BAUER, F.; ERNST, H.; DECKER, U.; FINDEISEN, M.; GLÄSEL, H. J.; LANGGUTH, H.; HARTMANN, E.; MEHNERT, R. & PEUKER, C. "Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles, 1 FTIR and multi-nuclear NMR spectroscopy to the characterization of methacryl grafting". *Macromol. Chem. Phys.*, **201** (18): 2654, 2000.
83. YU, Y. Y.; CHEN, C. Y. & CHEN, W. C. "Synthesis and characterization of organic–inorganic hybrid thin films from poly(acrylic) and monodispersed colloidal silica". *Polymer*, **44** (3): 593, 2003.
84. SUN, Y.; ZHANG, Z. & WONG, C. P. "Influence of interphase and moisture on the dielectric spectroscopy of epoxy/silica composites". *Polymer*, **46** (7): 2297, 2005.
85. CHO, J. D.; JU, H. T.; PARK, Y. S. & HONG, J. W. "Kinetics of cationic photopolymerizations of uv-curable epoxy-based SU8-negative photoresists with and without silica nanoparticles". *Macromol. Mater. Eng.*, **291** (9): 1155, 2006.
86. LI, X.; LI, X. & WANG, G. "Conducting poly-N-[5-(8-quinolinol)ylmethyl]aniline/nano-SiO₂ composite with fluorescence". *Mater. Lett.*, **60** (28): 3342, 2006.
87. MERKEL, T. C.; FREEMAN, B. D.; SPONTAK, R. J.; HE, Z.; PINNAU, I.; MEAKIN, P. & HILL, A. J. "Ultraporous, reverse-selective nanocomposite membranes". *Science*, **296** (5567): 519, 2002.
88. CHENG, X.; ZHANG, X.; LIU, J. & XU, T. "Novel approaches for the preparation of silica-based zwitterionic hybrid copolymers". *Eur. Polym. J.*, **44** (3): 918, 2008.
89. SU, Y. L. "Preparation of polydiacetylene/silica nanocomposite for use as a chemosensor". *React. Funct. Polym.*, **66** (9): 967, 2006.
90. BORSACCHI, S.; GEPPI, M.; VERACINI, C. A.; FALLANI, F.; RICCI, L. & RUGGERI, G. "Improving compatibility in LDPE-silica dispersions by photo-grafting reaction. Preparation and solid state NMR investigation". *J. Mater. Chem.*, **16** (47): 4581, 2006.
91. MATĚJKA, L.; DUKH, O. & KOLAŘÍK, J. "Reinforcement of crosslinked rubbery epoxies by in-situ formed silica". *Polymer*, **41** (4): 1449, 2000.
92. YANG, H.; LIU, Y.; SHEN, Q.; CHEN, L.; YOU, W.; WANG, X. & SHENG, J. "Mesoporous silica microcapsule-supported Ag nanoparticles fabricated via nano-assembly and its antibacterial properties". *J. Mater. Chem.*, **22** (45): 24132, 2012.
93. CHIU, Y. C.; TSAI, H. C. & IMAE, T. "Thermal and morphology properties of various silica contents in sulfone epoxy nanocomposites". *J. Appl. Polym. Sci.*, **125** (S1): E523, 2012.
94. BALMER, J. A.; MYKHAYLYK, O. O.; ARMES, S. P.; FAIRCLOUGH, J. P.; RYAN, A. J.; GUMMEL, J.; MURRAY, M. W.; MURRAY, K. A. & WILLIAMS, N. S. "Time-resolved small-angle X-ray scattering studies

- of polymer-silica nanocomposite particles: initial formation and subsequent silica redistribution". *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (4): 826, 2011.
95. LI, X.; ZHAN, Z. J.; PENG, G. R. & WANG, W. K. "Comprehensive high-performance epoxy nanocomposites co-reinforced by organo-montmorillonite and nano-SiO₂". *J. Appl. Polym. Sci.*, **123** (6): 3503, 2012.
 96. YI, D. K.; LEE, S. S.; PAPAETHYMIU, G. C. & YING, J. Y. "Nanoparticle architectures templated by SiO₂/Fe₂O₃ nanocomposites". *Chem. Mater.*, **18** (3): 614, 2006.
 97. FRERIS, I.; CRISTOFORI, D.; RIELLO, P. & BENEDETTI, A. "Encapsulation of submicrometer-sized silica particles by a thin shell of poly(methyl methacrylate)". *J. Colloid Interf. Sci.*, **331** (2): 351, 2009.
 98. STÖBER, W.; FINK, A. & BOHN, E. "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range". *J. Colloid Interf. Sci.*, **26** (1): 62, 1968.
 99. ARANTES, T. M.; PINTO, A. H.; LEITE, E. R.; LONGO, E. & CAMARGO, E. R. "Synthesis and optimization of colloidal silica nanoparticles and their functionalization with methacrylic acid". *Colloid Surface A*, **415**: 209, 2012.
 100. KAMATA, K.; LU, Y. & XIA, Y. "Synthesis and characterization of monodispersed core-shell spherical colloids with movable cores". *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (9): 2384, 2003.
 101. PORTER, R. S.; OLIVEIRA, C. M. F. & LUCAS, E. F. "Estudo da degradação térmica de copolímeros graftizados de poli (metacrilato de metila) e poli(óxido etileno-b-óxido de propileno)". *Polímeros*, **3** : 28, 1993.
 102. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. & KIEMLE, D. *The Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7 ed. Hoboken, John Wiley & Sons, 2005. 599 p.
 103. PREGHENELLA, M.; PEGORETTI, A. & MIGLIARESI, C. "Thermo-mechanical characterization of fumed silica-epoxy nanocomposites". *Polymer*, **46** (26): 12065, 2005.
 104. ABDOLLAHI, M. & ROUHANI, M. "Hydrophilic polymer/fumed silica hybrid nanoparticles synthesized via surface-initiated redox polymerization". *J. Polym. Res.*, **19** (11), 2012.
 105. JANDREY, A. C.; DE AGUIAR, A. P.; DE AGUIAR, M. R. M. P. & SANTA MARIA, L. C. "Thermodegradation of poly(2-vinylpyridine-co-styrene-co-divinylbenzene) and N-oxide derivatives". *Thermochim. Acta*, **424** (1-2): 63, 2004.
 106. SOUZA, M. A.V.; SANTA MARIA, L. C.; COSTA, M. A. S.; HUI, W. S.; COSTA, L. C.; ARAUJO FILHO, H. C. & AMICO, S. C. "Synthesis, characterization and evaluation of phosphorylated resins in the removal of Pb²⁺ from aqueous solutions". *Polym. Bull.*, **67** (2): 237, 2011.

107. WU, K. H.; WANG, Y. R. & HWU, W. H. "FTIR and TGA studies of poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene)-Cu(II) complex". *Polym. Degrad. Stab.*, **79** (2): 195, 2003.
108. CANEVAROLO, S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo, Artliber, 2004. 448p.
109. 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.*, **13** (5): 1874, 2001.
110. CHEVALIER, P.; CORRIU, R. J. P.; DELORD, P.; MOREAU, J. J. E. & MAN, M. W. C. "Design of porous silica from hybrid organic-inorganic precursors". *New J. Chem.*, **22** (5): 423, 1998.
111. CLARIDGE, T. D. W. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*. 2 ed. Oxford, Elsevier Science, 2008. 383 p.
112. NOGUEIRA, R. F. & TAVARES, M. I. B. "Carbon-13 NMR study of poly(alpha-methylstyrene)". *Polym. Test.*, **20** (4): 379, 2001.
113. PERIYASAMY, M.; FORD, W. T. & MCENROE, F. J. "¹³C-NMR spectroscopic analysis of vinyl groups in styrene-divinylbenzene networks". *J. Polym. Sci. A1*, **27** (7): 2357, 1989.
114. LAW, R. V.; SHERRINGTON, D. C.; SNAPE, C. E.; ANDO, I. & KUROSU, H. "Solid-state ¹³C MAS NMR studies of hyper-cross-linked polystyrene resins". *Macromolecules*, **29** (19): 6284, 1996.
115. LAW, R. V.; SHERRINGTON, D. C. & SNAPE, C. E. "Quantitative solid state ¹³C NMR studies of highly cross-linked poly(divinylbenzene) resins". *Macromolecules*, **30** (10): 2868, 1997.
116. LANDFESTER, K.; BECHTHOLD, N.; TIARKS, F. & ANTONIETTI, M. "Miniemulsion polymerization with cationic and nonionic surfactants: a very efficient use of surfactants for heterophase polymerization". *Macromolecules*, **32** (8): 2679, 1999.
117. TIARKS, F.; LANDFESTER, K. & ANTONIETTI, M. "Silica nanoparticles as surfactants and fillers for latexes made by miniemulsion polymerization". *Langmuir*, **17** (19): 5775, 2001.
118. GUO, Y.; WANG, M.; ZHANG, H.; LIU, G.; ZHANG, L. & QU, X. "The surface modification of nanosilica, preparation of nanosilica/acrylic core-shell composite latex, and its application in toughening PVC matrix". *J. Appl. Polym. Sci.*, **107** (4): 2671, 2008.
119. REGEV, O.; ELKATI, P. N. B.; LOOS, J. & KONING, C. E. "Preparation of conductive nanotube-polymer composites using latex technology". *Adv. Mater.*, **16** (3): 248, 2004.
120. 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.*, **108** (1): 112, 2008.

121. YANO, S.; KURITA, K.; IWATA, K.; FURUKAWA, T. & KODOMARI, M. "Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/tungsten trioxide hybrids". *Polymer*, **44** (12): 3515, 2003.
122. MANSUR, H. S.; ORÉFICE, R. L. & MANSUR, A. A. P. "Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy". *Polymer*, **45** (21): 7193, 2004.
123. PARANHOS, C. M.; DAHMOUCHE, K.; ZAIONCZ, S.; SOARES, B. G. & PESSAN, L. A. "Relationships between nanostructure and thermomechanical properties in poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposite with an entrapped polyelectrolyte". *J. Polym. Sci. A2*, **46** (23): 2618, 2008.
124. GLATTER, O. & KRATKY, O. *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press, 1982. 514 p.
125. GOERTZ, V.; GUTSCHE, A.; DINGENOUTS, N. & NIRSCHE, H. "Small-angle X-ray scattering study of the formation of colloidal SiO₂ Stöber multiplets". *J. Phys. Chem. C*, **116** (51): 26938, 2012.
126. MOONEN, J.; KRUIF, C. & VRIJ, A. "Determination of the structure factor for concentrated silica dispersions using small angle x-ray scattering I. Simulation". *Colloid Polym. Sci.*, **266** (11): 1068, 1988.
127. DAHMOUCHE, K.; SANTILLI, C. V.; DA SILVA, M.; RIBEIRO, C. A.; PULCINELLI, S. H. & CRAIEVICH, A. F. "Silica-PEG hybrid ormolytes: structure and properties". *J. Non-Cryst. Solids*, **247** (1-3): 108, 1999.
128. MÉLÉ, P.; MARCEAU, S.; BROWN, D.; DE PUYDT, Y. & ALBÉROLA, N. D. "Reinforcement effects in fractal-structure-filled rubber". *Polymer*, **43** (20): 5577, 2002.
129. ROMANI, A. P.; GEHLEN, M. H. & ITRI, R. "Surfactant-polymer aggregates formed by sodium dodecyl sulfate, poly(n-vinyl-2-pyrrolidone), and poly(ethylene glycol)". *Langmuir*, **21** (1): 127, 2004.
130. ITRI, R. & AMARAL, L. Q. "Small-angle X-ray scattering of systems with inhomogeneous particles". *J. Appl. Crystallogr.*, **27** (1): 20, 1994.
131. TEIXEIRA, C. V.; ITRI, R. & DO AMARAL, L. Q. "Micellar shape transformation induced by decanol: a study by small-angle X-ray scattering (SAXS)". *Langmuir*, **16** (15): 6102, 2000.
132. D'ANDREA, M. G.; DOMINGUES, C. C.; MALHEIROS, S. V.; NETO, F. G.; BARBOSA, L. R.; ITRI, R.; ALMEIDA, F. C.; DE PAULA, E. & BIANCONI, M. L. "Thermodynamic and structural characterization of zwitterionic micelles of the membrane protein solubilizing amidosulfobetaine surfactants ASB-14 and ASB-16". *Langmuir*, **27** (13): 8248, 2011.
133. CAETANO, W.; GELAMO, E. L.; TABAK, M. & ITRI, R. "Chlorpromazine and sodium dodecyl sulfate mixed micelles investigated by small angle X-ray scattering". *J. Colloid Interf. Sci.*, **248** (1): 149, 2002.

134. SCHAEFER, D. W. & KEEFER, K. "Fractal geometry of silica condensation polymers". *Phys. Rev. Lett.*, **53** (14): 1383, 1984.
135. NEVES, S. & FONSECA, C. P. "Determination of fractal dimension of polyaniline composites by SAXS and electrochemical techniques". *Electrochem. Commun.*, **3** (1): 36, 2001.
136. SCHAEFER, D. W. "Polymers, fractals, and ceramic materials". *Science*, **243** (4894): 1023, 1989.
137. LIU, Y. L.; HSU, C.Y. & HSU, K.Y. "Poly(methylmethacrylate)-silica nanocomposites films from surface-functionalized silica nanoparticles". *Polymer*, **46** (6): 1851, 2005.
138. LIU, H.; WANG, T. & WANG, Q. "In situ synthesis and properties of PMR PI/SiO₂ nanocomposites". *J. Appl. Polym. Sci.*, **125** (1): 488, 2012.
139. CASSU, S. N. & FELISBERTI, M. I. "Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas". *Quim. Nova*, **28** : 255, 2005.
140. SOONG, S. Y.; COHEN, R. E. & BOYCE, M. C. "Polyhedral oligomeric silsesquioxane as a novel plasticizer for poly(vinyl chloride)". *Polymer*, **48** (5): 1410, 2007.
141. KUMAR, S.; SATAPATHY, B. & PATNAIK, A. "Viscoelastic interpretations of erosion performance of short aramid fibre reinforced vinyl ester resin composites". *J. Mater. Sci.*, **46** (23): 7489, 2011.
142. LA SCALA, J. J.; LOGAN, M. S.; SANDS, J. M. & PALMESE, G. R. "Composites based on bimodal vinyl ester resins with low hazardous air pollutant contents". *Compos. Sci. Technol.*, **68** (7–8): 1869, 2008.
143. ORNAGHI, H. L.; BOLNER, A. S.; FIORIO, R.; ZATTERA, A. J. & AMICO, S. C. "Mechanical and dynamic mechanical analysis of hybrid composites molded by resin transfer molding". *J. Appl. Polym. Sci.*, **118** (2): 887, 2010.
144. 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.*, **42** (4): 385, 2006.
145. 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. Pol. Phys.*, **26** (8): 1627, 1988.
146. 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.*, **34** (1): 409, 1987.
147. FOSTER, J. N.; SPERLING, L. H. & THOMAS, D. A. "The application of bulk polymerized acrylic and methacrylic interpenetrating polymer networks to noise and vibration damping". *J. Appl. Polym. Sci.*, **33** (7): 2637, 1987.

148. BANDYOPADHYAY, A.; MAITI, M. & BHOWMICK, A. K. "Synthesis, characterisation and properties of clay and silica based rubber nanocomposites". *Mater. Sci. Technol.*, **22** (7): 818, 2006.