

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA  
CLOROBUTÍLICA/BORRACHA NATURAL COM MONTMORILONITA  
PARA APLICAÇÃO EM REVESTIMENTOS INTERNOS DE PNEUS SEM  
CÂMARA DE AR

GISLAINE HERMENEGILDO

ORIENTADORA: JANAINA DA SILVA CRESPO  
CO ORIENTADORA: LARISSA NARDINI CARLI

CAXIAS DO SUL

2013

GISLAINE HERMENEGILDO

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA  
CLOROBUTÍLICA/BORRACHA NATURAL COM MONTMORILONITA  
PARA APLICAÇÃO EM REVESTIMENTOS INTERNOS DE PNEUS SEM  
CÂMARA DE AR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, com a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janaina da Silva Crespo e co orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Larissa Nardini Carli.

CAXIAS DO SUL, 2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

H553d Hermenegildo, Gislaine

Desenvolvimento de nanocompósitos de borracha  
clorobutílica/borracha natural com montmorilonita para aplicação em  
revestimentos internos de pneus sem câmara de ar / Gislaine  
Hermenegildo. - 2013.

xiv, 61 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2013.

Apresenta bibliografia.

“Orientação: Profa. Dra. Janaina da Silva Crespo, Co-orientação: Profa.  
Dra. Larissa Nardini Carli.”

1. Borracha. 2. Nanocompósitos (Materiais). 3. Materiais - Teste I.  
Título.

CDU 2.ed.: 678.03

Índice para o catálogo sistemático:

- |                               |                |
|-------------------------------|----------------|
| 1. Borracha                   | 678.03         |
| 2. Nanocompósitos (Materiais) | 678.03-022.532 |
| 3. Materiais – Teste          | 620.1          |

Catalogação na fonte elaborada pelo bibliotecário  
Marcelo Votto Teixeira – CRB 10/ 1974

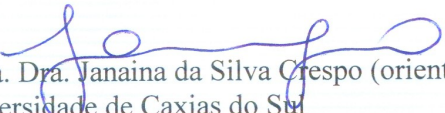
Desenvolvimento de nanocompósitos de borracha clorobutílica/borracha natural com montmorilonita para aplicação em revestimentos internos de pneus sem câmara de ar


**Gislaine Hermenegildo**


Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.


Caxias do Sul, 12 de dezembro de 2013.

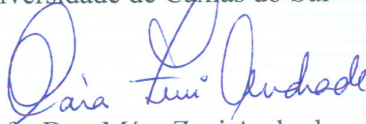
Banca Examinadora:

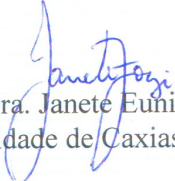
  
Prof. Dra. Janaina da Silva Crespo (orientadora)  
Universidade de Caxias do Sul

  
Prof. Dra. Larissa Nardini Carli (coorientadora)  
Universidade de Caxias do Sul

  
Prof. Dr. Cesar Petzhold  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

  
Prof. Dr. Otávio Bianchi  
Universidade de Caxias do Sul

  
Prof. Dra. Mára Zeni Andrade  
Universidade de Caxias do Sul

  
Prof. Dra. Janete Eunice Zorzi  
Universidade de Caxias do Sul

**TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS**

HERMENEGILDO, G., GIOVANELA, M., CARLI, L. N., CRESPO, J. S. Development of nanocomposites based on chlorobutyl rubber/natural rubber with montmorillonite for application in tire inner liners. In: The Polymer Processing Society 29th Annual Meeting – PPS-29, Nuremberg, Germany, 2013.

HERMENEGILDO, G., GIOVANELA, M., CARLI, L. N., CRESPO, J. S. Desenvolvimento de nanocompósitos de borracha clorobutílica/borracha natural com montmorilonita para aplicação em revestimentos internos de pneus sem câmara de ar. Em: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis, Brasil, 2013.

## AGRADECIMENTOS

*A Deus por ter me dado forças para enfrentar todas as adversidades encontradas.*

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade de Caxias do Sul e a empresa Borrachas Vipal S.A. pela possibilidade de execução desse trabalho.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janaina da Silva Crespo, pelo apoio, por sua amizade e dedicação. Agradeço-a por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa, por todos os ensinamentos e por me tornar uma profissional com coragem para enfrentar novos desafios.

À minha co orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Larissa Nardini Carli, pela amizade, confiança, por todos os ensinamentos e contribuição em minha formação pessoal e profissional.

Ao Professor Dr. Marcelo Giovanela, e a todos os professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, pela ajuda e ensinamentos transmitidos.

À Margarida Henz Borges, pelo carinho, atenção e ajuda em todos os momentos.

Às amigas e colegas Suélen Moresco e Gelsa Carpenedo, pela amizade, coleguismo e companheirismo inexplicável em todas as etapas deste trabalho.

Aos meus pais Luiz E. Hermenegildo e Juleide L. S. Hermenegildo, por apoiaram-me, com ternura e amor incondicional, em todos os momentos marcantes da minha vida e me darem suporte para a realização dos meus ideais.

Aos colegas de laboratório da empresa Borrachas Vipal por todo auxílio prestado na realização deste trabalho.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VIII
LISTA DE TABELAS .....	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XI
RESUMO .....	XIII
ABSTRACT .....	XIV
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVO.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PNEUS.....	4
3.1.1 Revestimento interno de pneus sem câmara de ar.....	5
3.2 BORRACHA CLOROBUTÍLICA (CIIR).....	7
3.3 BORRACHA NATURAL (NR) .....	7
3.4 CARGAS.....	9
3.5 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	12
3.5.1 Filossilicatos como nanopartículas - Montmorilonita (MMT).....	13
3.5.2 Morfologia de nanocompósitos .....	16
3.5.3 Propriedade de barreira .....	18
4 EXPERIMENTAL .....	22
4.1 MATERIAIS .....	22
4.2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS.....	23
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS NÃO VULCANIZADOS .....	23
4.3.1 Viscosidade Mooney .....	23
4.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	24
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS VULCANIZADOS .....	24
4.4.1 Reometria .....	24
4.4.2 Confecção dos corpos de prova.....	25
4.4.3 Difração de raios X .....	25
4.4.4 Dispersão .....	26
4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura .....	26
4.4.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	26
4.4.7 Análise termogravimétrica (TGA) .....	27
4.4.8 Densidade .....	27

4.4.9 Dureza .....	27
4.4.10 Resistência ao rasgamento .....	28
4.4.11 Resistência à tração .....	28
4.4.12 Permeabilidade ao oxigênio .....	28
4.4.13 Envelhecimento acelerado em estufa .....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
5.1 VISCOSIDADE MOONEY E ENTALPIA DE VULCANIZAÇÃO POR DSC .....	30
5.2 CARACTERÍSTICAS DE CURA .....	32
5.3 MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS .....	34
5.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS .....	39
5.4.1 Determinação da temperatura de transição vítrea por DSC .....	39
5.4.2 Determinação da estabilidade térmica por TGA .....	40
5.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-MECÂNICA .....	46
5.6 PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO .....	49
5.7 RESISTÊNCIA AO ENVELHECIMENTO .....	54
6 CONCLUSÕES.....	56
REFERÊNCIAS .....	58



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Seção transversal de um pneu.....	6
Figura 2. Reação de cloração da IIR para obtenção da CIIR.....	7
Figura 3. Reação de obtenção da NR.....	8
Figura 4. Classificação de cargas, de acordo com o tamanho médio de partículas.....	9
Figura 5. Dimensões relevantes nas interações borracha-carga.....	10
Figura 6. Vários tipos de materiais em escala nanométrica.....	13
Figura 7. Estrutura dos filossilicatos 2:1.....	15
Figura 8. Estrutura do surfactante na Cloisite 15A.....	15
Figura 9. Orientações de íons alquilamônio nas galerias dos silicatos lamelares: (a) monocamada, (b) bicamadas, (c) camadas pseudo-trimoleculares e (d,e) arranjos tipo parafina de íons alquilamônio com diferentes ângulos de inclinação das cadeias alquílicas.....	16
Figura 10. Morfologia de compósitos polímero-argila.....	17
Figura 11. Influência do grau de delaminação/esfoliação no fator tortuosidade e razão de aspecto de nanopartículas.....	20
Figura 12. Arranjo regular de camadas retangulares em uma ordem paralela com sua direção principal perpendicular à direção da difusão.....	20
Figura 13. Representação esquemática da curva reométrica.....	24
Figura 14. Deslizamento das cadeias poliméricas devido ao efeito lubrificante das camadas de argila em (a) sistema completamente esfoliado e (b) sistema parcialmente intercalado/esfoliado.....	31
Figura 15. Propriedades reométricas dos compostos: (a) $M_L$ e $M_H$ e (b) $t_{90}$ e $t_{s2}$ .....	33
Figura 16. Ilustração de diferentes estados de dispersão de argilas em polímeros com resultados de WAXD.....	35
Figura 17. Resultados de difração de raios X da C15A e dos nanocompósitos desenvolvidos.....	36
Figura 18. Micrografias de MEV dos nanocompósitos contendo: (a) CIIR/NR/C15A/NF 100/0/10/50, (b) CIIR/NR/C15A/NF 0/100/10/50, (c) CIIR/NR/C15A/NF 80/20/10/50 e (d) CIIR/NR/C15A/NF 60/40/10/50 (ampliação de 2000x).....	37

Figura 19. Micrografias de MEV e mapeamento químico de Cl e Si (os pontos em azul correspondem ao Cl e os pontos em amarelo correspondem ao Si nos nanocompósitos). .....	38
Figura 20. Curvas de TGA e DTG dos compostos: (a) CIIR 100, (b) CIIR/NR 80/20, (c) CIIR/NR 60/40 e (d) NR 100. ....	41
Figura 21. Representação esquemática de (a) Reação de eliminação de Hoffmann; (b) Reação de substituição nucleofílica $SN_2$ .....	43
Figura 22. Curvas de TGA e DTG da nanopartícula C15A. ....	45
Figura 23. Reações sugeridas para explicar a presença de aldeídos e ácidos carboxílicos na degradação térmica de argilas modificadas com sais de amônio quaternário.....	46
Figura 24. Propriedades mecânicas dos compostos. ....	48
Figura 25. Permeabilidade ao $O_2$ dos compostos.....	51
Figura 26. Esboço ilustrando o modelo de tortuosidade de Nielsen modificado para nanocompósitos consistindo de camadas empilhadas orientadas homoganeamente dispersas na matriz polimérica.....	52
Figura 27. Desenvolvimento microestrutural de nanocompósitos baseados em nanopartículas na presença de negro de fumo.....	53
Figura 28. Retenção percentual das propriedades mecânicas dos compostos após envelhecimento.....	54

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Classificação do negro de fumo. ....	11
Tabela 2. Formulações desenvolvidas.....	23
Tabela 3. Resultados de viscosidade Mooney e entalpia de cura dos compostos.....	30
Tabela 4. Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos compostos. ....	39
Tabela 5. Resultados de TGA dos compostos.....	44
Tabela 6. Resultados de densidade, dureza e resistência ao rasgamento dos compostos. ....	47

**LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

$\theta$  - ângulo de incidência

$\lambda$  - comprimento de onda da difração incidente

$\emptyset$  - fração de volume

$\rho$  - densidade

$\Delta H$  - entalpia de cura

ASTM - *American Society for Testing and Materials Standards*

C15A - Cloisite 15A

CR - cloropreno (poli(2-clorobuta-1,3-dieno))

CEC - capacidade de troca catiônica

CIIR - borracha clorobutílica (poli(metilpropeno-co-2-metilbuta-1,3-dieno clorado))

d - espaçamento basal

D - coeficiente de difusão

DSC - calorimetria exploratória diferencial

DTG - primeira derivada da curva da análise termogravimétrica

EPDM - copolímero de etileno-propileno-dieno (poli(eteno-co-propeno-co-dieno))

EDS - espectroscopia por energia dispersiva

GEB - granulado escuro brasileiro

HNBR - borracha nitrílica hidrogenada (poli(buta-1,3-dieno-co-propenonitrila hidrogenada))

IIR - borracha butílica (poli(metilpropeno-co-2-metilbuta-1,3-dieno))

MBTS - 2,2'- ditiobis benzotiazol

MDR - reômetro de disco oscilatório

MEV - microscopia eletrônica de varredura

MMT - montmorilonita

$M_H$  - torque máximo

$M_L$  - torque mínimo

N- comprimento

NBR - borracha nitrílica (poli(buta-1,3-dieno-co-propenonitrila))

NF - negro de fumo

NR - borracha natural (poli(2-metilbuta-1,3-dieno))

OMMT – montmorilonita organomodificada

P - coeficiente de permeabilidade

phr - Partes por cem de borracha

$P'O_2$  - coeficiente de permeabilidade ao oxigênio

$PO_2$  - permeação ao oxigênio

Q - permeabilidade

S - coeficiente de solubilidade

$S_0$  - coeficiente de difusão do polímero puro

SBR - copolímero de estireno-butadieno (poli(buta-1,3-dieno-co-estireno))

$T_{5\%}$  - temperatura de decomposição inicial (5 % de degradação)

$t_{90}$  - tempo ótimo de vulcanização

$t_{s2}$  - tempo de pré-vulcanização

$T_g$  - temperatura de transição vítrea

$T_p$  - temperatura de máxima taxa de degradação

TGA - análise termogravimétrica

TMTD – dissulfeto de tetrametiluram

WAXD - difração de raios X

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é combinar as propriedades da borracha clorobutílica (CIIR) e borracha natural (NR) em uma blenda binária para aplicação em revestimento interno de pneus sem câmara de ar, usando argila organomodificada - montmorilonita (OMMT) - como carga, de modo a melhorar a propriedade de barreira do material. Para este propósito, as blendas devem exibir propriedades mecânicas similares ao material de referência, CIIR. Dezesesseis formulações foram preparadas em um misturador interno usando 5 e 10 phr (partes por cem de borracha) de OMMT, em 2 blendas binárias: CIIR/NR 80/20 e 60/40. Em todas as amostras, o conteúdo de negro de fumo (NF) foi 50 phr. Para comparação, as formulações de CIIR e NR foram preparadas nas mesmas condições. Além disso, quatro nanocompósitos foram preparados na ausência de NF. Estes nanocompósitos apresentaram os menores resultados em todas as análises, provavelmente devido à ausência de negro de fumo nestas formulações. No entanto, na presença de negro de fumo, resultados de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram a intercalação da OMMT pelas cadeias poliméricas e uma boa distribuição das partículas em ambas as blendas. Além disso, houve uma redução na viscosidade Mooney e, portanto, uma melhora na processabilidade e uma redução na entalpia de cura ( $\Delta H$ ), sendo mais acentuada nas formulações contendo maior quantidade de NR, indicando assim a boa interação e adesão interfacial entre as nanopartículas e a matriz polimérica na presença de negro de fumo. Em relação ao  $M_H$  e  $M_L$  não foram obtidas diferenças significativas à medida que se adiciona OMMT às formulações com negro de fumo. Porém, as blendas mostraram um decréscimo no torque máximo e isto pode ser atribuído ao modificador utilizado na argila, o qual age como um lubrificante, resultando em um decréscimo no  $M_H$  e no  $t_{s2}$ , o que é interessante do ponto de vista tecnológico. Estes nanocompósitos apresentaram ainda manutenção da propriedade de dureza, de tensão na ruptura e módulo a 100 %. Por outro lado, a degradação da matriz polimérica na presença de sais de amônio quaternário influenciou negativamente o desempenho térmico dos nanocompósitos. A propriedade de barreira das blendas na presença de OMMT e NF não mostrou melhora significativa. Porém, a boa dispersão do negro de fumo, a manutenção da propriedade de barreira, de módulo a 100 % e tensão na ruptura antes e após o envelhecimento, principalmente no sistema com maior quantidade de NR (CIIR/NR 60/40), indicam que as blendas podem ser usadas para revestimento interno de pneus sem câmara de ar, sem alteração significativa nas propriedades mecânicas e de barreira em relação ao material de referência, CIIR/NF 100/50, e reduzindo o custo do produto final, uma vez que a CIIR é 80% mais cara que a NR.

## ABSTRACT

The aim of this work is combining the properties of chlorobutyl rubber (CIIR) and natural rubber (NR) in a binary blend for applications in tubeless tire inner liner, using organomodified clay - montmorillonite (OMMT) – as a filler, in order to improve barrier properties of the material. For this purpose, the blends should exhibit similar mechanical properties to the reference material, CIIR. Sixteen formulations have been prepared in an internal mixer using 5 and 10 phr (parts per hundred of rubber) of OMMT, in two binary blends: CIIR/NR 80/20 and 60/40. In all samples, the carbon black (CB) content was 50 phr. For comparison bases, CIIR and NR formulations were prepared under the same conditions. Furthermore, four nanocomposites have been prepared in absence of CB. These nanocomposites have presented the lowest results in all analyzis, likely due to the absence of carbon black in these formulations. However, in the presence of carbon black, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) results have indicated the intercalation of OMMT by the polymer chains and, hence, a better distribution for both blends. It was also observed a decrease in the Mooney viscosity and, therefore, an improvement in the processability, and a decrease in the curing enthalpy ( $\Delta H$ ), being more accentuated in the formulations containing superior amount of the NR, thus indicating the good interaction and interfacial adhesion between the nanoparticles and the polymer matrix in the presence of carbon black. With regard to the  $M_H$  and  $M_L$  no significant differences have been obtained as adding OMMT to the formulations with carbon black. However, the blends have showed a decrease in the maximum torque and this may be attributed to the modifier used in the clay, which acts as a lubricant, resulting in a decrease in the  $M_H$  and  $t_{s2}$ , which is interesting from a technological point of view. These nanocomposites have also presented conservation of the hardness, tensile strength and modulus values at 100 % elongation. On the other hand, the degradation of the polymer matrix in the presence of quaternary ammonium salts has had a negative effect on the thermal performance of the nanocomposites. The barrier properties of blends in the presence of OMMT e CB have not shown significant improvement. However, the good dispersion of the carbon black, the conservation of the property barrier, modulus at 100% and tensile strength before and after the aging, mainly in the system with superior amount of NR (CIIR/NR 60/40), indicate that the blends may be used to the tubeless tire inner liner, without significant change in the mechanical and barrier properties in relation to the reference material, CIIR/CB 100/50, and decreasing the cost of the final product, since the CIIR is 80% more expensive than the NR.

## 1 INTRODUÇÃO

O pneu é uma das partes mais importantes de qualquer veículo automotor. É o pneu que suporta o peso do veículo e sua carga e faz o contato do veículo com o solo. O pneu transforma a força do motor em tração e é responsável pela eficiência da frenagem e pela estabilidade nas curvas. O revestimento interno é o componente de um pneu sem câmara de ar que é necessário para manter a alta pressão de ar no seu interior. O desenho do pneu objetiva alcançar altos níveis de desempenho em termos de resistência ao rolamento, tração e manuseio, os quais são somente alcançados na pressão de inflação ótima. Qualquer redução na pressão causa mais deflexão, calor e uma redução no desempenho. A fim de conseguir estes objetivos, o revestimento interno dos pneus radiais de aço deve ser feito com um composto de baixa permeabilidade que minimize a diminuição da pressão dos pneus [1].

Normalmente, o revestimento interno de pneus sem câmara de ar é fabricado com borracha butílica (IIR) ou com borrachas derivadas dessa por reação com halogênios (borracha clorobutílica (CIIR) e borracha bromobutílica (BIIR)) [2]. Dentre os elastômeros, a IIR e seus derivados são os que possuem o melhor desempenho referente à permeabilidade a gases e umidade, boa resistência ao intemperismo e alta estabilidade térmica [3]. Por outro lado, são elastômeros de custo elevado. A CIIR apresenta várias vantagens quando comparada à IIR, como elevada taxa de vulcanização, baixa deformação permanente à compressão e compatibilidade com a borracha natural (NR). Assim, ela pode formar uma blenda binária com a NR, que é um material de fonte renovável, de custo menor e que possui boas propriedades elásticas. Entretanto, comparada com a CIIR, a NR possui valor de permeabilidade maior, ou seja, enquanto a CIIR tem valor de  $Q = 5.10^{-18} \text{ m}^2 \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , o valor da NR é  $Q = 40.10^{-18} \text{ m}^2 \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a  $23^\circ\text{C}$  [1]. Por isso, neste trabalho é proposto o desenvolvimento de um nanocompósito com montmorilonita organicamente modificada (OMMT), visando melhorar a propriedade de barreira da blenda binária CIIR/NR.

Nanocompósitos consistem em uma classe de materiais na qual a partícula mineral, quando dispersa individualmente no polímero, possui dimensões em escala nanométrica. Argilas na forma lamelar, tais como a montmorilonita (MMT), são amplamente usadas como carga em borrachas e são compostas de silicatos em camadas com espessura de 1 nm e dimensões laterais de 200 - 300 nm [4].

Além da melhoria nas propriedades do polímero, tais como propriedades mecânicas, térmicas e resistência a solventes, a formação de nanocompósitos pode fornecer um



significante decréscimo na permeabilidade a gases destes materiais. A melhora no desempenho de barreira tem sido descrita para muitos sistemas poliméricos devido às características de alta razão de aspecto das monocamadas do silicato, no caso do uso da MMT como carga [3]. Importantes produtos industriais, que suportam elevadas pressões de ar, como por exemplo, o revestimento interno de pneus do tipo sem câmara de ar, demanda uma elevada propriedade de barreira contra a permeação de gases [3].

## **2 OBJETIVO**

O objetivo do presente trabalho é a obtenção de um nanocompósito polimérico para aplicação em um revestimento interno de pneu de passeio sem câmara de ar. Pretende-se obter um nanocompósito com propriedades térmicas, mecânicas e de barreira superiores aos compósitos convencionais, visando posterior aplicação na indústria de artefatos de borracha e até mesmo na indústria de pneus.

Para atingir este objetivo, foram produzidos nanocompósitos de CIIR, NR e misturas desses dois elastômeros, em diferentes proporções, utilizando um silicato lamelar organicamente modificado (montmorilonita – OMMT) e negro de fumo (NF).

Por fim, foram avaliadas as diferentes características dos nanocompósitos produzidos estabelecendo relações entre a morfologia obtida e as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo serão apresentados os principais aspectos teóricos referentes ao processo de fabricação do pneu e conseqüentemente a importância de se obter um revestimento interno de baixa permeabilidade. Além disso, serão apresentados os elastômeros utilizados na fabricação deste produto industrial, CIIR e NR, bem como as cargas, negro de fumo e OMMT, visando à obtenção de um nanocompósito com ganhos nas propriedades térmicas, mecânicas e, principalmente, na propriedade de barreira.

#### **3.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PNEUS**

O processo de fabricação do pneu consiste em seis processos básicos: mistura das cargas, elastômeros e produtos químicos em um misturador interno para a formação de compostos de borracha; calandragem dos tecidos e cordonéis de aço e revestimento dos mesmos com borracha; extrusão da banda de rodagem e componentes laterais; montagem do pneu com os diferentes componentes; vulcanização ou cura do pneu com calor e pressão e acabamento final, incluindo inspeção, armazenamento e expedição, os quais são detalhados a seguir [5].

As matérias-primas que formam os compostos de borracha, tais como elastômeros, agentes de cura, antioxidantes, antiozonantes, enxofre, agentes reforçantes, óxido de magnésio, carbonato de cálcio, óxido de zinco, negro de fumo, materiais de processamento e outros produtos químicos (segundo as aplicações a que são destinados os compostos) são misturadas mecanicamente em misturadores fechados, sendo posteriormente homogeneizadas em misturadores abertos, quando então a borracha resultante é enviada em tiras para extrusoras e calandras.

Para a banda de rodagem, laterais e enchimentos, a borracha é conformada por extrusão e cortada no tamanho adequado para cada pneu. Já o revestimento interno é conformado por calandragem.

Na calandra, os cordonéis de aço são revestidos por borracha em ambos os lados. A tela revestida de borracha é então cortada na largura e emendada para formar a lona de corpo e cintas nos tamanhos e ângulos apropriados.

No processo de fabricação dos talões, arames de aço de alta resistência são revestidos de borracha e enrolados, formando os frisos dos talões. Depois de reunidos aos revestimentos e enchimentos de talão são enviados ao processo de montagem do pneu.

No processo de construção, a carcaça e talões são reunidos em um tambor rotativo de conformação, sendo também nessa operação adicionados os outros componentes do pneu como os enchimentos e a banda de rodagem.

Após o processo de construção, o pneu é inserido no molde de vulcanização, onde é colocada no pneu uma bexiga inflável de borracha. Essa bexiga força o pneu contra o molde, conformando os desenhos da banda de rodagem e laterais.

Os componentes de borracha são vulcanizados por calor transferido do vapor ou água quente (em torno de 160 °C) dentro da bexiga, processando a moldagem. Esse calor resulta em modificações químicas e físicas nos compostos de borracha, quando os componentes são transformados da consistência plástica para a consistência elástica encontrada no pneu acabado. Assim, o processo de vulcanização liga química e fisicamente os vários componentes do pneu.

### **3.1.1 Revestimento interno de pneus sem câmara de ar**

Os principais componentes elastoméricos de um pneu radial são a banda de rodagem, o flanco e o revestimento interno, desenvolvidos com diversos elastômeros com funções específicas na estrutura do pneu. O revestimento interno é o componente de um pneu sem câmara de ar que é responsável por manter a alta pressão de ar no seu interior. O não contato do ar com a lona carcaça (Figura 1) fornecido pelo uso de revestimento interno de baixa permeabilidade serve para diminuir a degradação oxidativa do pneu. A pressão da carcaça e a oxidação podem enfraquecer o corpo do pneu e causar falhas através da fadiga por flexão ou perda de adesão entre os componentes [2]. A permeabilidade de um revestimento interno depende tanto da espessura quanto da permeabilidade do polímero usado [1].

O elastômero que geralmente é usado para o revestimento interno dos pneus sem câmara de ar é a CIIR, que possui baixa permeabilidade a gás e umidade, boa resistência ao intemperismo e alta estabilidade térmica [3]. Devido ao seu elevado custo, alguns estudos vêm sendo desenvolvidos visando à formação de blendas com permeabilidade inferior ou igual à CIIR [1].

Segundo a norma ABNT NBR NM 224 [6], que estabelece a terminologia para pneus, a nomenclatura básica para a estrutura de pneus radiais encontra-se na Figura 1.

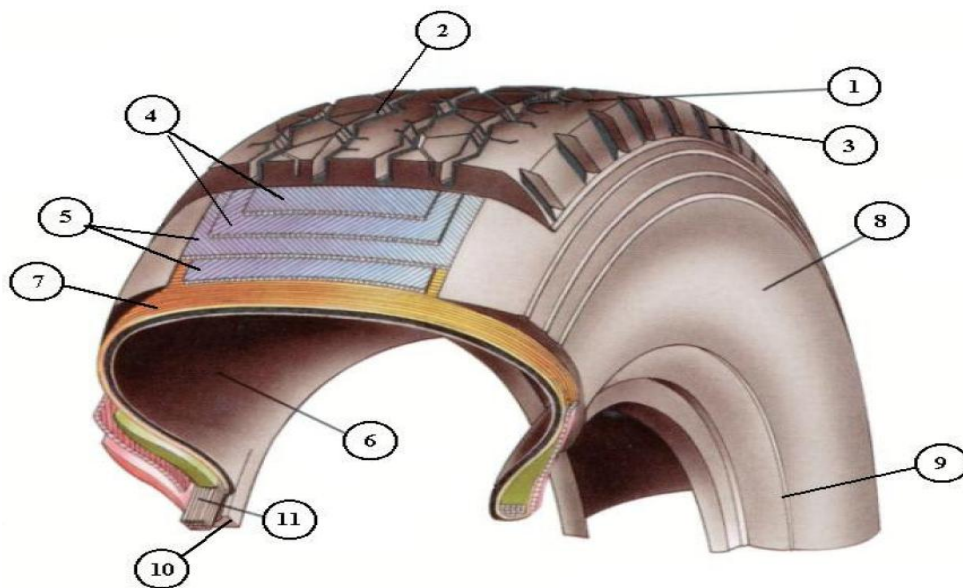


Figura 1. Seção transversal de um pneu [7].

- 1- banda de rodagem: parte do pneu que entra em contato com o solo;
- 2- sulcos: cavidades que recortam a superfície da banda de rodagem longitudinal e/ou transversalmente, definindo o seu desenho;
- 3- ombros: parte do pneu entre a banda de rodagem e os flancos;
- 4- lona(s) ou cinta(s) de proteção: parte exterior da estrutura resistente do pneu, que tem a finalidade de proteger as lonas/cintas de trabalho;
- 5- lonas ou cintas de trabalho: parte exterior da estrutura resistente do pneu radial, que tem a finalidade de estabilizar o pneu;
- 6- revestimento interno: toda a superfície interna do pneu, constituída de elastômeros que tem a função de proteção contra perda de ar;
- 7- lona carcaça ou lona de corpo: parte interior da estrutura resistente do pneu cujos cordonéis (elementos metálicos ou têxteis retorcidos que constituem a carcaça e dão resistência às lonas e/ou cintas) estendem-se de um talão a outro;
- 8- flancos ou costados: partes do pneu compreendidas entre os limites da banda de rodagem e os talões;
- 9- cordão ou filete de centragem: linha em relevo próxima da área dos talões que tem a finalidade de indicar visualmente a correta centralização do pneu no aro;
- 10- talões: partes do pneu que entram em contato com o aro, garantindo a sua fixação ao mesmo;
- 11- aro do talão: elemento metálico interno do talão.

### 3.2 BORRACHA CLOROBUTÍLICA (CIIR)

Haleto de butila é o copolímero elastomérico isobutileno-isopreno contendo um átomo de halogênio reativo. Ambas as versões, clorada ou bromada, estão comercialmente disponíveis. Por possuírem predominantemente uma cadeia de poliisobutileno saturado, muitas de suas propriedades são superiores à borracha butílica (IIR), como baixa permeabilidade a passagem de gases e umidade, resistência ao envelhecimento e ao intemperismo [2]. A borracha clorobutílica, por exemplo, apresenta várias vantagens em relação à IIR, como elevada taxa de vulcanização, baixa deformação permanente e compatibilidade com outras borrachas. Logo, a CIIR pode ser misturada com a NR, combinando assim a boa resistência ao ozônio e impermeabilidade a gases da CIIR [3] com a elasticidade da NR [8].

A CIIR representa uma variação da IIR e é obtida pela cloração dessa última, como mostra a Figura 2, sendo que o conteúdo de cloro varia de 1,1 a 1,3 %.

Com a introdução do átomo de cloro no grupo isopreno ocorre um aumento na polaridade do elastômero o que permite a formação de novas ligações cruzadas. A introdução do cloro também melhora a vulcanização e a adesão. Essa melhora na adesão é primordial para que a CIIR possa ser aplicada em revestimentos internos de pneus sem câmara de ar [2].

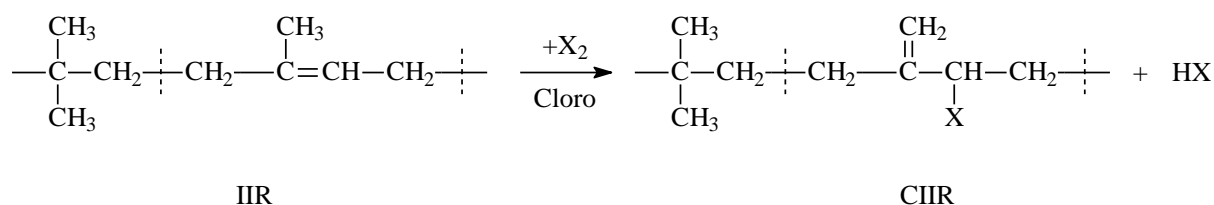


Figura 2. Reação de cloração da IIR para obtenção da CIIR, adaptado de [2].

### 3.3 BORRACHA NATURAL (NR)

A NR é o único elastômero extraído de fonte renovável, a seringueira (*Hevea brasiliensis*). É constituída basicamente de unidades estruturais do tipo cis-1,4-poliisopreno, (Figura 3) apresentando uma longa cadeia polimérica linear insaturada, com densidade em torno de 0,93 g cm<sup>-3</sup> a 20 °C [9], e elevada massa molar com larga distribuição e alta viscosidade.

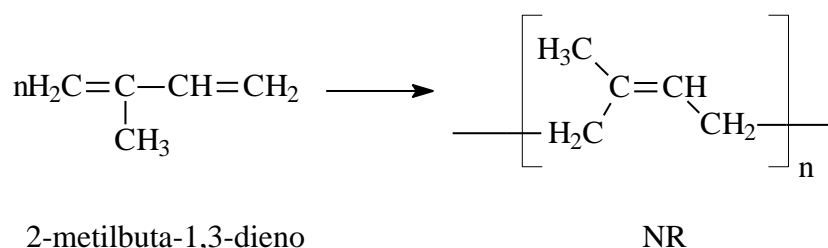


Figura 3. Reação de obtenção da NR, adaptado de [10].

Algumas propriedades da borracha mudam consideravelmente com a variação de temperatura. Conseqüentemente, as propriedades da “borracha crua” podem ser definidas como um material macromolecular que é amorfo a temperatura ambiente, tendo uma  $T_g$  (temperatura de transição vítrea) na faixa de  $-50$  a  $-80^\circ\text{C}$ . A borracha natural passa de um estado elastoplástico para um altamente elástico, quando submetida ao processo de vulcanização, o qual é feito pela reação da borracha natural com enxofre em altas temperaturas, onde ocorre a formação de ligações cruzadas na cadeia [11].

A borracha natural crua exibe elasticidade, que é a capacidade que certos materiais têm de permitir grande deformação sob baixa tensão, e quando removida a força, retorna quase que instantaneamente à condição inicial, sem perda significativa de forma e dimensões, em um processo reversível [12].

Os vulcanizados de borracha natural possuem propriedades de interesse tecnológico, especialmente boa resistência à tração combinada com uma boa elasticidade, resistência ao calor até  $80 - 90^\circ\text{C}$ , flexibilidade a baixas temperaturas (até cerca de  $-55^\circ\text{C}$ ) e excelentes propriedades dinâmicas exibidas durante solicitações cíclicas [9]. A borracha natural possui também uma boa resistência à abrasão, recuperação a quente/frio e adesão a tecidos e metais, uma boa resistência ao rasgamento e absorção de água e ainda uma boa resistência à deformação por compressão.

A borracha natural é um dos mais importantes elastômeros industriais entre muitos materiais de engenharia. A principal razão para a versatilidade da NR é o aumento abrupto na tensão sob deformação ( $\sim 300\%$ ) o qual é devido: à presença de componentes naturais tais como fosfolípidios e proteínas; à habilidade para cristalizar mediante alongamento no estado não vulcanizado e vulcanizado e à alta estereoregularidade [13].

Existem vários tipos de borracha natural, que apresentam diferenças significativas quanto ao processamento e às propriedades do vulcanizado. Estas características dependem do método de obtenção e preparação [14]. Invariavelmente, a NR apresenta pouca uniformidade em função de fatores climáticos, solo, processo de produção, entre outros fatores.

Por sua alta insaturação, requer elevado teor de enxofre (2,5 phr) e baixa dosagem de acelerador (1 phr) para obter um bom nível de vulcanização. A borracha natural é compatível com a maioria dos elastômeros sintéticos [15].

### 3.4 CARGAS

As cargas são materiais adicionados à borracha visando, geralmente, modificar características mecânicas e físicas, modificar propriedades de processo e reduzir o custo. O uso de cargas é, ao lado dos sistemas de cura, de primordial importância para a obtenção das propriedades desejadas aos compostos curados.

A diversidade de cargas utilizadas em compostos de borracha é grande e elas podem ser divididas em cargas de reforço, semi-reforçantes e de enchimento, como mostra a Figura 4 [16].

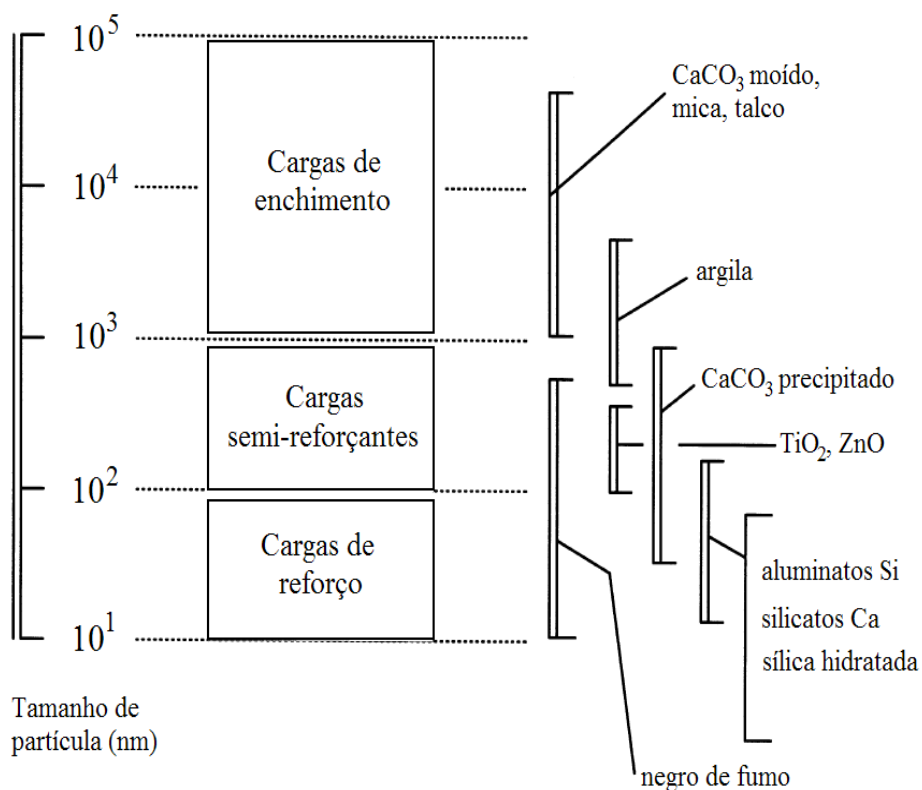


Figura 4. Classificação de cargas, de acordo com o tamanho médio de partículas, adaptado de [16].

As cargas de reforço possuem a função de reforçar os elastômeros tais como copolímero de estireno-butadieno (SBR), copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), ou



conservar as características dos elastômeros auto-reforçantes tais como NR, policloropreno (CR). A carga reforçante aumenta a dureza, a tensão de ruptura, o módulo e a resistência ao rasgamento e à abrasão de um composto [17]. Incluem-se em cargas reforçantes a maior parte dos negros de fumo, as sílicas, alguns silicatos sintéticos e, em menor grau, alguns tipos de caulim e carbonato de cálcio (finas partículas minerais). A característica de reforço de uma carga é devida, principalmente, ao tamanho de partícula; quanto menor o tamanho da partícula, maior será o reforço devido ao aumento da área superficial [16].

O negro de fumo (NF) é obtido a partir da combustão incompleta de derivados do petróleo. É composto de um arranjo complexo de partículas esféricas, cujo diâmetro varia de 10 a 90 nm. Essas partículas existem em várias formas de agregação, dependendo do processo de fabricação. Vários agregados unidos formam os chamados aglomerados [16]. Entretanto, os agregados são a menor forma de um dado tipo de negro de fumo que pode ser encontrada dispersa em um elastômero e é o tamanho da partícula que é responsável pelo efeito reforçante da carga. A Figura 5 ilustra as dimensões relevantes nas interações borracha-carga, utilizando dimensões típicas para o negro de fumo e para as cadeias poliméricas do elastômero [16].

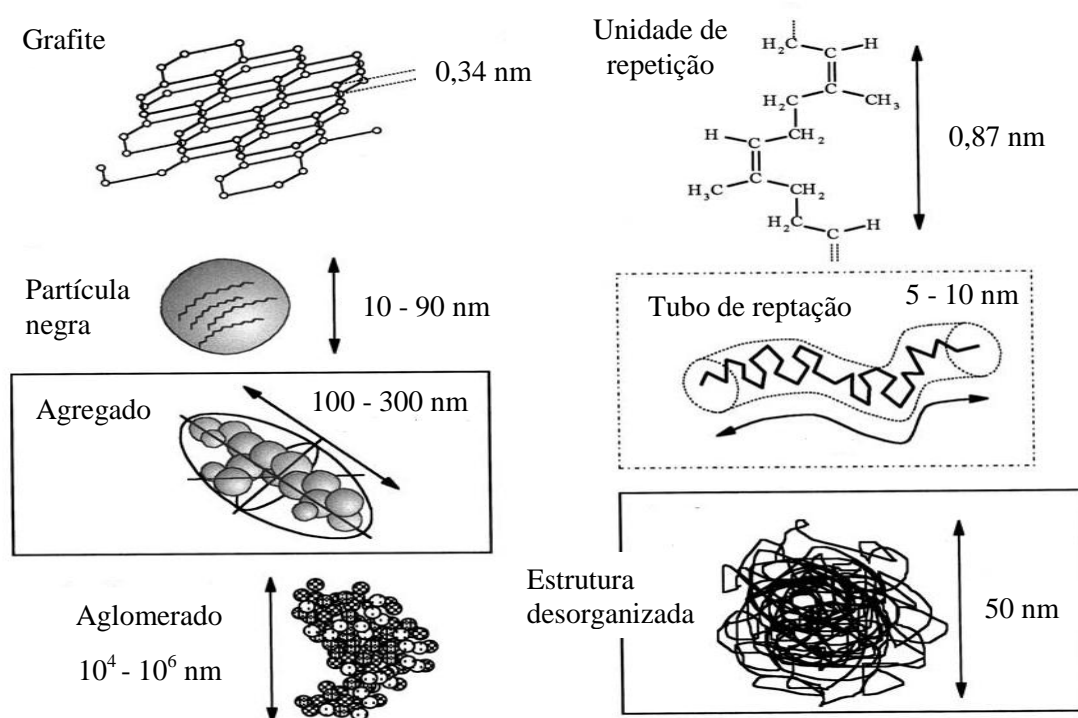


Figura 5. Dimensões relevantes nas interações borracha-carga, adaptado de [16].

Quatro formas podem ser reconhecidas para agregados de negro de fumo: esfera, elipse, linear e ramificada. Embora algumas correlações possam ser esperadas entre tais aspectos estruturais e a capacidade de reforço da carga, não há relação singular entre um tipo

particular de forma do agregado e a classificação padrão do negro de fumo. Além disso, várias formas podem coexistir em um dado tipo de negro de fumo.

O caráter de reforço do negro de fumo está relacionado ao tamanho da partícula elementar e à estrutura do agregado, essencialmente. A classificação ASTM do negro de fumo reflete a importância da estrutura do NF, como mostrado na Tabela 1. Todos os negros de fumo são classificados com respeito a quatro caracteres, Nxyz, onde N significa ‘cura normal’, ou seja, a carga não interfere na química de vulcanização e xyz são três dígitos que descrevem o caráter de reforço. O primeiro dígito, x, se refere ao tamanho médio típico da partícula elementar conforme ASTM D1765-13 [18] e é inversamente proporcional à área específica média. Os outros dois dígitos, yz, formam um número que descreve a estrutura do agregado: quanto mais alto yz, mais complexa é a estrutura do agregado e por isso seu caráter de reforço é maior [16].

Tabela 1. Classificação do negro de fumo, adaptado de [16].

Classificação Nxyz	ASTM D1765-13
x	Tamanho médio da partícula elementar (nm)
0	1-10
1	11-19
2	20-25
3	26-30
4	31-29
5	40-48
6	49-60
7	61-100
8	101-200
9	201-500

Como cargas semi-reforçantes, tem-se como exemplo os aluminossilicatos lamelares. Estes silicatos são formados por lâminas hidratadas com alta razão de aspecto (razão entre o comprimento e a espessura), apresentando assim maior influência sobre a propriedade de permeabilidade [19]. Embora esses silicatos venham sendo amplamente utilizados em muitas aplicações, tais como em revestimentos internos, sua habilidade de reforço é menor quando comparados ao negro de fumo [16, 20]. Portanto, várias pesquisas vêm sendo realizadas no intuito de substituir parcialmente o negro de fumo por silicatos lamelares como cargas de reforço, de modo a melhorar algumas propriedades dos vulcanizados [19, 21].

Cargas inertes ou de enchimento possuem a função de reduzir o custo do produto e conferir boas características de processamento, tais como a força imposta pelo material não-vulcanizado, extrusão uniforme, redução da dilatação do extrusado e diminuição da

nervura [17]. Como exemplo, pode-se citar o carbonato de cálcio, uma carga mineral que tem sido considerada vantajosa em compostos de borracha por causa do seu baixo custo.

### 3.5 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Em função das propriedades novas ou melhoradas que podem ser obtidas devido ao sinergismo entre os seus componentes, os nanocompósitos poliméricos têm sido foco de pesquisas há mais de 50 anos. Tais propriedades compreendem aumento de reforço mecânico, tenacidade, aumento da propriedade de barreira contra a permeação de gases, redução da inflamabilidade, propriedades elétricas e térmicas, compatibilização de blendas, entre outras [4, 22]. Por definição, nanocompósitos poliméricos são polímeros reforçados com nanopartículas em que uma ou mais dimensões encontram-se na faixa de 1 a 100 nm [23, 24].

Diversas nanopartículas estão atualmente sendo utilizadas no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Como mostrado na Figura 6, partículas em escala nanométrica são classificadas em 3 categorias dependendo de suas dimensões como segue [4, 25]:

- (a) Nanopartículas: Partículas em que as três dimensões encontram-se em escala nanométrica, como sílica e óxido de zinco;
- (b) Nanotubos: Quando duas dimensões estão na ordem de nanômetros e a terceira é maior, formando uma estrutura alongada, eles são geralmente referidos como nanotubos ou nanofibras. Exemplo: nanotubos de carbono e *nanowhiskers* de celulose.
- (c) Nanopartículas lamelares: As partículas que são caracterizadas por apenas uma dimensão em escala nanométrica. Estas partículas encontram-se na forma de folhas, na faixa de alguns nanômetros de espessura, enquanto que seu comprimento e largura podem estar na faixa de micrometros (por exemplo, montmorilonita e hidróxidos duplos lamelares).

Os nanocompósitos exibem propriedades físicas e químicas muito diferentes dos polímeros puros, devido à dispersão em escala nanométrica dos agentes de reforço e à alta razão de aspecto, maior que 1000 [26].

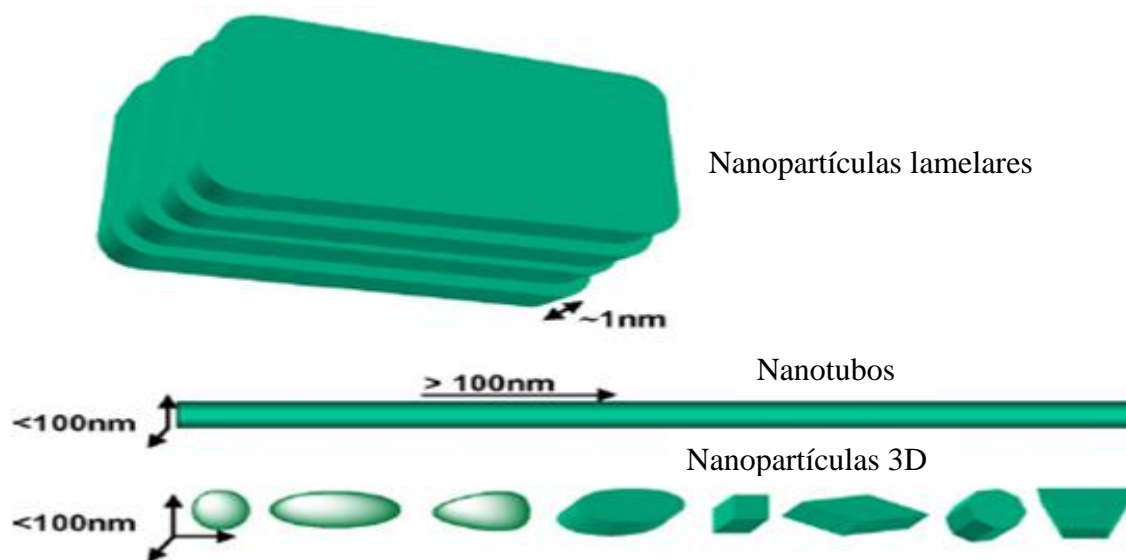


Figura 6. Vários tipos de materiais em escala nanométrica, adaptado de [24].

O efeito que cada nanopartícula exerce na matriz polimérica difere em função da sua área superficial, determinada pela razão de aspecto (razão entre o comprimento e a espessura) e suas características químicas (tipo e quantidade de grupos funcionais disponíveis para interagir com o polímero) [24]. A elevada área superficial das cargas favorece uma melhor interação com a matriz polimérica e, por isso, uma melhoria das propriedades mecânicas, estabilidade térmica e melhor propriedade de barreira. [7]. Além da razão de aspecto, outros fatores importantes são a concentração e a homogeneidade da distribuição da nanopartícula na matriz polimérica [7].

Portanto, a estrutura e as propriedades dos nanocompósitos poliméricos são afetadas por diferentes parâmetros, tais como tipo e teor de nanopartículas, afinidade polímero/nanopartículas, tipo de processamento e grau de dispersão na matriz [23].

Neste trabalho, optou-se pela utilização de filossilicatos como nanopartículas para a formação de nanocompósitos de borracha clorobutílica/borracha natural, pelo fato de serem materiais abundantes e de baixo custo. O filossilicato utilizado foi um silicato lamelar (montmorilonita). Suas características e propriedades serão apresentadas a seguir.

### 3.5.1 Filossilicatos como nanopartículas - Montmorilonita (MMT)

As argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a 2  $\mu\text{m}$ ) e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas

de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Além deles, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos [27].

A maioria dos trabalhos publicados até o momento tem se referido a nanocompósitos poliméricos baseados em silicatos lamelares [3, 28-30]. A combinação de vários fatores tem estimulado o uso da MMT na tecnologia de nanocompósitos, sendo eles: grande área superficial, em torno de  $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , capacidade de expansão [31], manutenção da transparência em algumas matrizes [32], flexibilidade de incorporação e sinergismo com outros aditivos além de baixo custo.

A montmorilonita (MMT), um membro do grupo esmectita, pertence à família dos filossilicatos 2:1, com composição  $M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , onde  $M$  é o cátion monovalente e  $x$  é o grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3). Sua estrutura cristalina consiste em duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas, formando uma estrutura de cerca de 1 nm, e dimensões laterais de 30 nm a diversos micrometros (Figura 7) [4]. Essas lamelas se organizam para formar pilhas com um espaçamento regular mantido por forças de Van der Waals, denominado espaçamento interlamelar ou galeria.

A substituição isomórfica no plano das lamelas (por exemplo, alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) substituído por magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) ou ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), ou magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) substituído por lítio ( $\text{Li}^+$ )) gera cargas negativas que são contrabalanceadas por cátions alcalinos e alcalinos terrosos, localizados entre as lamelas ou nas galerias [22], como mostrado na Figura 7. No estado natural, esta argila (MMT) existe como pilhas de muitas lamelas. A hidratação de íons sódio causa a expansão das galerias e a argila dilata; de fato, estas lamelas podem ser totalmente dispersas em água [23]. Os íons sódio podem ser trocados por cátions orgânicos. A modificação mais comum da MMT é realizada por troca iônica onde cátions inorgânicos do silicato são substituídos por cátions de amônio orgânicos [24]. Estes sais de amônio quaternário possuem cadeias de hidrocarbonetos e outros grupos ligados, como mostrado na Figura 8, os quais conferem o caráter anfifílico de surfactante [23]. A substituição dos íons de sódio por surfactantes pode expandir a galeria ou espaçamento interlamelar e este espaçamento pode aumentar de 2 a 3 vezes [23].

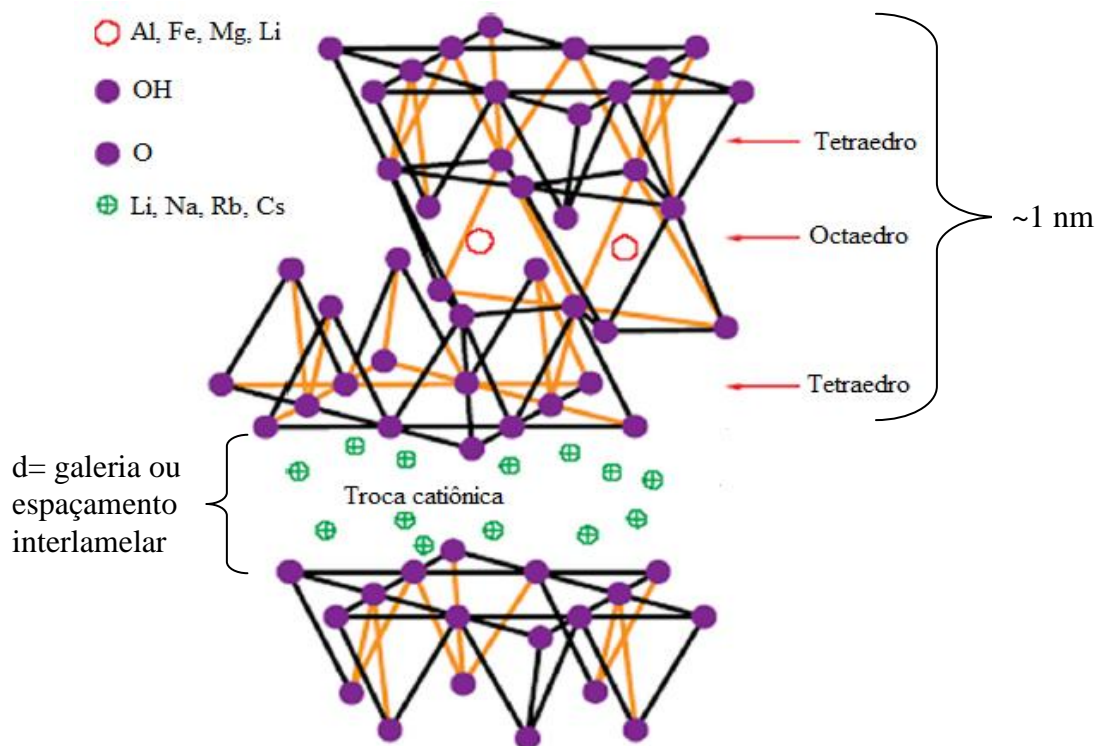


Figura 7. Estrutura dos filossilicatos 2:1, adaptado de [33].

Desta forma, a MMT que é hidrofílica na sua forma natural, e por isto sua dispersão em matrizes poliméricas é dificultada, se transforma em uma argila organicamente modificada tornando-se compatível com os polímeros [34]. Os grupos funcionais presentes nos modificadores podem servir como compatibilizantes entre a argila hidrofílica e o polímero hidrofóbico [35].

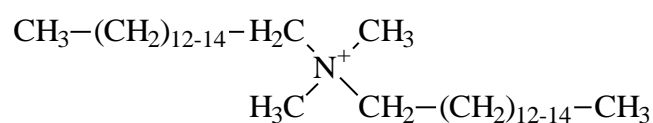


Figura 8. Estrutura do surfactante na Cloisite 15A, adaptado de [29].

A quantidade de carga negativa da argila é caracterizada pela capacidade de troca catiônica (CEC), expressa em meq/100 g de argila, que não é constante localmente, mas varia de camada em camada, e é considerada como um valor médio de todo o cristal [4, 22]. Dependendo da CEC da argila, da quantidade e do comprimento da cadeia do surfactante e do modo de preparação, as cadeias podem apresentar diferentes arranjos no interior da galeria, como mostrado na Figura 9, determinando assim o aumento no espaçamento basal obtido com a modificação [36]. Portanto, a escolha do tratamento orgânico e do tipo de surfactante influencia o grau de dispersão da MMT na matriz polimérica [31, 37-40].

Em função de sua estrutura lamelar, a MMT tem apresentado bons resultados em relação à melhoria da propriedade de barreira de materiais poliméricos. Esta redução na permeabilidade a gases se dá através da formação de um caminho tortuoso, no qual as nanopartículas atuam como barreiras impermeáveis ao gás, dificultando assim a sua passagem através do polímero. Neste contexto, a morfologia obtida é fundamental na determinação do efeito de barreira promovido pela incorporação destas nanopartículas [41].

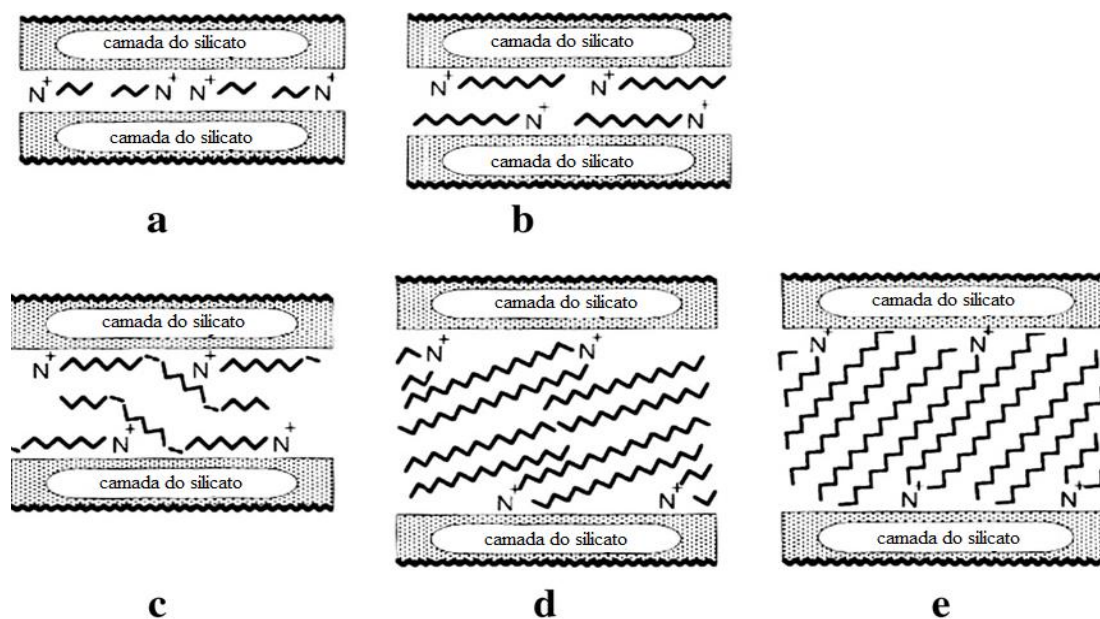


Figura 9. Orientações de íons alquilamônio nas galerias dos silicatos lamelares: (a) monocamada, (b) bicamadas, (c) camadas pseudo-trimoleculares e (d,e) arranjos tipo parafina de íons alquilamônio com diferentes ângulos de inclinação das cadeias alquílicas, adaptado de [36].

### 3.5.2 Morfologia de nanocompósitos

O grau de dispersão da argila na matriz polimérica e a homogeneidade desta dispersão determinam a eficácia do procedimento ou técnica de preparação do nanocompósito [4, 30]. Na Figura 10 estão apresentadas as principais estruturas que podem ser obtidas quando uma argila é dispersa em uma matriz polimérica:

- (a) quando o polímero é incapaz de intercalar entre as folhas do silicato, um compósito de fase separada (Figura 10a) é obtido, o qual possui propriedades na mesma escala de um microcompósito convencional [4, 24];

- (b) estrutura intercalada (Figura 10b) é formada pela inserção de cadeias de polímero entre as lâminas de silicato lamelar em proporções regulares, resultando em um espaçamento interlamelar homogêneo [4];
- (c) quando as camadas do silicato estão completamente e uniformemente dispersas na matriz polimérica, uma estrutura esfoliada é obtida (Figura 10c) [4].

O termo intercalação descreve o caso em que uma fração de polímero se move entre as lamelas de argila e causa uma separação menor do que 20 - 30 Å [42]. Esfoliação ou delaminação ocorre quando o polímero separa as camadas de argila por 80 - 100 Å ou mais [42]. Neste caso, a argila está uniformemente dispersa em uma matriz polimérica, maximizando as interações polímero-argila e levando a significativas melhorias nas propriedades físicas e mecânicas. Uma vantagem de nanocompósitos polímero/argila, especialmente com morfologia esfoliada, consiste na melhora da propriedade de barreira [3].

A estabilidade térmica do componente orgânico do modificador da argila e seu impacto na habilidade para esfoliar as camadas da argila são questões que devem ser consideradas. Como relatado por Cui [43], Fornes [44] e Dharaiya e colaboradores [45], os surfactantes orgânicos tradicionais baseados em íons alquilamônio usados para modificar argilas começam a mostrar mensurável degradação térmica em torno de 180 °C. Os subprodutos formados do colapso destes surfactantes orgânicos podem levar à degradação do polímero durante o processo de fusão ou a formação de um microcompósito ao invés de um nanocompósito [44, 45].

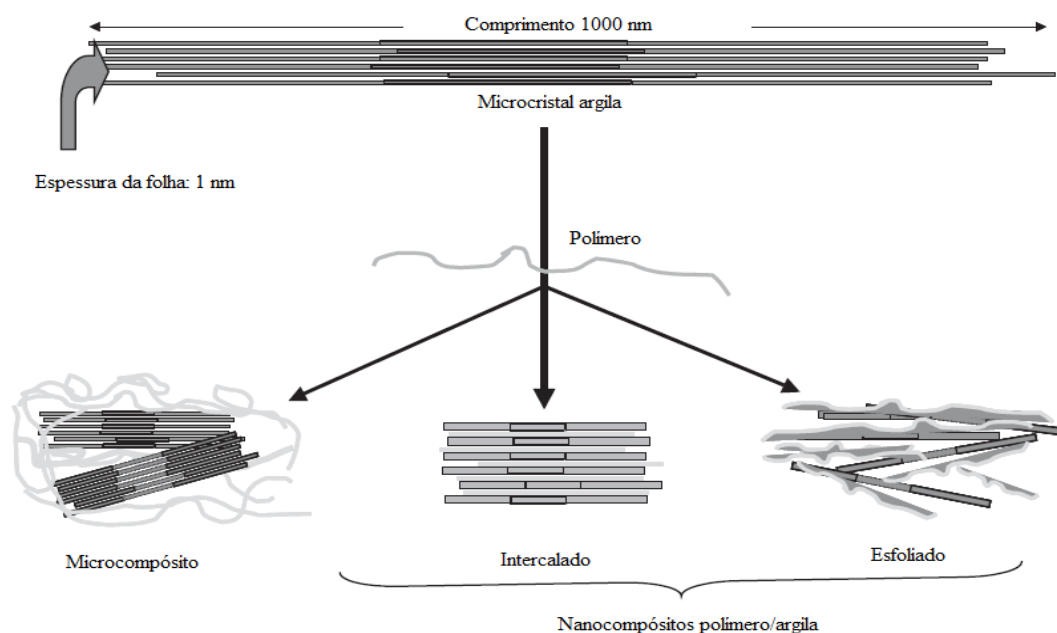


Figura 10. Morfologia de compósitos polímero-argila, adaptado de [46].



### 3.5.3 Propriedade de barreira

Na indústria de pneus, a permeabilidade a gases é uma importante propriedade para as borrachas aplicadas em materiais para revestimento interno. Borracha butílica halogenada tem a melhor propriedade de barreira a gases entre as diversas borrachas, mas seu alto preço limita sua aplicação em larga escala. Logo, é necessário encontrar compostos de borracha alternativos com preços menores, mas retendo a boa propriedade de barreira. Além da propriedade de barreira, as propriedades mecânicas também devem receber atenção, como por exemplo, resistência à tração em determinado alongamento [47].

Nanocompósitos poliméricos baseados em silicatos lamelares têm atraído interesse no campo da ciência e engenharia dos materiais por apresentarem vantagens em relação aos compósitos convencionais, pois oferecem potencial melhora nas propriedades mecânicas [4, 48], propriedades térmicas [4, 49], propriedade anti-chama [4, 30] e propriedade de barreira [3, 4]. Quando os silicatos lamelares com alta razão de aspecto são dispersos em escala nanométrica em uma matriz polimérica com uma orientação planar, há um aumento da distância de difusão porque um caminho muito mais tortuoso é criado para o gás difundido [47]. Tem sido relatado na literatura que a permeabilidade a gases através de filmes poliméricos pode ser reduzida de 50 a 500 vezes, mesmo com pequenos teores de nanopartículas [50]. Esta redução é devido ao decréscimo da mobilidade do polímero e do volume livre acessível para o transporte dos gases [51].

Vários nanocompósitos à base de argila utilizando como matrizes borracha natural (NR) [13, 52], borracha nitrílica (NBR) [53], copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) [54], borracha clorobutílica (CIIR) [3] e copolímero de estireno-butadieno (SBR) [55] têm sido preparados com sucesso e possuem propriedade de barreira melhorada.

Gatos e colaboradores [56] obtiveram nanocompósitos de borracha nitrílica hidrogenada (HNBR) com dois tipos de argila organicamente modificadas e compararam com um composto de HNBR puro e outro utilizando sílica precipitada como carga. Eles verificaram uma diminuição significativa na permeabilidade ao oxigênio dos nanocompósitos em relação ao composto de HNBR puro e com sílica. Isto devido ao caminho tortuoso percorrido pelo gás, em função da presença e ao grau de dispersão do silicato lamelar na matriz polimérica.

Embora numerosos estudos estejam disponíveis na literatura sobre o transporte de gases em polímeros, o desenvolvimento de sistemas poliméricos adequados para uma dada aplicação é ainda, empírico. A razão é relatada pelas complexas relações entre a estrutura do

polímero e as moléculas permeantes. Além disso, temperatura, solubilidade, pressão, polimorfismo, reatividade, orientação, conteúdo de carga e composição modificam o processo de transporte [41].

A permeação do gás através de uma membrana orgânica, tal como um filme polimérico, consiste de três processos [41, 51]:

- dissolução do gás na amostra;
- difusão do gás dissolvido através da amostra;
- dessorção do gás da amostra.

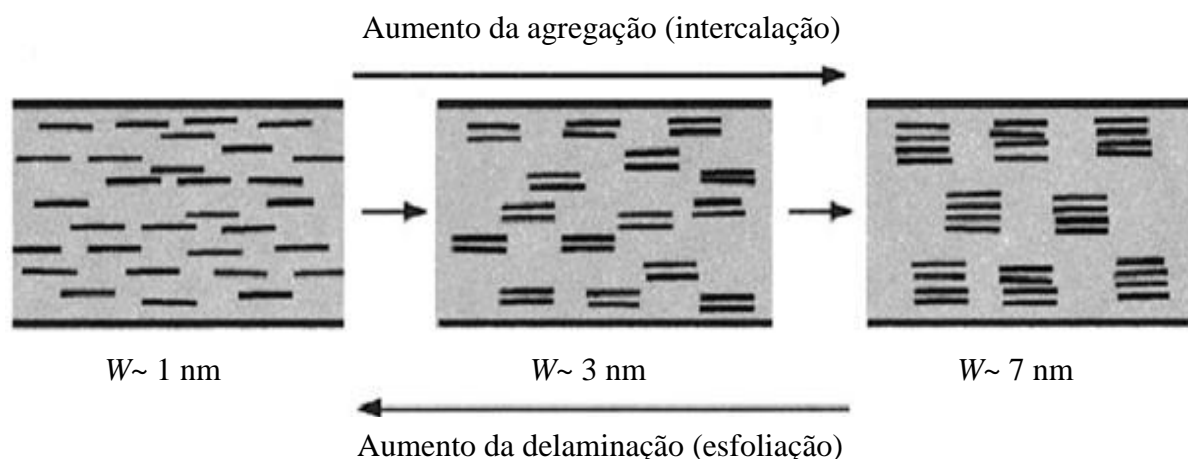
Após certo período de tempo, o qual depende do coeficiente de difusão e da espessura do filme, um estado estável de fluxo através do filme é obtido e a concentração permanece constante no decorrer do tempo [41].

Dentre os processos acima relatados, o processo de difusão desenvolve um papel importante na determinação da taxa global de permeação [57]. Vários fatores, tais como razão de aspecto das nanopartículas, dispersão e orientação devem ser levadas em conta para fornecer razoáveis correlações entre morfologia e comportamento da permeação de nanocompósitos poliméricos [51, 58].

Um sistema polimérico é, então, caracterizado por três coeficientes de transporte, os quais são o coeficiente de permeabilidade, solubilidade e o coeficiente de difusão. O coeficiente de permeabilidade,  $P$ , indica a taxa no qual o permeante atravessa o filme polimérico. O coeficiente de solubilidade,  $S$ , é a medida da quantidade de permeante sorvido pelo polímero quando equilibrado com uma dada pressão do gás ou vapor em uma temperatura particular e, finalmente, o coeficiente de difusão,  $D$ , indica quanto rápido um permeante é transportado através do sistema polimérico. Para um estado estável de permeação de gases em filmes homogêneos, o coeficiente de permeabilidade,  $P$ , pode ser escrito como o produto do coeficiente de difusão,  $D$ , e solubilidade,  $S$  [41].

$$P = D \cdot S \quad \text{Equação 1}$$

O grau de dispersão das nanopartículas é determinado pelo grau de delaminação/esfoliação da argila. Nanocompósitos com partículas lamelares completamente esfoliados apresentam maiores valores para o fator tortuosidade e razão de aspecto em comparação com nanocompósitos parcialmente esfoliados (Figura 11) e é muito mais efetivo para ser usado em membranas de barreira para gases [50]. Em contraste, partículas esféricas não influenciam a permeabilidade a gás dos polímeros, independente de seu diâmetro [41].



$W$  = espessura das pilhas

Figura 11. Influência do grau de delaminação/esfoliação no fator tortuosidade e razão de aspecto de nanopartículas, adaptado de [50].

Um modelo simples de permeabilidade para um arranjo regular de camadas foi proposto por Nielsen [59] e está apresentado na Figura 12. As nanopartículas são uniformemente dispersas e são consideradas como camadas retangulares com largura finita,  $L$ , e espessura,  $W$ . Sua orientação é perpendicular à direção da difusão [50]. O coeficiente de solubilidade deste nanocompósito é:

$$S = S_0(1 - \phi) \quad \text{Equação 2}$$

Onde  $S_0$  é o coeficiente de difusão do polímero puro e  $\phi$  é a fração de volume das nanopartículas que estão dispersas na matriz. Nesta aproximação, a solubilidade não depende da característica morfológica das fases [50].

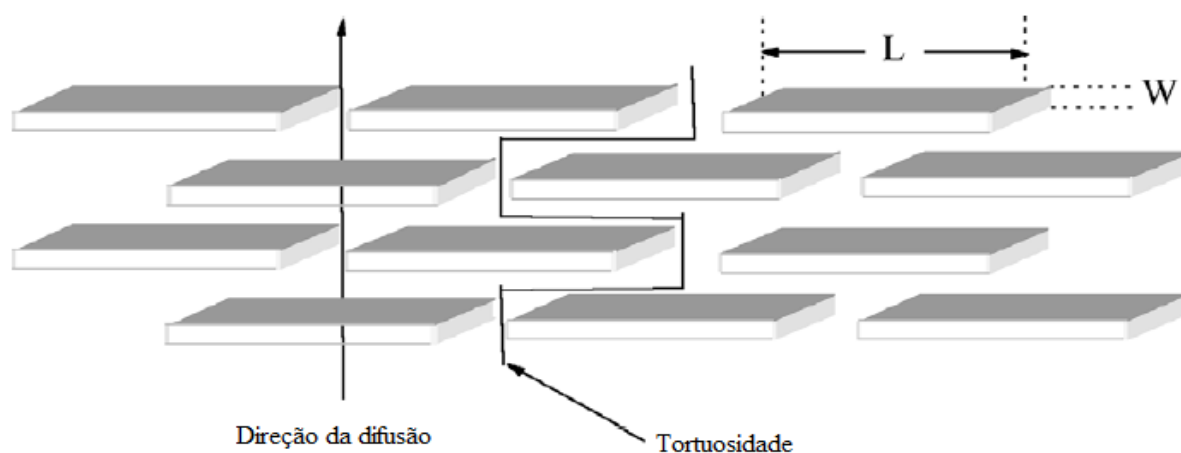


Figura 12. Arranjo regular de camadas retangulares em uma ordem paralela com sua direção principal perpendicular à direção da difusão, adaptado de [50].

Segundo este modelo, as camadas agem como barreiras impermeáveis para as moléculas difusas, forçando-as a seguir um caminho mais longo e mais tortuoso de modo a difundir através do nanocompósito [50].

O transporte molecular através de uma membrana polimérica depende também da quantidade de volume livre existente. O volume livre é devido a deficiências no empacotamento do polímero. O aumento do volume livre facilita o processo de difusão devido à criação de caminhos mais fáceis para os solutos.

Em nanocompósitos poliméricos, um fator crucial que afeta a propriedade de permeação é a agregação das camadas do silicato que leva ao decréscimo da razão de aspecto das nanopartículas. Estes aglomerados podem causar aumento no volume livre na matriz, o que favorece o transporte de gás no interior do nanocompósito, aumentando assim sua permeabilidade [50]. Consequentemente, a alteração na permeabilidade de tais sistemas é o balanço entre as propriedades de barreira das nanopartículas impermeáveis e o possível aumento do volume livre na matriz. Portanto, as nanopartículas podem nem sempre promover melhoria nas propriedades finais de barreira do material [50].

## 4 EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

Na preparação dos compostos, foram utilizados os seguintes materiais:

- borracha clorobutílica (CIIR) comercializada sob o código *Exxon chlorobutil 1066*, adquirida da ExxonMobil Chemical Company, com teor de cloro de 1,2% e viscosidade Mooney, podendo variar de 50 a 60 ML 1+8 a 100°C e de 33 a 43 ML 1+8 a 125°C;
- borracha natural (NR) do tipo GEB 10, comercializada por Borrachas Quirino, com viscosidade Mooney em torno de 87 ML 1+4 a 100°C;
- agente compatibilizante *HOMOGEN H*, blenda de resinas aromáticas, comercializado pela Quisvi Química, sendo caracterizado como um auxiliar de processo promovendo a homogeneização entre elastômeros de diferentes polaridades e viscosidades;
- argila montmorilonita comercializada sob o código *Cloisite® 15A* (OMMT), fornecida pela Southern Clay Products Inc., com capacidade de troca iônica (CEC) de 125 meq/100 g de argila, modificada com sal de amônio quaternário (43% em massa) e densidade de 1,66 g cm<sup>-3</sup>;
- negro de fumo, N-550, com tamanho de partícula médio de 40 a 48 nm e área superficial entre 40 e 49 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, da Columbian Chemicals do Brasil;
- óleo naftênico comercializado sob o código *Nytex 4700*, obtido da Nynas do Brasil, de densidade a 20 °C igual a 0,9391 kg dm<sup>-3</sup> e viscosidade a 40 °C entre 635 e 750 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>;
- sistema de cura:
  - óxido de zinco (Votorantim metais), 99,5 % de pureza, com área superficial entre 4 e 6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>;
  - ácido esteárico (ICSG Indústria Campineira de Sabão e Glicerina), ácido graxo saturado, obtido da estearina vegetal ou animal, com baixos níveis de ácidos insaturados;
  - óxido de Magnésio (Buschle & Lepper S.A), 89 % de pureza;
  - enxofre (Intercuf Indústria e Comércio Ltda.), com teor de óleo entre 0,8 e 1,2 %;
  - acelerador 2,2' ditiobis benzotiazol (MBTS) da Lanxess, 96 % de pureza;
  - acelerador dissulfeto de tetrametiluram (TMTD) da QuantiQ, 96 % de pureza.

## 4.2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

Com base em uma formulação padrão para revestimento interno de pneus sem câmara de ar, foram preparados os compostos conforme descrito na Tabela 2.

O processo de mistura foi realizado primeiramente em um misturador interno - Banbury, modelo COPE, numa quantidade de 1,15 kg por mistura, velocidade dos rotores de 50 rpm, com descarga numa temperatura de 125 °C. Na mistura parcialmente homogeneizada, foram incorporados os componentes de aceleração (enxofre e acelerador) em um misturador de rolos (misturador aberto) nas seguintes condições: temperatura de mistura de 70 °C, razão de fricção entre os cilindros de 1:1,5 e tempo de incorporação de 5 min.

Tabela 2. Formulações desenvolvidas.

Matéria-prima	Formulações (phr)															
	CIIR 100				CIIR/NR 80/20				CIIR/NR 60/40				NR 100			
Borracha clorobutílica (CIIR)	100	100	100	100	80	80	80	80	60	60	60	60	-	-	-	-
Borracha natural (NR)	-	-	-	-	20	20	20	20	40	40	40	40	100	100	100	100
Negro de fumo, N-550 (NF)	-	50	50	50	-	50	50	50	-	50	50	50	-	50	50	50
Cloisite 15A (C15A)	5	-	5	10	5	-	5	10	5	-	5	10	5	-	5	10
Óxido de zinco	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Óleo Naftênico	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Óxido de magnésio	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Homogen H	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Enxofre	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2,2' ditiobis benzotiazol, MBTS	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Dissulfeto de tetrametiluram, TMTD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS NÃO VULCANIZADOS

### 4.3.1 Viscosidade Mooney

A viscosidade está intimamente ligada à massa molar do elastômero. Quanto maior a viscosidade, menor a plasticidade do elastômero ou da composição e maior sua massa molar. Os ensaios de viscosidade Mooney foram realizados segundo a norma ASTM D1646-03 [60] em equipamento Mooney MV 2000 – Alpha Technologies na temperatura de 100 °C por cinco minutos (ML 1+4), sendo 1 minuto o tempo de pré-aquecimento e o tempo do teste de 4 minutos. Um rotor grande foi utilizado para a realização das medidas.

### 4.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), visando avaliar a entalpia de cura utilizando um equipamento TA Instruments DSC Q-2000, calibrado com índio. Todas as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) em uma faixa de temperatura de 40 até  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  e taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . As medidas foram realizadas conforme norma ASTM D3418-08 [61]. O cálculo da entalpia de cura foi corrigido descontando o teor de carga de cada formulação (Cloisite 15A e negro de fumo).

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS VULCANIZADOS

### 4.4.1 Reometria

Os parâmetros de vulcanização foram obtidos em um reômetro de disco oscilatório (Rheometer MDR 2000, Alpha Technologies), baseado na norma ASTM D2084-06 [62], à temperatura de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , amplitude de deformação de  $1^\circ$  e frequência de  $1,67 \text{ Hz}$ , com uma amostra de aproximadamente  $5 \text{ g}$ . A curva reométrica obtida, representada esquematicamente na Figura 13, forneceu os seguintes parâmetros: torque máximo ( $M_H$ ), torque mínimo ( $M_L$ ), tempo de segurança do processo ( $t_{s2}$ ) e tempo de vulcanização ( $t_{90}$ ).

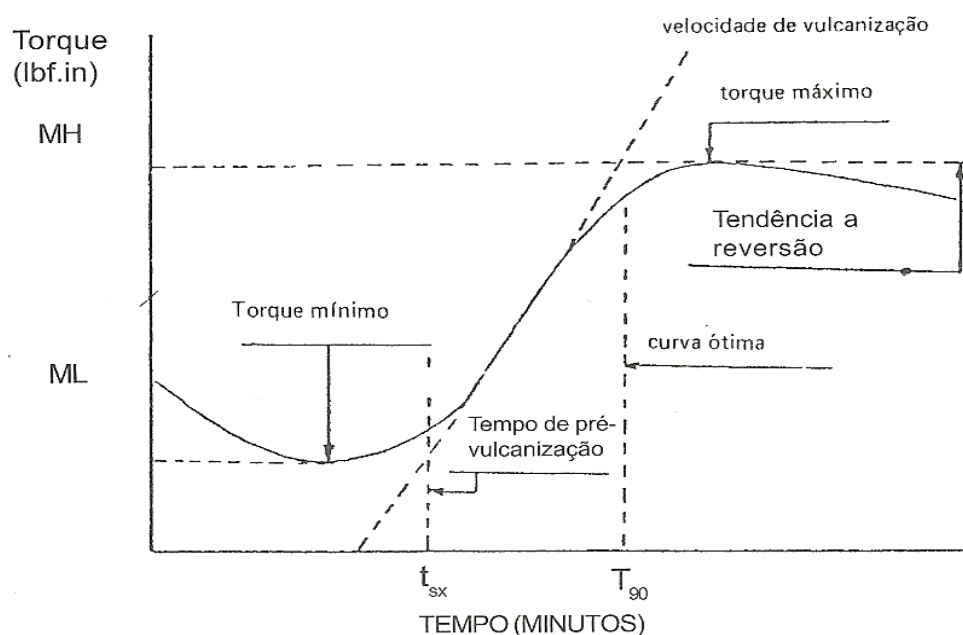


Figura 13. Representação esquemática da curva reométrica [14].

Segundo a norma ASTM D 5289-07 [63], as seguintes medidas podem ser obtidas da curva torque x tempo de vulcanização, conforme indicadas na Figura 13:

- torque máximo ( $M_H$ ): medida da rigidez ou módulo de cisalhamento da amostra completamente vulcanizada em dada temperatura de vulcanização obtida como ponto máximo da curva;
- torque mínimo ( $M_L$ ): medida da rigidez da amostra não vulcanizada obtida como o ponto mínimo da curva;
- tempo de segurança ou pré-vulcanização ( $t_{sx}$ ): medida do tempo no qual começa a vulcanização, indicado pelo aumento de uma ( $t_{s1}$ ) ou duas ( $t_{s2}$ ) unidades de torque acima do torque mínimo;
- tempo ótimo de vulcanização ( $t_{90}$ ): tempo necessário para se atingir 90% do torque máximo na curva reométrica.

#### 4.4.2 Confeção dos corpos de prova

A partir dos parâmetros de vulcanização obtidos no ensaio de reometria, foram confeccionados corpos de prova através de moldagem por compressão em uma prensa hidráulica marca Shultz, modelo PHS 15 T, e vulcanizados a temperatura de 150 °C e pressão de 15 MPa.

Foram confeccionadas placas com dimensões de 150 x 150 x 2 mm e cilindros com dimensões de 30 mm de diâmetro por 6 mm de altura. A partir das placas, os corpos de prova foram cortados com cunhos específicos para os ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao rasgamento.

#### 4.4.3 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD 600. As amostras, obtidas a partir dos corpos de prova de dureza, foram analisadas à temperatura ambiente, no modo de reflexão, usando os seguintes parâmetros: filtro de níquel, 40 kV, 30 mA, velocidade de varredura 0,5 ° min<sup>-1</sup>, passo 0,05° e tempo de aquisição 5 s. O espaçamento basal da argila foi estimado a partir do pico de difração (001) utilizando a lei de Bragg (Equação 3):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação 3}$$



Onde  $n$  corresponde à ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ),  $d$  é o espaçamento basal ( $\text{\AA}$ ) e  $\theta$  é o ângulo de incidência ( $^\circ$ ). Todos os padrões de difração foram normalizados em relação ao pico de maior intensidade.

#### 4.4.4 Dispersão

A análise de dispersão de negro de fumo foi realizada nas amostras vulcanizadas em um equipamento Dispergrader+ (Alpha Technologies). Foram confeccionados cilindros com dimensões de 30 mm de diâmetro por 6 mm de altura e a partir destes foram realizados 3 cortes em cada amostra, sendo nesses cortes realizadas as medidas de dispersão. O Dispergrader opera com uma fonte de luz em um ângulo de  $30^\circ$  com respeito à superfície observada e utiliza uma ampliação de 100 vezes. A imagem fornece pontos claros que estão associados com a carga e aglomerados, enquanto que o fundo escuro está relacionado com a matriz polimérica.

#### 4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das amostras foram obtidas com tensão de aceleração de 15 kV em um equipamento de marca Shimadzu SSX-550 Superscan. O recobrimento utilizado foi de ouro com um tempo de duração de 3 minutos. O mapeamento composicional das amostras foi realizado utilizando-se a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para confirmar a presença de Cl e Si nas amostras.

#### 4.4.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As misturas vulcanizadas foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), visando verificar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos compostos. Todas as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) em uma faixa de temperatura de  $-90$  até  $150^\circ\text{C}$  e taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ . As medidas foram realizadas conforme norma ASTM D3418-08 [61].

#### 4.4.7 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos compostos obtidos foi analisada através de análise termogravimétrica (TGA). Os experimentos foram realizados em um equipamento TA Instruments Q-5000. As amostras foram aquecidas de 50 °C a 550 °C a uma taxa de 20 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min<sup>-1</sup>). Após atingir a temperatura de 550°C, elas sofreram resfriamento até 310 °C. Então, houve a mudança na purga de gás nitrogênio para ar sintético. As amostras foram novamente aquecidas até 790 °C sob atmosfera de ar sintético (50 mL min<sup>-1</sup>). O teor inorgânico (resíduo a 790 °C), juntamente com as temperaturas características de degradação T<sub>5%</sub> e T<sub>p</sub>, que são respectivamente a temperatura inicial de decomposição (para 5% de perda de massa) e a temperatura de máxima taxa de degradação (obtida a partir do pico da DTG) foram determinadas. As medidas foram realizadas conforme norma ASTM D6370-09 [64].

#### 4.4.8 Densidade

A densidade dos compostos foi determinada segundo norma ASTM D297-06 [65] em equipamento marca Wallace. O cálculo da densidade das amostras foi realizado através da Equação 4.

$$\rho = \frac{0,9971 \times m_a}{m_a - m_b} \quad \text{Equação 4}$$

Sendo:

$\rho$  é a densidade da amostra a 25 °C, em g·cm<sup>-3</sup>;

$m_a$  é a massa da amostra no ar, em g; e

$m_b$  é a massa da amostra na água, em g.

#### 4.4.9 Dureza

A dureza é definida como uma medida da resistência imposta à penetração de uma superfície por um instrumento de dimensões determinadas e sob carga também determinada. O ensaio de dureza Shore A foi realizado segundo a norma ASTM D2240-05 [66], em um durômetro Shore A Teclock, modelo GS709.

#### 4.4.10 Resistência ao rasgamento

O ensaio de resistência ao rasgamento dos compostos foi realizado segundo a norma ASTM D624-00 [67]. A célula de carga e a velocidade de separação das garras utilizada foram de 5 kN e 500 mm min<sup>-1</sup>, respectivamente. Os corpos de prova utilizados foram do tipo C, especificado na norma. O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Tensometer 2000 (T2000), marca Alpha Technologies. Os corpos de prova foram ensaiados após 16 h de condicionamento a 23 ± 2 °C [68]. Cinco corpos de prova de cada amostra foram analisados e a média e o desvio padrão foram calculados.

#### 4.4.11 Resistência à tração

A tensão e alongamento na ruptura e módulo a 100% das amostras foram determinadas por ensaio de resistência à tração conforme norma ASTM D412-06 [69], com corpos de prova do tipo C, especificado na norma. Foi utilizada célula de carga de 5 kN e velocidade de separação das garras de 500 mm min<sup>-1</sup>. O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios Tensometer 2000 (T2000), marca Alpha Technologies. Os corpos de prova foram ensaiados após 16 h de condicionamento a 23 ± 2 °C [68]. Cinco corpos de prova de cada amostra foram analisados e a média e o desvio padrão foram calculados.

#### 4.4.12 Permeabilidade ao oxigênio

As análises de permeabilidade ao oxigênio foram realizadas em um equipamento L100-5000: *Nanometric gas permeability tester*, conforme a norma ASTM F1927-07 [70]. As medidas foram realizadas à temperatura de 23 °C, com um fluxo de oxigênio de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Os ensaios permitiram determinar a taxa de permeabilidade ao oxigênio, ou seja, o volume de oxigênio que passa pela espessura da amostra, por unidade de área e tempo. O coeficiente de permeabilidade ao oxigênio ( $P'O_2$ ) é calculado através da Equação 5:

$$P'O_2 = PO_2 \cdot l \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $PO_2$  é a permeância ao oxigênio (cm<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) e  $l$  é a média da espessura da amostra (mm). O ensaio foi encerrado automaticamente após a estabilização da permeação do gás.

#### 4.4.13 Envelhecimento acelerado em estufa

Para cada composto, corpos de prova foram submetidos ao envelhecimento acelerado em estufa com circulação forçada de ar (Marconi, modelo MA 035), à temperatura de 70 °C durante 72 horas. Após o envelhecimento das amostras, foram determinadas as propriedades dos compostos através dos ensaios de resistência à tração e resistência ao rasgamento. Os valores foram comparados com os resultados obtidos antes do envelhecimento, e foi determinado o percentual de retenção de propriedade através da Equação 6.

$$\% \textit{retenção} = \left( \frac{P_{final}}{P_{inicial}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Sendo:

$P_{final}$  é o valor da propriedade após o envelhecimento; e

$P_{inicial}$  é o valor da propriedade antes do envelhecimento.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais deste trabalho. A discussão será dividida em duas partes: inicialmente, serão apresentados os resultados obtidos dos compostos não vulcanizados e em seguida, serão analisados os resultados dos compostos vulcanizados.

### 5.1 VISCOSIDADE MOONEY E ENTALPIA DE VULCANIZAÇÃO POR DSC

Na Tabela 3 estão descritos os valores de viscosidade Mooney e entalpia de cura dos compostos desenvolvidos.

Tabela 3. Resultados de viscosidade Mooney e entalpia de cura dos compostos.

Amostras	Viscosidade Mooney (ML 1+4 a 100°C)	Entalpia de cura, $\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> )
<b>CIIR</b>	<b>50 – 60*<sup>a</sup></b>	
5C15A	34	25,1
50NF	67	23,5
5C15A + 50NF	63	21,6
10C15A + 50NF	60	19,2
<b>CIIR/NR 80/20</b>		
5C15A	32	14,5
50NF	63	12,6
5C15A + 50NF	61	12,4
10C15A + 50NF	56	7,2
<b>CIIR/NR 60/40</b>		
5C15A	33	10,2
50NF	62	13,8
5C15A + 50NF	58	9,2
10C15A + 50NF	54	3,9
<b>NR 100</b>	<b>85*</b>	
5C15A	41	1,3
50NF	69	4,8
5C15A + 50NF	63	3,3
10C15A + 50NF	64	2,1

Legenda:

5C15A = formulações com 5 phr de C15A

50NF = formulações com 50 phr de NF

5C15A + 50NF = formulações com 5 phr de C15A e 50 phr de NF

10C15A + 50NF = formulações com 10 phr de C15A e 50 phr de NF

\*Fornecido pelo fabricante

<sup>a</sup> ML 1+8 a 100°C

Para os nanocompósitos desenvolvidos apenas com argila modificada, os valores de viscosidade Mooney diminuíram em relação aos compostos somente com NF. Tais reduções na viscosidade são frequentemente atribuídas ao alinhamento das lâminas da argila paralelamente à direção do cisalhamento aplicado [71] e também no caso dos nanocompósitos devido à pequena quantidade de carga adicionada, comparativamente àquela de NF.

A incorporação de uma pequena quantidade de argila modificada às formulações contendo negro de fumo causou uma redução nos valores de viscosidade. Este comportamento pode ser causado pelo deslizamento das moléculas de borracha devido ao efeito lubrificante das camadas de argila e orientação das camadas de silicato intercaladas sob cisalhamento como mostrado na Figura 14 [3].

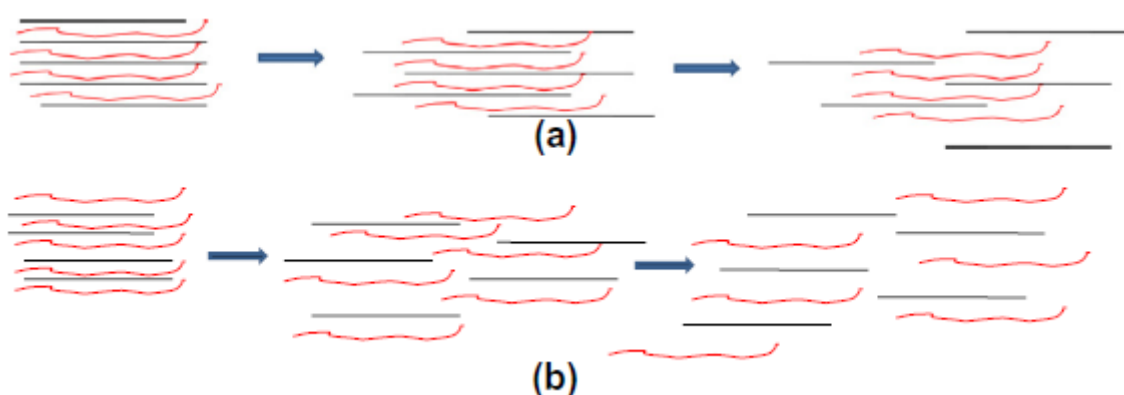


Figura 14. Deslizamento das cadeias poliméricas devido ao efeito lubrificante das camadas de argila em (a) sistema completamente esfoliado e (b) sistema parcialmente intercalado/esfoliado [3].

De maneira geral, com exceção da matriz de NR, os nanocompósitos contendo apenas C15A foram os que mostraram maiores valores de entalpia de cura ( $\Delta H$ ), pois nos compostos obtidos somente com NF a quantidade elevada de carga (50 phr), dificulta a vulcanização devido ao impedimento físico provocado pelos agregados.

Para os compostos com C15A e NF, à medida que o teor de NR vai aumentando, a entalpia de cura tende a diminuir. Isto pode estar relacionado à melhor interação da C15A com a matriz NR, promovendo a intercalação/esfoliação e, conseqüentemente, dificultando a reação de cura.

A adição de C15A às formulações contendo negro de fumo provocou uma redução nos valores de  $\Delta H$ , sendo novamente mais acentuado nas formulações contendo NR. Esses resultados podem ser atribuídos à boa interação e à adesão interfacial entre as nanopartículas e a matriz polimérica na presença de negro de fumo [72].

Tem sido observado na literatura que o efeito das cargas inorgânicas na reação de vulcanização é complexo e depende do tipo da carga. Bhaumick e colaboradores [73] verificaram que a adição de até 20 phr de carga inorgânica em formulação de borracha natural contendo enxofre causou um aumento na entalpia de reação, a qual teve um decréscimo para quantidades superiores a 20 phr de carga inorgânica.

## 5.2 CARACTERÍSTICAS DE CURA

A Figura 15(a) apresenta os resultados de torque mínimo ( $M_L$ ) e torque máximo ( $M_H$ ) dos compostos desenvolvidos. Os nanocompósitos contendo apenas C15A foram os que mostraram menores valores de  $M_H$  e  $M_L$ , devido ao fato de que estas formulações não possuem negro de fumo em sua composição. Consequentemente, ocorreu também uma redução nos valores de viscosidade Mooney do material não vulcanizado (Tabela 3). Nota-se um acréscimo no  $M_H$  com a incorporação de NR devido a sua maior rigidez em comparação com a CIIR.

Para os compostos contendo negro de fumo foram observados valores similares de  $M_L$ , independente do teor de C15A e da composição da blenda. De maneira geral, semelhante aos nanocompósitos anteriores que continham somente C15A, os valores de  $M_H$  também mostraram um acréscimo com o aumento do teor de NR na formulação. A adição de C15A aos compostos contendo negro de fumo provocou uma diminuição dos valores de  $M_H$ . Esse resultado pode estar relacionado com a intercalação da argila pelas cadeias poliméricas, o que dificulta a formação de ligações cruzadas e consequentemente diminui a rigidez do material [74]; com uma dispersão não satisfatória, a nível nanométrico, da argila na matriz; e com um excesso de C15A, principalmente nos nanocompósitos com 10 phr. Além disso, este decréscimo no torque máximo pode ter sido causado pelo modificador orgânico utilizado na argila que pode agir como um lubrificante, resultando assim, em um decréscimo no  $M_H$  [75]. Entretanto, os nanocompósitos CIIR/NR/C15A/NF 100/0/5/50 e 0/100/5/50 apresentaram um pequeno aumento de  $M_H$  que pode estar correlacionado a melhor dispersão da C15A na matriz [20].

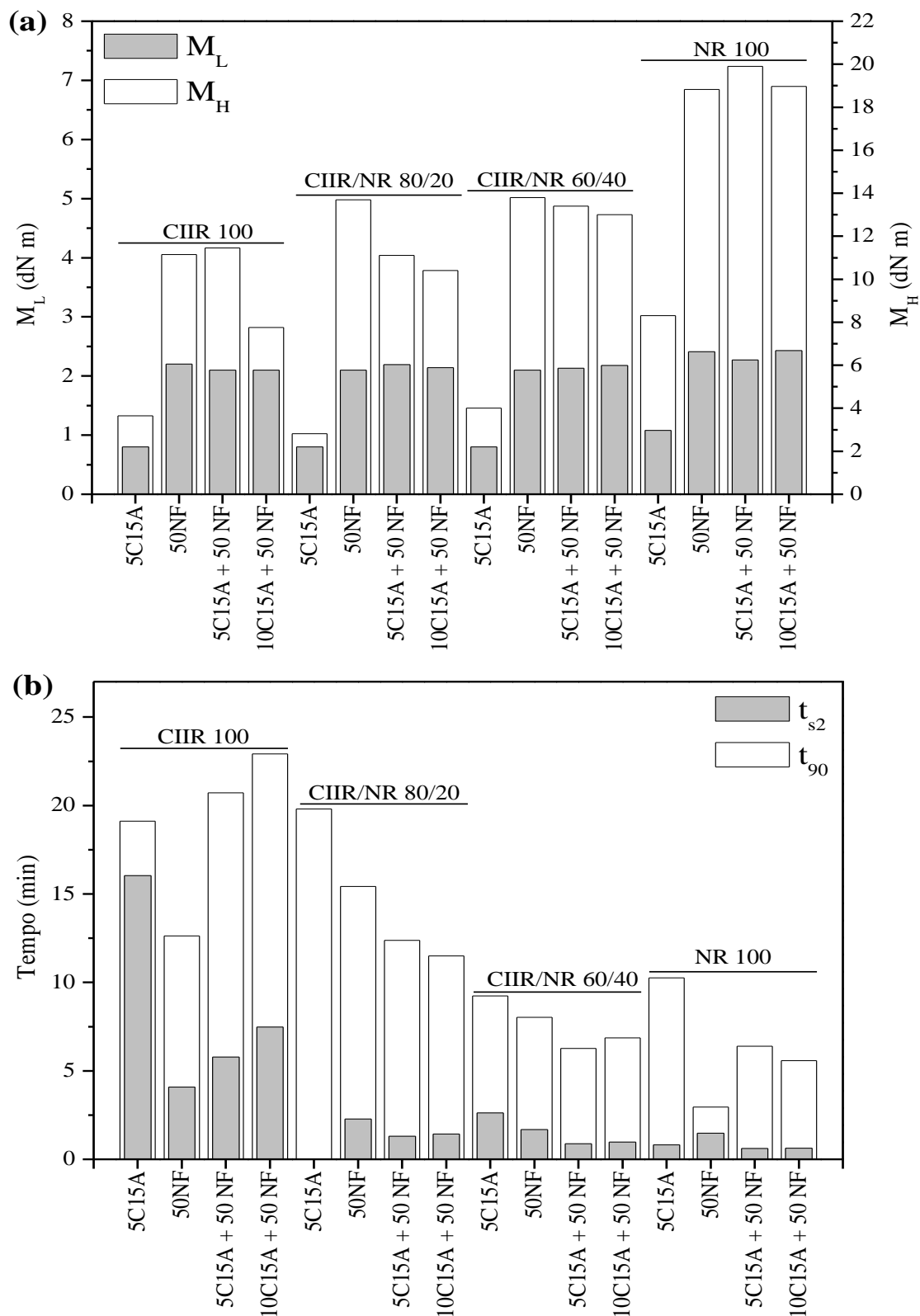


Figura 15. Propriedades reométricas dos compostos: (a)  $M_L$  e  $M_H$  e (b)  $t_{90}$  e  $t_{s2}$ .

Legenda - 5C15A = formulações com 5 phr de C15A; 50NF = formulações com 50 phr de NF; 5C15A + 50NF = formulações com 5 phr de C15A e 50 phr de NF; 10C15A + 50NF = formulações com 10 phr de C15A e 50 phr de NF.



A Figura 15(b) apresenta o tempo de vulcanização ( $t_{90}$ ) e o tempo de segurança do processo ( $t_{s2}$ ) dos compostos desenvolvidos. Nota-se que o  $t_{90}$  dos compostos contendo apenas NF diminui quando comparado aos nanocompósitos contendo apenas C15A. Esta tendência em diminuir o  $t_{90}$  é devido ao pH neutro ou levemente alcalino do NF que aumenta a taxa da reação de vulcanização do elastômero [19]. No caso dos nanocompósitos NR 100 contendo C15A e NF, o tempo de cura apresentou um valor intermediário aos anteriores. Quando se adiciona C15A aos compostos de CIIR 100 com NF, nota-se um aumento no  $t_{90}$ . Isto pode ser devido à intercalação desta argila pelas cadeias poliméricas, dificultando a reação de cura. No caso das blendas, a tendência apresentada para cada nanocompósito é do valor de  $t_{90}$  diminuir com o aumento no teor de NR na mistura, aproximando-se dos valores apresentados pela NR 100.

A Figura 15(b) mostra ainda que o menor tempo de segurança ( $t_{s2}$ ) apresentado corresponde aos compostos NR 100. Além disso, o  $t_{s2}$  diminui com a adição de argila modificada à NR e às blendas poliméricas com negro de fumo. Este efeito pode ser atribuído aos grupos amônio, os quais são provenientes da organofilização da argila [74], onde a combinação sinérgica do acelerador MBTS com uma amina produz um efeito acelerador particular na reação de vulcanização da borracha natural [48]. Pode ser observado que o tempo de segurança e o tempo de cura dos nanocompósitos com CIIR 100 aumentaram em relação ao composto padrão, CIIR/NF 100/50, demonstrando uma menor interação entre a C15A e a CIIR. Isto também pode ser devido à razão de agentes vulcanizantes/insaturações, a qual é menor para a CIIR, um fator importante para a formação de ligações cruzadas [76].

### 5.3 MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS

A técnica de difração de raios X é a técnica mais utilizada para a caracterização da estrutura dos silicatos lamelares e nanocompósitos poliméricos. A mudança no espaçamento entre camadas é observada a partir da posição do pico nos gráficos de DRX de acordo com a equação de Bragg,  $n\lambda = 2d \sin\theta$ , onde  $n$  corresponde à ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda da difração incidente,  $d$  é o espaçamento basal e  $\theta$  é o ângulo de incidência [4].

Como mostrado na Figura 16, um deslocamento para ângulos menores do pico de difração característico da argila pura sugere um aumento no espaçamento entre camadas/galerias da argila o qual é denominado intercalação. Um desaparecimento do pico de difração da argila indica possível esfoliação das lamelas da argila e um alargamento do pico é

considerado ser um resultado da esfoliação [77]. Quando nenhum pico é observado no DRX é porque houve perda do registro estrutural das camadas [4].

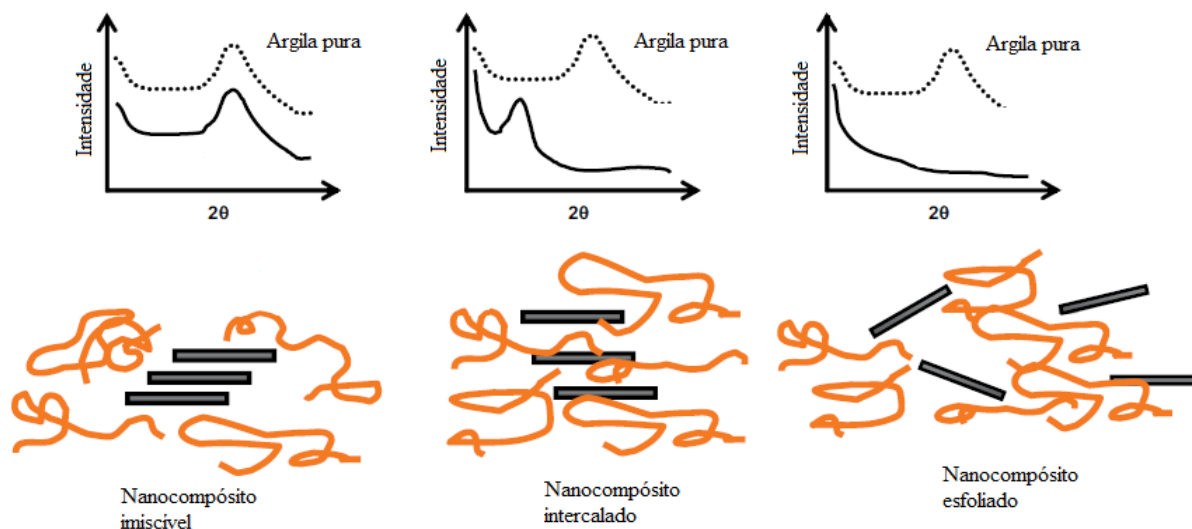


Figura 16. Ilustração de diferentes estados de dispersão de argilas em polímeros com resultados de WAXD, adaptado de [23].

Um dos pré-requisitos para reforço de borracha é a boa dispersão da carga. Portanto, é necessário investigar o estado de dispersão da argila e do negro de fumo na borracha. A dispersão do negro de fumo ficou acima de 97% para todas as formulações desenvolvidas.

Das curvas de difração de raios X mostradas na Figura 17, pode ser observado que, no caso da argila organicamente modificada, um pico aparece em  $2\theta = 2,65^\circ$  que corresponde a um espaçamento de 3,29 nm, e outro pico em  $7,00^\circ$  de menor intensidade que pode ser atribuído à alguma agregação de estruturas na argila pura [78]. Estes picos são característicos da argila C15A.

Para todos os nanocompósitos, pode-se observar o deslocamento dos picos característicos da argila para ângulos menores. Além disso, o aparecimento de picos de segunda e terceira ordem, juntamente ao  $d_{(001)}$ , indica que a estrutura intercalada da argila mantém um alto grau de ordenamento [31, 79]. Estes resultados sugerem uma intercalação da argila [76], que pode ser pelas cadeias poliméricas e/ou aditivos. Na faixa de ângulo  $2\theta$  entre  $1,5^\circ$  e  $2,5^\circ$ , se observa picos de difração da nanopartícula intercalada pelo polímero, e a intensidade destes depende tanto da concentração de argila, pois, normalmente, quanto maior a concentração de argila maior a intensidade do pico, como do arranjo espacial e da distribuição da nanopartícula intercalada na área de varredura do raio X.

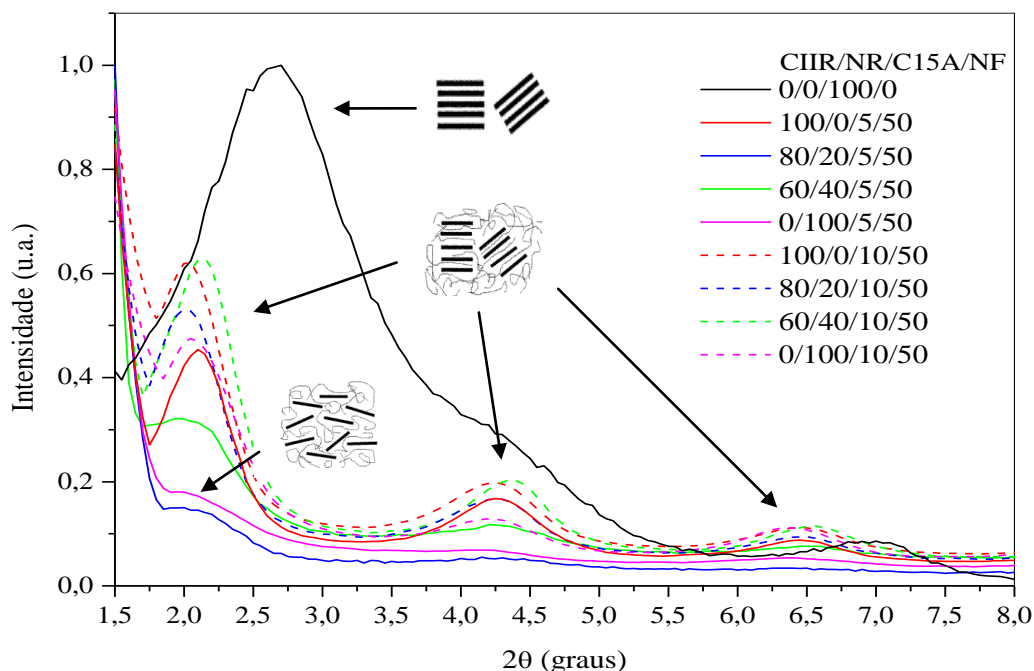


Figura 17. Resultados de difração de raios X da C15A e dos nanocompósitos desenvolvidos.

Na presença de negro de fumo algumas nanopartículas podem estar presas na estrutura obstruída do negro de fumo, o que reduz a chance de intercalação/esfoliação [80]. No entanto, para as amostras CIIR/NR/C15A/NF 0/100/5/50 e 80/20/5/50, a diminuição na intensidade e o alargamento dos picos característicos da C15A é um indicativo de que nessas amostras ocorreu predominantemente a esfoliação da C15A na matriz polimérica.

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada para verificar a superfície fraturada criogenicamente dos nanocompósitos contendo 10 phr de C15A e 50 phr de negro de fumo, como mostrado na Figura 18.

A micrografia obtida para o nanocompósito CIIR/NR/C15A/NF 100/0/10/50 (Figura 18a) revela uma superfície mais lisa que o nanocompósito CIIR/NR/C15A/NF 0/100/10/50 (Figura 18b), sendo que em ambas as micrografias estão presentes algumas pequenas partículas na superfície da matriz. Estas partículas provavelmente são oriundas de óxidos metálicos (ZnO e MgO) que são utilizados na cura da borracha [81]. A suavidade da superfície fraturada indica falha uniforme na matriz de CIIR sem qualquer região mais fraca mecanicamente para iniciar a propagação de rachaduras.

A morfologia de blendas poliméricas depende de diversos fatores, entre esses do processo de mistura, da viscosidade dos componentes e da energia interfacial [41]. Na micrografia obtida para o nanocompósito CIIR/NR/C15A/NF 80/20/10/50 (Figura 18c) é observado que a adição de NR produz um sistema bifásico, ou seja, uma matriz de CIIR e

uma fase dispersa de NR. Com o aumento da concentração de NR (Figura 18d), observa-se o aparecimento de uma morfologia co-contínua, ou seja, não é possível distinguir qual elastômero é a matriz e qual é a fase dispersa [82].

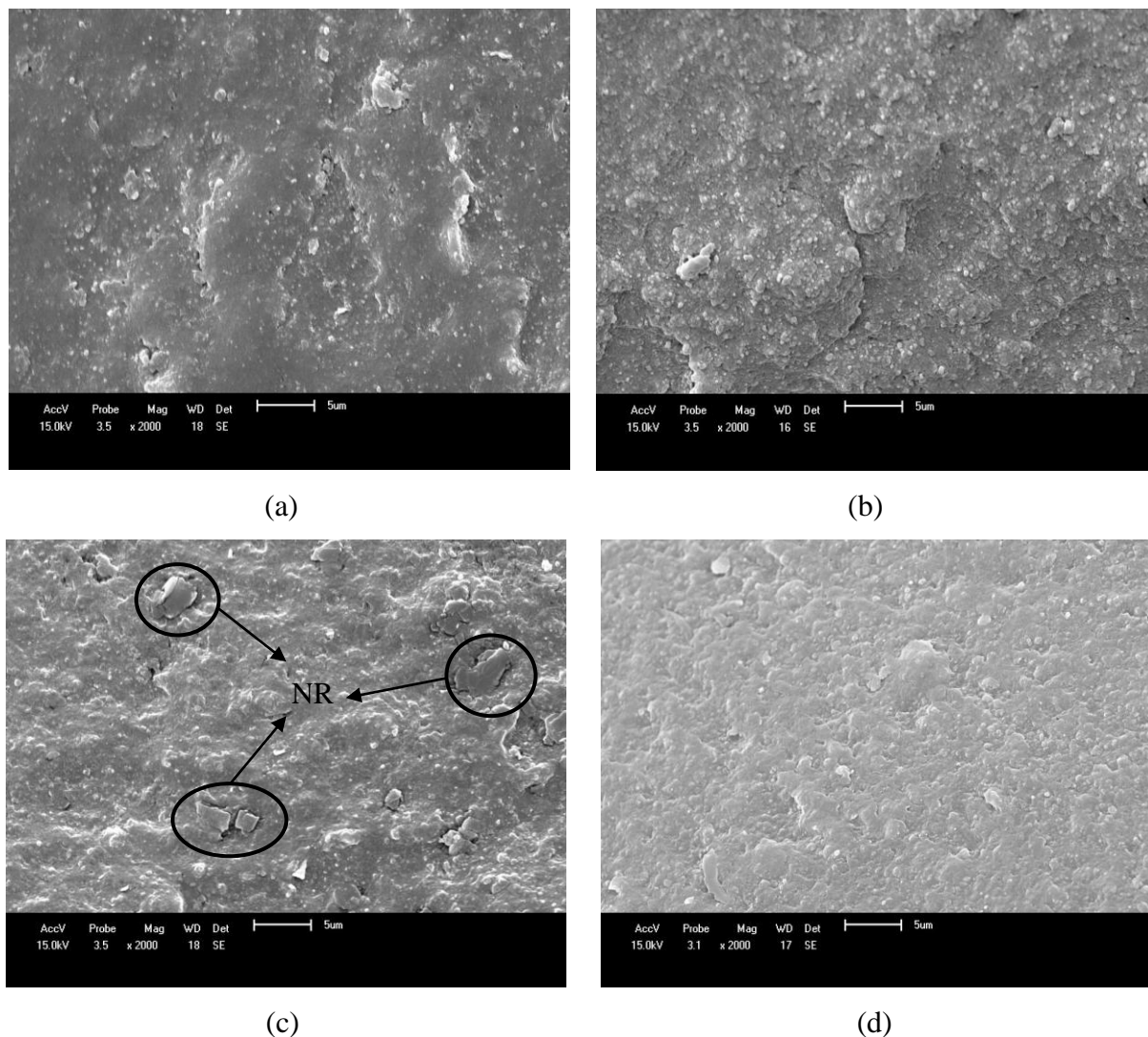
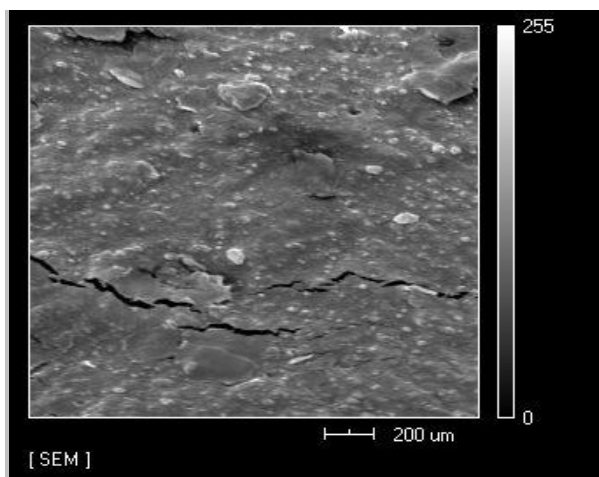


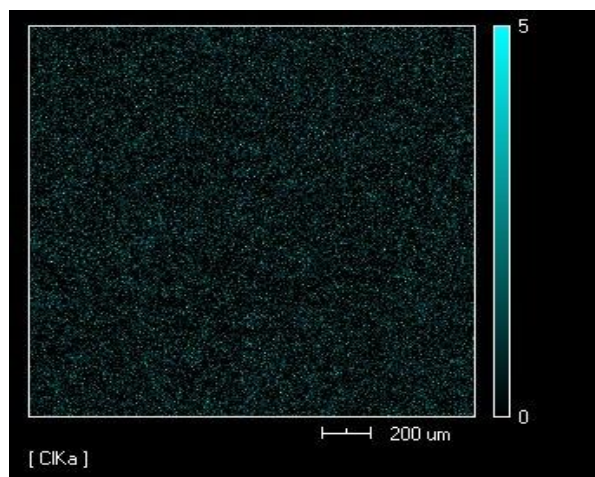
Figura 18. Micrografias de MEV dos nanocompósitos contendo: (a) CIIR/NR/C15A/NF 100/0/10/50, (b) CIIR/NR/C15A/NF 0/100/10/50, (c) CIIR/NR/C15A/NF 80/20/10/50 e (d) CIIR/NR/C15A/NF 60/40/10/50 (ampliação de 2000x).

Através da Figura 19, que mostra o mapeamento químico dos nanocompósitos CIIR/NR/C15A/NF 80/20/10/50 e 60/40/10/50, verifica-se uma uniformidade na distribuição dos pontos de cloro, em função do baixo teor presente na CIIR. Em relação ao silício, se observa que a argila está dispersa na matriz polimérica de maneira homogênea e em escala micrométrica. Estes resultados estão de acordo com os dados obtidos por difração de raios X, que indicaram intercalação da argila pelas cadeias poliméricas.

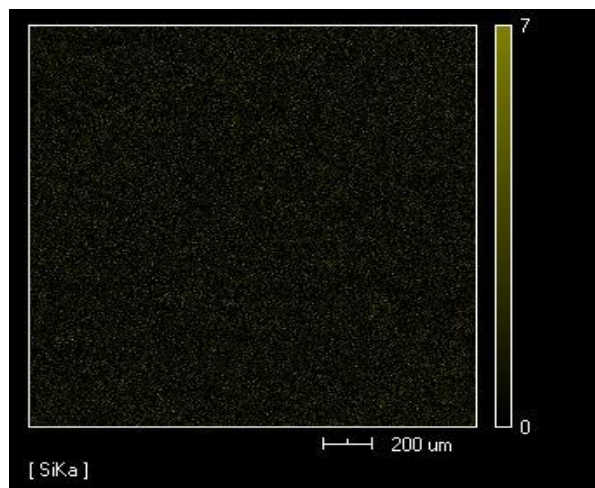
CIIR/NR/C15A/NF 80/20/10/50



Mapeamento químico

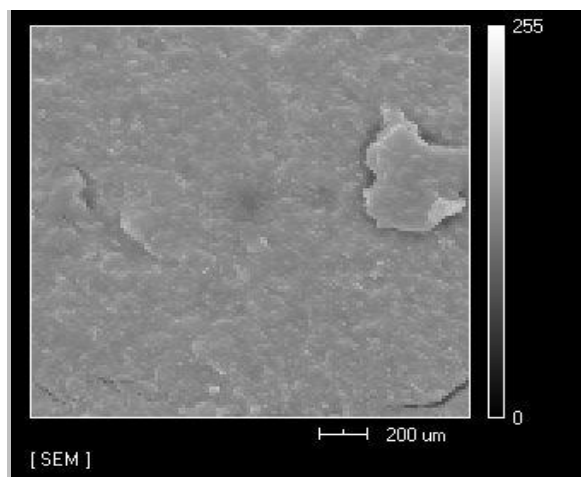


Cl

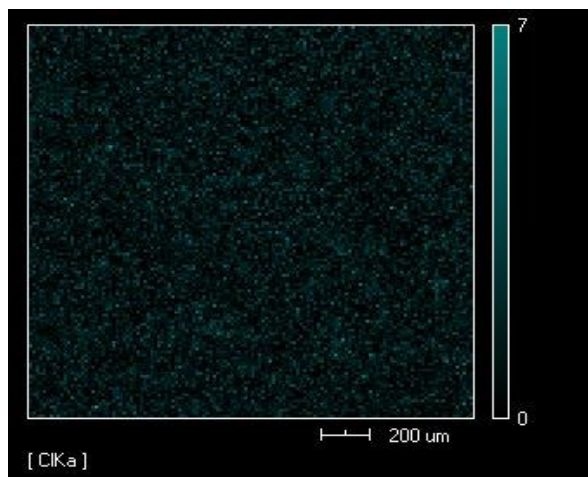


Si

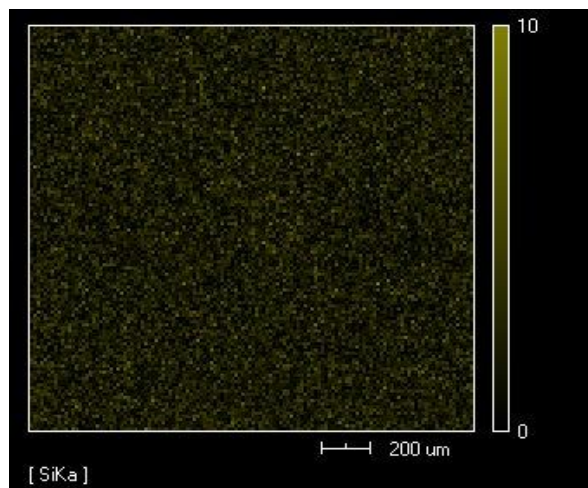
CIIR/NR/C15A/NF 60/40/10/50



Mapeamento químico



Cl



Si

Figura 19. Micrografias de MEV e mapeamento químico de Cl e Si (os pontos em azul correspondem ao Cl e os pontos em amarelo correspondem ao Si nos nanocompósitos).

## 5.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS

### 5.4.1 Determinação da temperatura de transição vítrea por DSC

As análises de DSC foram realizadas para estudar a influência das argilas e blendas poliméricas no comportamento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos compostos. Os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 4.

A incorporação de argila modificada às matrizes poliméricas (CIIR, NR e CIIR/NR) não afetou a  $T_g$  dos nanocompósitos. Considerando que os resultados de difração de raios X (Figura 17) indicaram uma intercalação da argila pelas cadeias poliméricas, o que resulta na restrição dos movimentos das cadeias no espaço entre as camadas de maneira similar, a  $T_g$  dos nanocompósitos também não apresentou diferenças significativas.

Como os elastômeros apresentam  $T_g$  similares, esse parâmetro não pôde ser utilizado para a avaliação da miscibilidade do sistema.

Tabela 4. Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos compostos.

<b>Amostras</b>	<b>Temperatura de transição vítrea <math>T_g</math> (°C)</b>
<b>CIIR 100</b>	<b>-60,7</b>
5C15A	-59,1
50NF	-61,3
5C15A + 50NF	-60,6
10C15A + 50NF	-61,5
<b>CIIR/NR 80/20</b>	
5C15A	-60,4
50NF	-61,1
5C15A + 50NF	-61,0
10C15A + 50NF	-59,6
<b>CIIR/NR 60/40</b>	
5C15A	-56,5
50NF	-58,5
5C15A + 50NF	-59,5
10C15A + 50NF	-58,7
<b>NR 100</b>	<b>-60,5</b>
5C15A	-58,9
50NF	-60,0
5C15A + 50NF	-59,6
10C15A + 50NF	-60,5

Legenda:

5C15A = formulações com 5 phr de C15A

50NF = formulações com 50 phr de NF

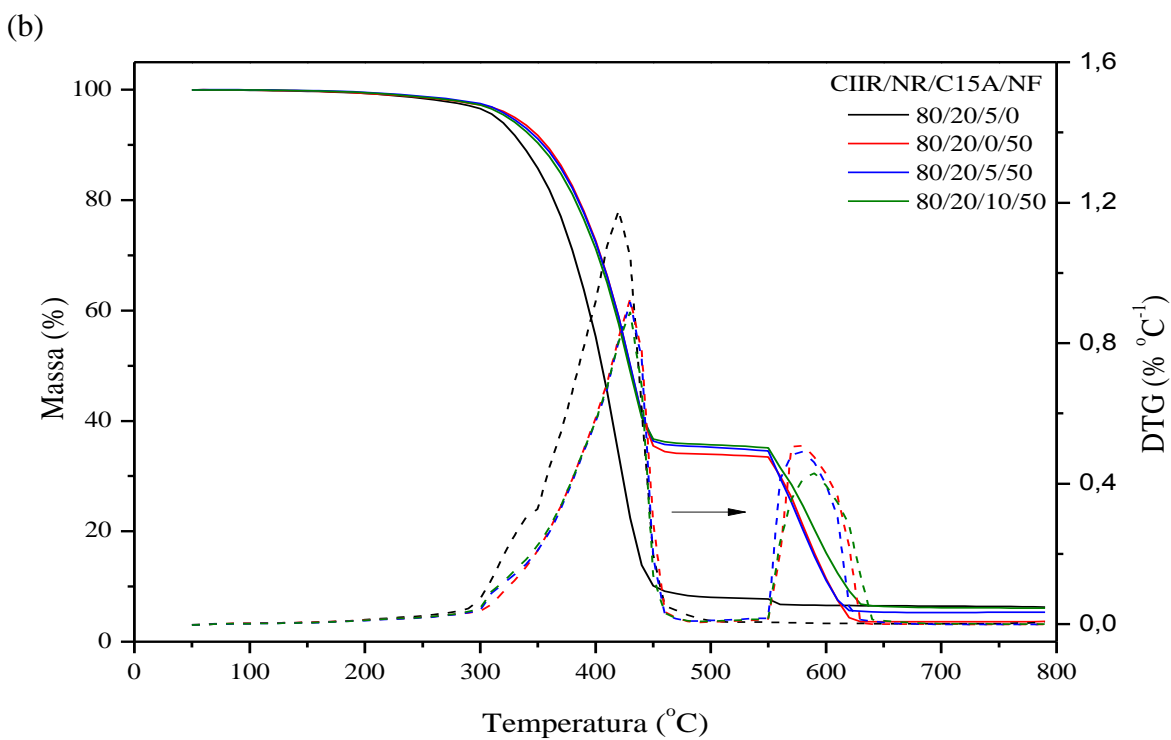
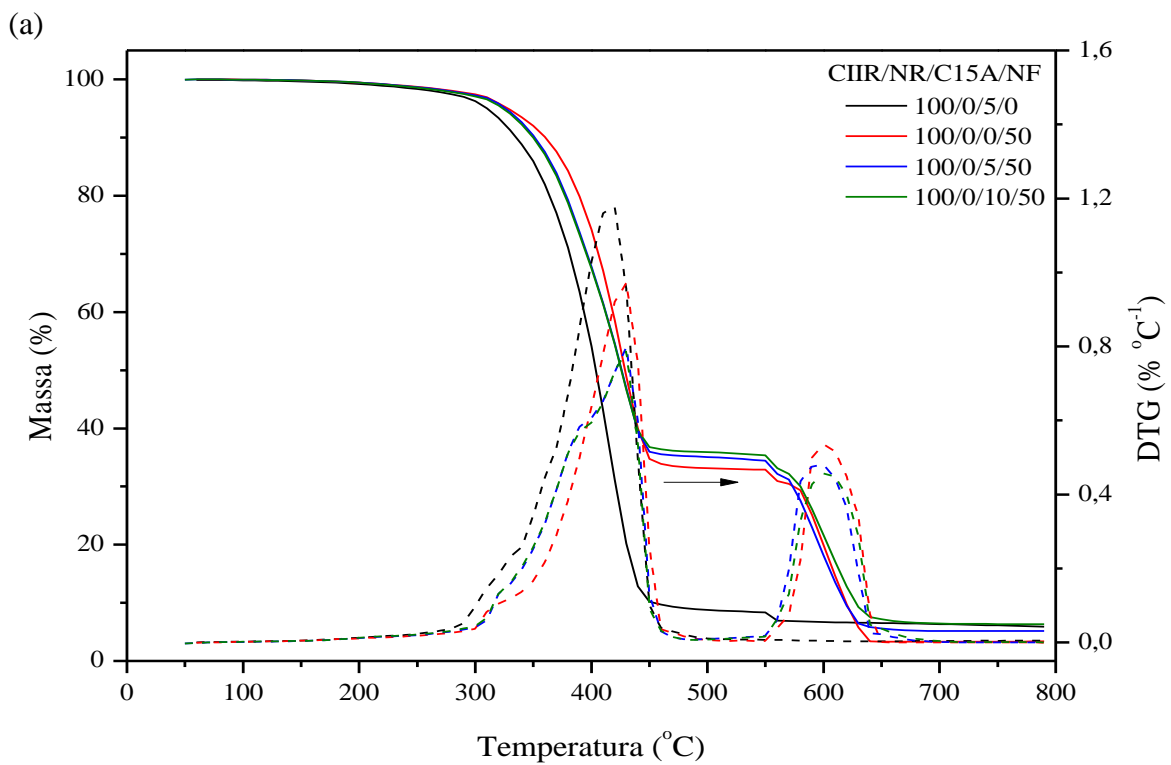
5C15A + 50NF = formulações com 5 phr de C15A e 50 phr de NF

10C15A + 50NF = formulações com 10 phr de C15A e 50 phr de NF



### 5.4.2 Determinação da estabilidade térmica por TGA

Na Figura 20 estão apresentadas as curvas de degradação térmica dos compostos desenvolvidos.



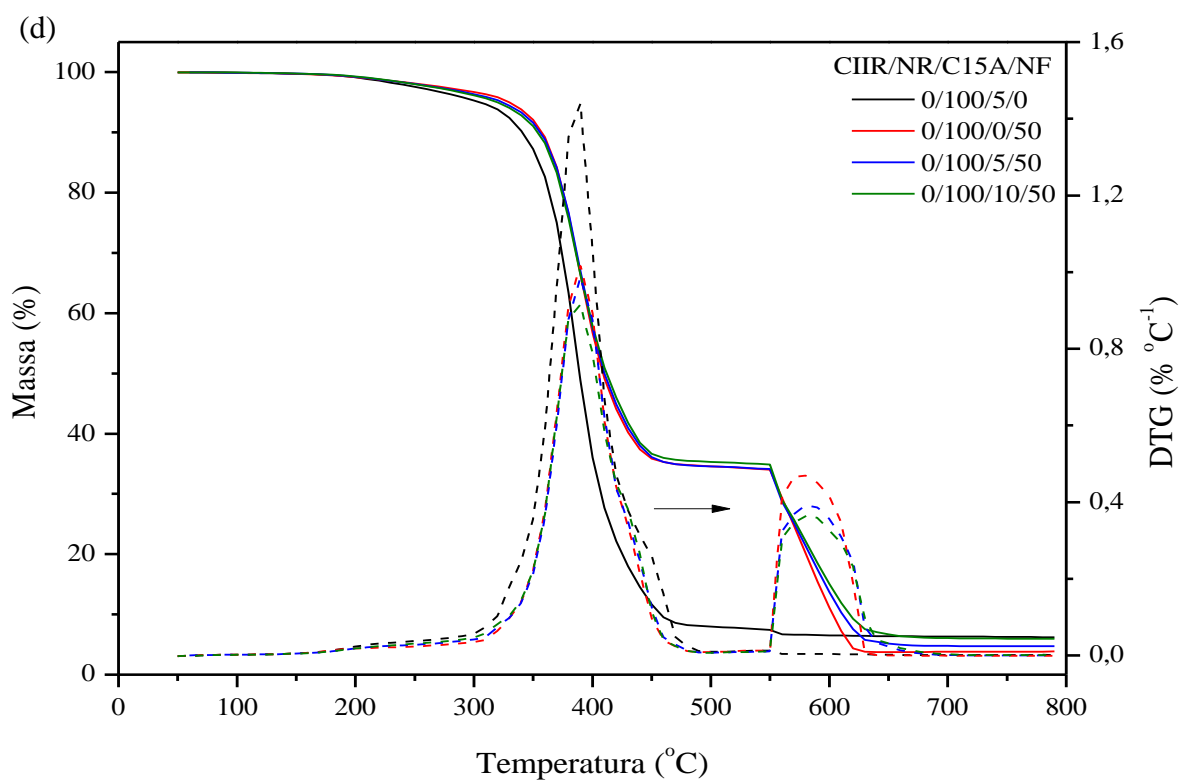
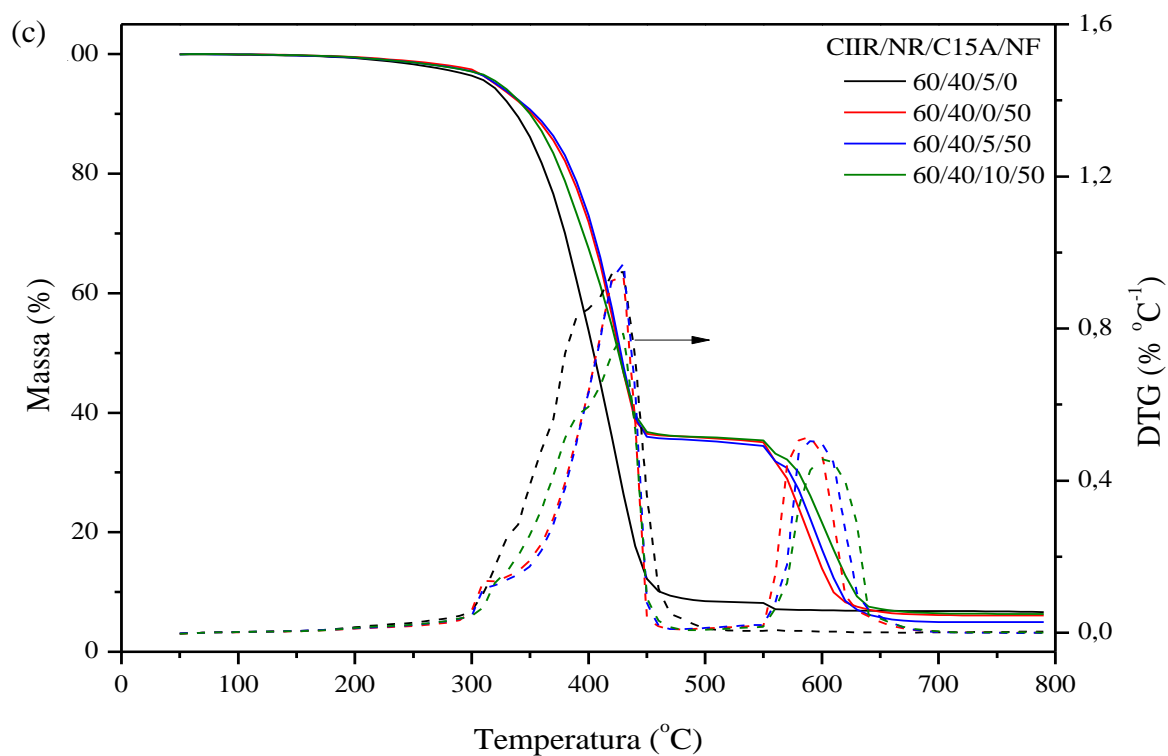


Figura 20. Curvas de TGA e DTG dos compostos: (a) CIIR 100, (b) CIIR/NR 80/20, (c) CIIR/NR 60/40 e (d) NR 100.



Segundo Bolland e Orr [83] na faixa de temperatura de 200 - 270 °C pode ocorrer tanto à cisão da cadeia quanto a quebra das ligações cruzadas, apesar de não ocorrer perda de insaturações na cadeia principal da borracha. Madorsky e colaboradores [84] relataram que a decomposição da borracha natural na faixa de temperatura de 287 - 400 °C é acompanhada pela volatilização de 39% de isopreno, 13,2% de dipenteno ( $C_{10}H_{16}$ ) e pequenas quantias de p-menteno ( $C_{10}H_{18}$ ). A curva de perda de massa do polímero puro NR, utilizado neste trabalho, consistiu de uma única perda indicando que em 340 °C houve uma perda de massa de 5 % e em 388 °C uma perda de 93 % que corresponde ao pico de degradação térmica. O resíduo obtido foi de 2,04 % que é atribuído a alguma impureza inorgânica presente na amostra. A curva de perda de massa do polímero puro CIIR, indicou que degradação térmica consistiu de uma única perda, sendo o pico de degradação térmica a 403 °C (Tabela 5).

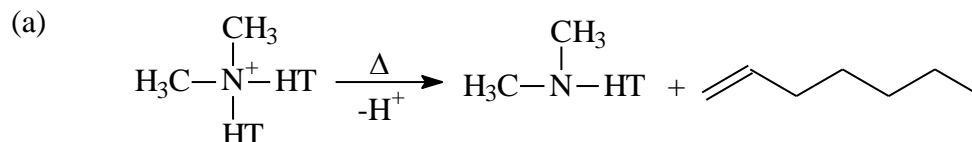
A taxa máxima de decomposição, a qual foi obtida do pico de temperatura nas curvas DTG, indicou que a degradação dos nanocompósitos contendo C15A ocorreu em um único evento térmico e em temperaturas mais baixas. Similares observações podem ser encontradas em outros nanocompósitos de silicatos lamelares [85, 86] e foram atribuídas ao efeito catalítico dos íons alquilamônio provenientes da carga na degradação térmica de polímeros.

No caso de nanocompósitos à base de silicato lamelar as propriedades térmicas não apresentaram melhora. Tem sido demonstrado que depois de estágios iniciais de decomposição térmica os silicatos lamelares empilhados poderiam manter acumulado calor agindo com uma fonte de calor para acelerar o processo de decomposição em combinação com o fluxo de calor fornecido pela fonte externa. Além disso, cátions alquilamônio na argila organicamente modificada poderiam sofrer decomposição seguindo a reação de eliminação de Hoffmann e o produto poderia catalisar a degradação da matriz polimérica [29].

A degradação térmica da argila organicamente modificada inclui dessorção de íon orgânico e/ou fragmentação de sua porção orgânica [87]. No caso das argilas modificadas com sais de amônio quaternário, elas seguem reações de decomposição que geralmente procedem ou por uma reação de eliminação de Hoffmann (Figura 21a), que transforma o sal de amônio quaternário em uma amina e um alceno, liberando um próton, ou por uma reação de substituição nucleofílica  $SN_2$  do contra-íon no amônio quaternário (Figura 21b), levando à formação de cloroalcanos e aminas terciárias [88]. Estas aminas formadas, tanto pela eliminação de Hoffmann quanto pelo ataque nucleofílico do contra-íon, podem catalisar o mecanismo de cisão de cadeia devido ao caráter nucleofílico da amina, levando à formação de amidas [89].

A reação de substituição nucleofílica é a mais favorável de ocorrer na Cloisite 15A, visto que aminas e cloroalcanos têm sido encontrados em seus produtos de degradação [90].

Nesse contexto, a degradação das argilas pode afetar a termodinâmica dos polímeros devido a mudanças na estrutura do surfactante e, então, promover alterações nas propriedades físicas e mecânicas. Além disso, a decomposição do surfactante pode produzir indesejáveis reações secundárias com a matriz polimérica.



Onde:

HT: (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

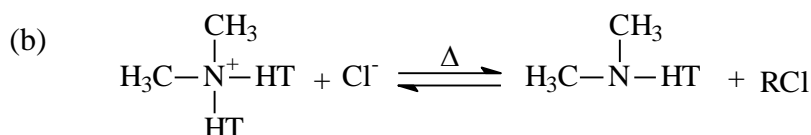


Figura 21. Representação esquemática de (a) Reação de eliminação de Hoffmann; (b) Reação de substituição nucleofílica  $\text{S}_{\text{N}}2$ , adaptado de [88].

Xie e colaboradores [91] utilizaram análise termogravimétrica acoplada com espectrometria de massa para monitorar os produtos da decomposição térmica das argilas tratadas com uma série de íons alquilamônio. Estes autores detectaram pequenas espécies moleculares como produtos da decomposição, tais como dióxido de carbono, alcanos de cadeia curta, alcenos, entre outros. Eles observaram que a decomposição térmica de íons alquilamônio começa em torno de 180 °C; a maior parte da decomposição, no entanto, ocorre entre 200 e 500 °C. Muitos polímeros termoplásticos são processados a temperaturas entre 200 e 250 °C e alguns materiais termorrígidos são curados em temperaturas acima de 200 °C. Conseqüentemente, a mistura argila-polímero ou a cura nestes casos pode estar sujeita à decomposição térmica de íons alquilamônio, o qual, por sua vez, pode exercer potencial efeito prejudicial nas propriedades do produto e em seu desempenho [45].

Saritha e colaboradores [29] focaram seus estudos na natureza do surfactante utilizado na modificação orgânica de diferentes argilas para uma dada matriz polimérica e indicaram uma leve melhora na estabilidade térmica de nanocompósitos CIIR com a

incorporação de argilas contendo modificadores orgânicos alifáticos. Já López-Machado e colaboradores [48] indicaram uma melhora na estabilidade térmica de nanocompósitos de borracha natural, a qual foi atribuída ao efeito de barreira que impede a difusão de pequenas moléculas geradas durante a decomposição térmica. Entretanto, de acordo com Gao e colaboradores [92], os cátions alquilamônio presentes na argila organicamente modificada poderiam se decompor na matriz polimérica seguindo a reação de eliminação de Hoffmann.

De maneira geral, os compostos apresentaram comportamento térmico similar, e os resultados estão relatados na Tabela 5. As temperaturas características  $T_{5\%}$  e  $T_p$  correspondem, respectivamente, à temperatura de decomposição inicial (5% de degradação) e à temperatura na qual a taxa de degradação é máxima (obtida a partir do máximo do pico da DTG). O teor inorgânico real, medido como o resíduo resultante a 790 °C, também é apresentado.

Tabela 5. Resultados de TGA dos compostos.

<b>Amostras</b>	<b><math>T_{5\%}</math> (°C)</b>	<b><math>T_p</math> (°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>	<b>Resíduo teórico** (%)</b>
<b>CIIR 100</b>	<b>316*</b>	<b>403</b>	<b>0,24</b>	
5C15A	310	416	5,9	6,7
50NF	328	428	3,4	3,2
5C15A + 50NF	331	427	5,0	5,6
10C15A + 50NF	320	426	6,1	6,2
<b>CIIR/NR 80/20</b>				
5C15A	315	420	6,3	6,7
50NF	330	431	3,7	3,2
5C15A + 50NF	327	431	5,4	5,6
10C15A + 50NF	324	430	6,1	6,2
<b>CIIR/NR 60/40</b>				
5C15A	316	426	6,6	6,7
50NF	330	429	3,8	3,2
5C15A + 50NF	326	430	5,1	5,6
10C15A + 50NF	324	429	6,3	6,2
<b>NR 100</b>	<b>340*</b>	<b>388</b>	<b>2,04</b>	
5C15A	305	387	6,2	6,7
50NF	329	389	3,9	3,2
5C15A + 50NF	324	389	4,7	5,6
10C15A + 50NF	320	386	6,0	6,2

Legenda:

5C15A = formulações com 5 phr de C15A

50NF = formulações com 50 phr de NF

5C15A + 50NF = formulações com 5 phr de C15A e 50 phr de NF

10C15A + 50NF = formulações com 10 phr de C15A e 50 phr de NF

\*polímero puro

\*\*valor teórico considerando os óxidos metálicos e a argila, descontando o teor de modificador orgânico

Os nanocompósitos CIIR 100 apresentaram um considerável aumento de até 15 °C na temperatura de degradação inicial e de até 14 °C na temperatura de degradação máxima, indicando que a degradação térmica ocorreu em temperaturas mais altas com a adição das argilas aos compostos com NF. Este aumento, provavelmente, pode estar relacionado à alta estabilidade térmica da matriz CIIR [3]. Já para os nanocompósitos NR 100, uma redução de até 35 °C na  $T_{5\%}$  foi observada, sugerindo que a degradação térmica ocorreu em temperaturas mais baixas com a adição de argila. Para a temperatura de degradação máxima, nenhuma diferença significativa foi observada. Conforme mostrado na Figura 22, os íons alquilamônio presentes na C15A degradam nesta mesma faixa de temperatura, e isso pode afetar a estabilidade térmica da matriz [88]. Esta tendência também pode ser atribuída à ação catalítica das argilas devido à presença de ácidos de Lewis nas bordas da MMT, criados após a degradação do modificador orgânico [93].

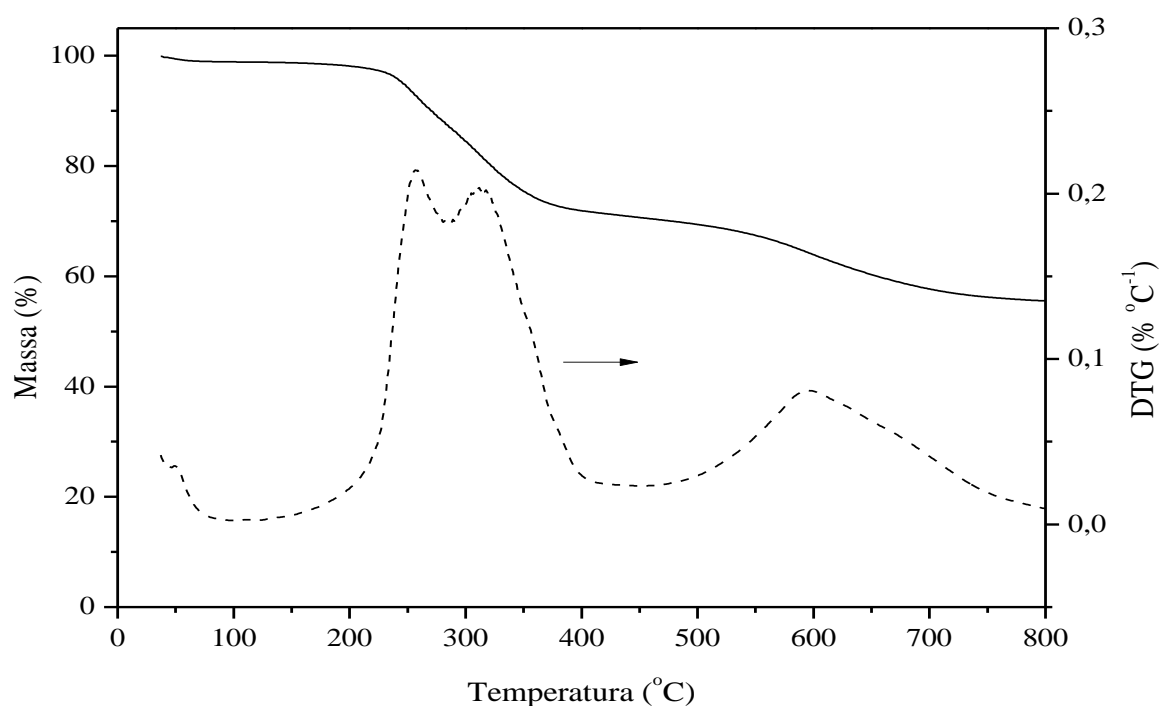


Figura 22. Curvas de TGA e DTG da nanopartícula C15A.

O teor de resíduo em 790 °C também foi determinado e está apresentado na Tabela 5. O resíduo é composto de material inorgânico como aluminossilicatos e óxidos metálicos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , etc) embora a presença de resíduos orgânicos carbonáceos não seja descartada [91, 94]. Em geral, pode-se considerar que a massa residual (material inorgânico) não desempenha papel fundamental no caminho da degradação térmica; contudo, há alguns estudos [91, 95] que indicam que a presença de oxigênio e espécies metálicas na estrutura da

montmorilonita pode servir como catalisador, permitindo a ruptura de alcenos para produzir aldeídos e ácidos orgânicos a elevadas temperaturas, como mostrado na Figura 23.

Considerando o resíduo deixado pelos óxidos metálicos e pela argila, porém descontando o teor de modificador orgânico na OMMT, de cerca de 50 % [88] (Figura 22), o teor de resíduo inorgânico dos nanocompósitos encontra-se próximo ao valor teórico de argila incorporada no polímero. Considerando que na análise de TGA são colocados fragmentos de uma pequena fração de amostra, a proximidade entre o valor teórico e o valor real de material inorgânico presente nos nanocompósitos evidencia a distribuição homogênea das argilas na matriz polimérica.

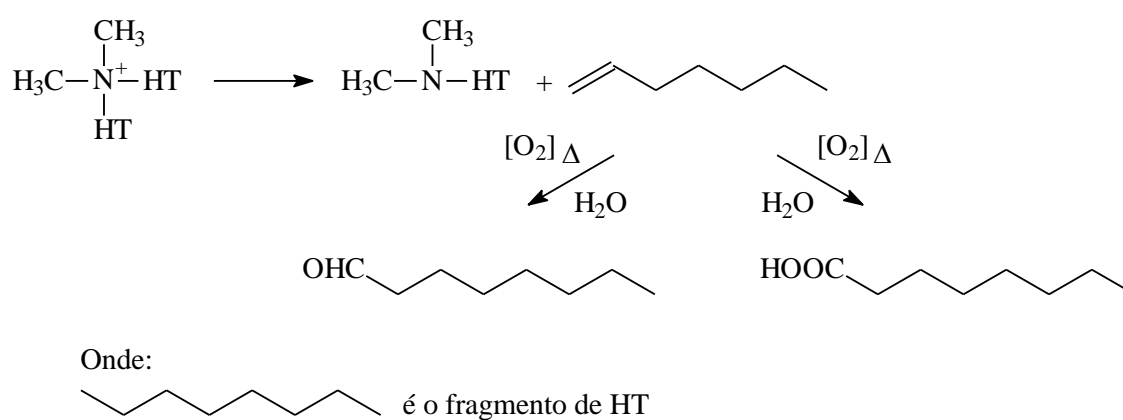


Figura 23. Reações sugeridas para explicar a presença de aldeídos e ácidos carboxílicos na degradação térmica de argilas modificadas com sais de amônio quaternário, adaptado de [88].

## 5.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-MECÂNICA

Na Tabela 6 estão os valores de densidade, dureza e resistência ao rasgamento dos compostos desenvolvidos. Para os nanocompósitos desenvolvidos apenas com argila modificada, os valores de dureza e resistência ao rasgamento são menores devido à intercalação da argila pelas cadeias poliméricas, impedindo a formação de ligações cruzadas e consequentemente diminuindo a rigidez do material [74].

Tabela 6. Resultados de densidade, dureza e resistência ao rasgamento dos compostos.

Amostras	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	Dureza (Shore A)	Resistência ao rasgamento (kN m <sup>-1</sup> )
<b>CIIR 100</b>			
5C15A	0,997	34 ± 1	14,7 ± 1,8
50NF	1,122	65 ± 1	41,9 ± 2,4
5C15A + 50NF	1,133	68 ± 1	40,9 ± 1,3
10C15A + 50NF	1,144	67 ± 1	28,1 ± 0,3
<b>CIIR/NR 80/20</b>			
5C15A	0,997	37 ± 1	14,6 ± 1,7
50NF	1,126	67 ± 1	38,0 ± 0,4
5C15A + 50NF	1,136	68 ± 1	28,5 ± 0,5
10C15A + 50NF	1,143	68 ± 1	26,0 ± 0,4
<b>CIIR/NR 60/40</b>			
5C15A	0,996	42 ± 1	16,1 ± 0,7
50NF	1,127	67 ± 1	31,0 ± 1,4
5C15A + 50NF	1,131	68 ± 1	30,0 ± 0,5
10C15A + 50NF	1,142	70 ± 1	32,1 ± 1,3
<b>NR 100</b>			
5C15A	1,000	48 ± 1	30,1 ± 1,6
50NF	1,119	64 ± 1	51,3 ± 2,3
5C15A + 50NF	1,124	69 ± 1	41,0 ± 0,7
10C15A + 50NF	1,131	68 ± 1	42,6 ± 2,8

Legenda:

5C15A = formulações com 5 phr de C15A

50NF = formulações com 50 phr de NF

5C15A + 50NF = formulações com 5 phr de C15A e 50 phr de NF

10C15A + 50NF = formulações com 10 phr de C15A e 50 phr de NF

A maior quantidade de carga em compostos com negro de fumo pode obstruir o caminho do rasgamento mais efetivamente do que para nanocompósitos, onde a quantidade de carga é menor. Tem sido relatado que se as camadas das nanopartículas estão alinhadas na direção perpendicular a força aplicada, a tensão pode ser concentrada nas arestas das partículas e promover antecipadamente a ruptura comparada a cargas esféricas como o negro de fumo [96]. Porém, é importante mencionar que o valor de resistência ao rasgamento foi superior nas formulações NR 100. Isto pode ser atribuído a melhor dispersão da carga na matriz NR, além da maior massa molar e conseqüentemente maior densidade de entrelaçamentos, fazendo com que a borracha suporte maiores deformações sem ruptura.

A dureza dos nanocompósitos CIIR/NR 80/20 e 60/40 na presença de negro de fumo não mostra variação significativa em relação ao composto contendo apenas NF. Porém, nos nanocompósitos NR 100 contendo C15A e NF a dureza aumentou em relação ao composto NR 100 contendo somente NF. Isto pode estar relacionado ao efeito de reforço das

nanopartículas devido ao seu tamanho nanométrico e alta razão de aspecto e a melhor dispersão da nanopartícula na matriz NR.

A Tabela 6 apresenta ainda os valores de densidade dos compostos. Observa-se que os valores de densidade para os nanocompósitos contendo apenas argila são menores devido à menor quantidade de carga em comparação aos nanocompósitos desenvolvidos com NF e C15A. À medida que se adiciona argila aos compostos com negro de fumo, a densidade aumenta, porém a variação não é significativa em comparação à formulação padrão CIIR/NF 100/50.

As propriedades mecânicas de tensão e alongamento na ruptura e módulo a 100% de alongamento estão representadas na Figura 24. Os nanocompósitos desenvolvidos apenas com C15A foram os que mostraram menores valores de módulo a 100%, devido à ausência de negro de fumo nestas formulações [20]. Estes valores inferiores também podem estar relacionados à intercalação da argila pelas cadeias poliméricas, impedindo a formação de ligações cruzadas e consequentemente diminuindo a rigidez do material [74]. Este comportamento foi semelhante à dureza, como mostrado na Tabela 6.

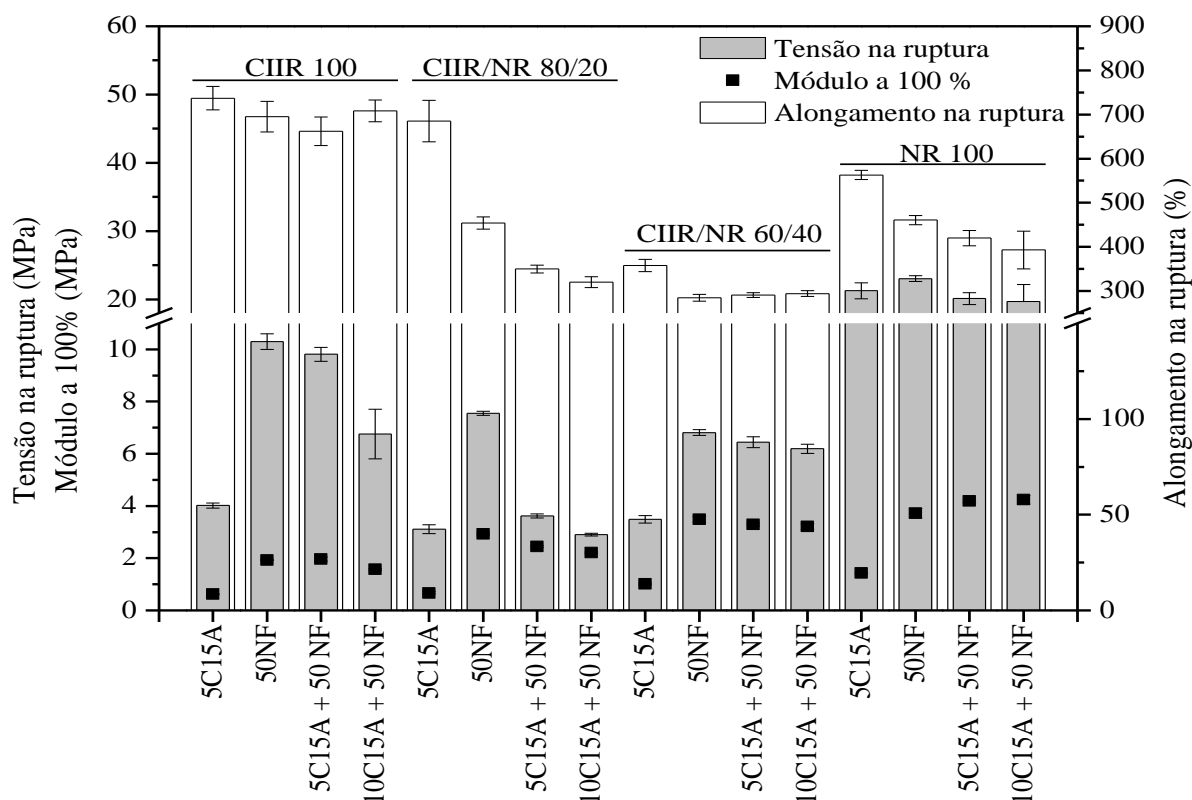


Figura 24. Propriedades mecânicas dos compostos.

Legenda - 5C15A = formulações com 5 phr de C15A; 50 NF = formulações com 50 phr de NF; 5C15A + 50NF = formulações com 5 phr de C15A e 50 phr de NF; 10C15A + 50NF = formulações com 10 phr de C15A e 50 phr de NF.

Os valores superiores de módulo para formulações com NF ainda podem ser atribuídos à rede estrutural do NF [97], a qual impede o deslizamento de macromoléculas devido à oclusão das cadeias de borracha. Por outro lado, no caso dos nanocompósitos com apenas C15A, as moléculas do polímero permanecem intercaladas dentro das galerias da argila. Este arranjo pode permitir o deslizamento das moléculas de borracha, as quais explicam os valores relatados de menor módulo e maior alongamento na ruptura dos nanocompósitos com apenas C15A [98]. Nota-se que com a incorporação de pequena quantidade de argila modificada (5 phr) nos compostos contendo negro de fumo, a propriedade de módulo a 100% se manteve, sendo maior nos nanocompósitos contendo CIIR/NR 60/40 e NR 100 devido a maior compatibilidade da C15A com a NR. Quando comparado ao composto padrão, CIIR/NF 100/50, os nanocompósitos contendo CIIR/NR 60/40 e NR 100 apresentaram notável aumento no módulo a 100%, o qual mostra o efeito de reforço da C15A. O reforço está associado com a anisotropia e a elevada razão de aspecto da C15A [48].

Os nanocompósitos contendo NR 100 são os que apresentaram maiores valores de tensão na ruptura. Isto pode ser atribuído ao aumento da interação interfacial entre a nanopartícula e o elastômero propiciado pelo modificador orgânico, que pode favorecer a cristalização da NR que ocorre sob estiramento [99]. Isto também pode ser atribuído à maior rigidez da borracha natural. Nota-se também que a adição de 10 phr de argila modificada às formulações resultou em um decréscimo nos resultados de tensão na ruptura, sendo mais acentuado na formulação com CIIR 100.

A longa cadeia do modificador orgânico da C15A facilita sua intercalação pelas cadeias poliméricas. Após a modificação, a nanopartícula organofílica interage bem com a matriz NR, que é apolar. Uma vez que a propriedade de tensão é função da interação borracha-carga, a melhor dispersão da argila pode ser causa de uma melhora nas propriedades mecânicas na matriz NR [80].

## **5.6 PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO**

A propriedade de barreira a gases possui importância em diversas aplicações industriais, como, por exemplo, na fabricação de revestimentos internos, molas pneumáticas, bexigas de cura, entre outras [77].



A permeação de gases em polímeros pode ser descrita através do mecanismo de solução-difusão que ocorre quando uma diferença de pressão é estabelecida. Este processo envolve o coeficiente de difusão que descreve o aspecto cinético do transporte ao passo que o coeficiente de solubilidade reflete a afinidade penetrante/polímero e o aspecto termodinâmico do transporte [51]. Desta forma, o transporte de gases através de uma membrana depende de vários fatores, tais como tamanho e forma do permeante, fase permeante, massa molar do polímero, grupos funcionais, estrutura e densidade do polímero, cristalinidade, orientação, entre outras [77].

A introdução de cargas em um polímero, especialmente cargas em escala nanométrica geralmente diminui a mobilidade das macromoléculas nas camadas ligadas fortemente na superfície da carga [16] e então pode causar a redução no volume livre no polímero. A estrutura em camadas dos silicatos lamelares tem a habilidade de melhorar a propriedade de barreira de materiais poliméricos de acordo com um modelo de caminho tortuoso no qual a pequena quantidade de partículas lamelares reduz, significativamente, a difusão permeante [77].

Os resultados de permeabilidade ao oxigênio para os compostos desenvolvidos estão apresentados na Figura 25. Os nanocompósitos desenvolvidos com CIIR apresentaram menores valores de permeabilidade ao O<sub>2</sub>. Este resultado pode ser atribuído à baixa permeabilidade a gases e umidade da matriz CIIR [3]. Em contrapartida, os compostos desenvolvidos com NR apresentaram maiores valores de permeabilidade em O<sub>2</sub>, devido ao maior valor de permeabilidade da matriz NR, ou seja, enquanto a CIIR tem valor de  $Q = 5.10^{-18} \text{ m}^2 \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , o valor da NR é  $Q = 40.10^{-18} \text{ m}^2 \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a 23°C [1].

Em todos os nanocompósitos desenvolvidos apenas com C15A, maiores valores de permeabilidade ao O<sub>2</sub> foram obtidos. Isto pode ser causado pelo aumento do volume livre que facilita o processo de difusão por causa da criação de caminhos mais fáceis para os solutos, especialmente nas interfaces. Consequentemente, a alteração na permeabilidade de tais sistemas é o balanço entre as propriedades de barreira das nanopartículas impermeáveis e o possível aumento do volume livre na matriz. Portanto, as nanopartículas podem nem sempre promover, eficientemente, as propriedades finais de barreira do material [50].

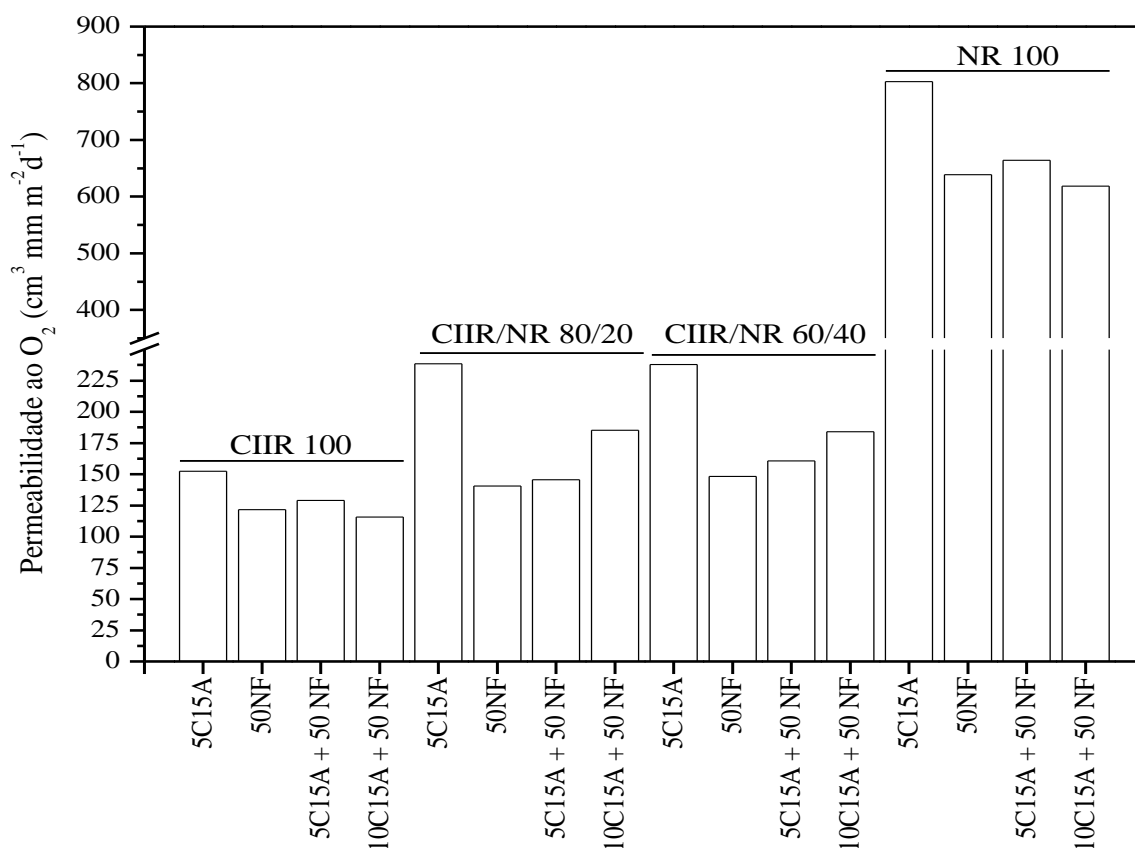


Figura 25. Permeabilidade ao O<sub>2</sub> dos compostos.

Legenda - 5C15A = formulações com 5 phr de C15A; 50 NF = formulações com 50 phr de NF; 5C15A + 50NF = formulações com 5 phr de C15A e 50 phr de NF; 10C15A + 50NF = formulações com 10 phr de C15A e 50 phr de NF.

Bhattacharya e colaboradores [58] investigaram a extensão da influência exercida pela presença de nanopartículas fibrosas entre as partículas esféricas de negro de fumo na propriedade de barreira de nanocompósitos ternários. Esses nanocompósitos poliméricos poderiam contribuir para o desenvolvimento de pneus mais finos, fortes e duráveis com maior retenção de ar. Para este propósito, o efeito da adição de 4 phr de negro de fumo foi primeiramente estudado e comparado àqueles exercidos pelas nanopartículas. As amostras contendo partículas esféricas de negro de fumo, como carga, exibiram inferior propriedade de barreira quando comparada às nanopartículas lamelares/fibrosas como C15A e sepiolita, respectivamente. Isto pode explicar os mais elevados valores de permeabilidade ao oxigênio pelos nanocompósitos com apenas C15A, pois somente 5 phr foram adicionados da nanopartícula ao invés de 50 phr de negro de fumo. Convencionalmente, negro de fumo é conhecido por fornecer efeito máximo quando adicionado em alta quantidade, em torno de 50 phr em compósitos poliméricos.

Para os compostos contendo somente negro de fumo, à medida que se adiciona NR à CIIR (CIIR/NR 80/20 e 60/40), os valores de permeabilidade ao  $O_2$  aumentam somente 15 %, apesar do valor de permeabilidade da NR ser aproximadamente 8 vezes maior do que a CIIR [1]. Essa manutenção da permeabilidade, principalmente no sistema com maior quantidade de NR, pode ser devido à obtenção da morfologia co-contínua, visto que a distribuição de negro de fumo é praticamente a mesma. Sendo assim, as blendas podem ser utilizadas para revestimento interno de pneus sem câmara de ar, sem alteração significativa na propriedade de barreira e reduzindo o custo do produto final, uma vez que a CIIR é 80% mais cara que a NR.

Para altos teores de argila, é difícil manter um alto grau de dispersão das camadas e evitar a presença de estruturas intercaladas. Nazarenko e colaboradores [100] modificaram o modelo de Nielsen levando em conta o caso de camadas empilhadas (agregadas) dispersas homogêneas na matriz polimérica e direção de difusão orientada perpendicularmente, como mostrado na Figura 26.

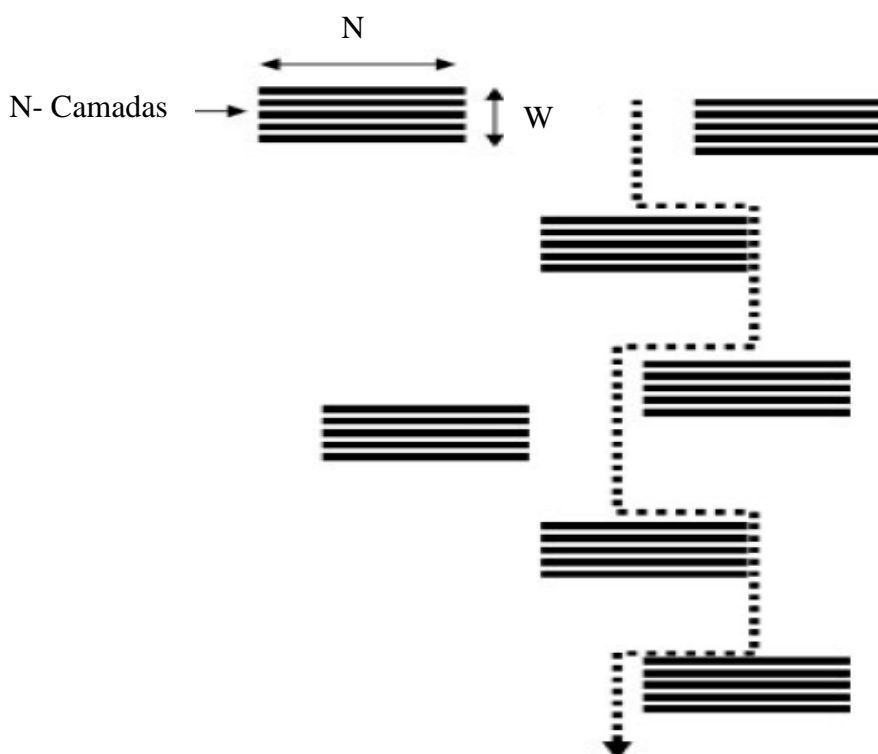


Figura 26. Esboço ilustrando o modelo de tortuosidade de Nielsen modificado para nanocompósitos consistindo de camadas empilhadas orientadas homogêneas dispersas na matriz polimérica, adaptado de [100].

Novamente, o alto grau de empilhamento resulta em menor eficiência na melhora da propriedade de barreira. Isto pode estar ocorrendo nos nanocompósitos CIIR/NR/C15A/NF

80/20/10/50 e 60/40/10/50, visto que o valor de permeabilidade aumentou variando a concentração de argila de 5 para 10 phr. No entanto, para os nanocompósitos CIIR/NR/C15A/NF 100/0/10/50 e 0/100/10/50 o valor de permeabilidade diminuiu quando variada a concentração de argila de 5 para 10 phr. Isto pode estar relacionado à favorável dispersão e associação das duas cargas presentes na matriz pura em virtude de suas diferenças no potencial zeta [58]. O potencial zeta é a medida da carga superficial [101], e estudos anteriores [102, 103] demonstraram que o potencial zeta das nanopartículas é negativo, enquanto que para o negro de fumo o potencial zeta é positivo. Desta forma, as nanopartículas carregadas negativamente são atraídas à superfície do negro de fumo carregada positivamente, tornando estável a microestrutura então formada.

A distribuição de negro de fumo livre na presença de nanopartículas leva à formação de nanocanais. Estes nanocanais são redes de partículas de negro de fumo livres que conectam os nanoblocos, como mostrado na Figura 27 que ilustra a microestrutura desenvolvida na presença de duas cargas dispersas adequadamente [101]. A eficácia da resistência à permeação é dependente da formação de nanoblocos, nanocanais e do tamanho dos agregados de negro de fumo, pois quanto mais entrelaçada for a rede, mais tortuoso será o caminho do permeante.

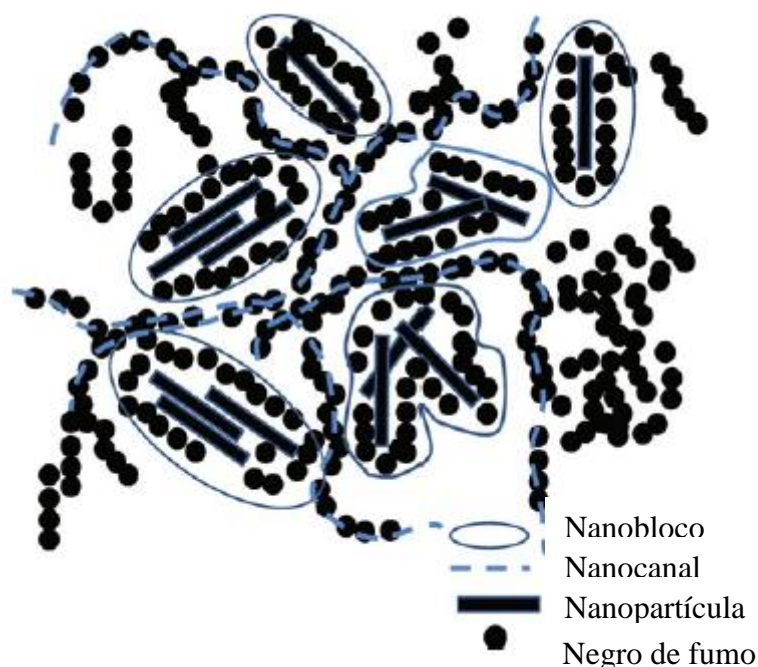


Figura 27. Desenvolvimento microestrutural de nanocompósitos baseados em nanopartículas na presença de negro de fumo, adaptado de [101].

## 5.7 RESISTÊNCIA AO ENVELHECIMENTO

A Figura 28 apresenta a retenção das propriedades mecânicas para os compostos, após o envelhecimento acelerado em estufa.

Geralmente, se o valor de retenção da propriedade estiver próximo a 100 %, significa que o vulcanizado tem boa resistência ao envelhecimento [104]. Os resultados mostraram que o valor de retenção da propriedade do módulo a 100% é maior do que 100 % em todos os compostos, indicando a formação de novas ligações cruzadas como resultado das reações pós-cura e de reticulação oxidativa durante o envelhecimento [105]. O aumento na densidade de ligações cruzadas via pós-cura reduz a mobilidade das cadeias poliméricas aumentando o módulo e reduzindo o alongamento [106].

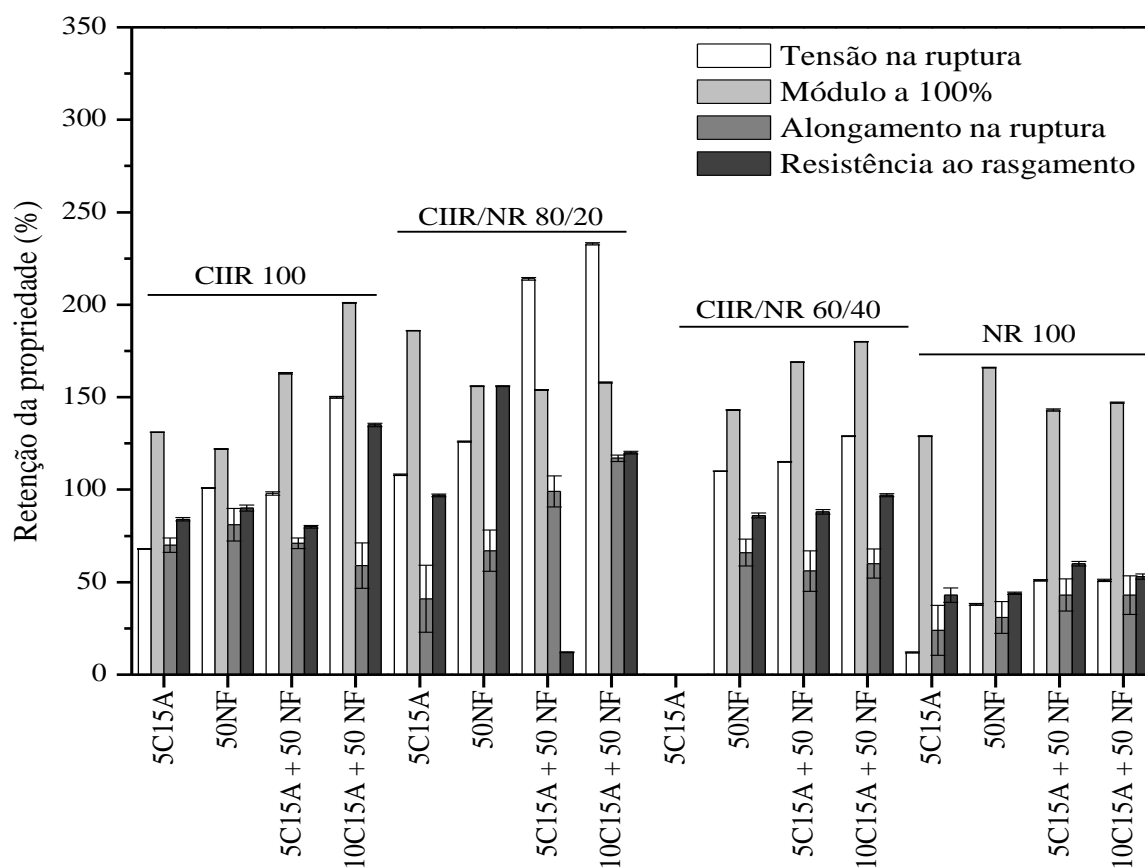


Figura 28. Retenção percentual das propriedades mecânicas dos compostos após envelhecimento.

Legenda - 5C15A = formulações com 5 phr de C15A; 50 NF = formulações com 50 phr de NF; 5C15A + 50NF = formulações com 5 phr de C15A e 50 phr de NF; 10C15A + 50NF = formulações com 10 phr de C15A e 50 phr de NF.

Nos compostos CIIR/NR 100/0, 80/20 e 60/40 o envelhecimento ocorreu via quebra seguida da formação de novas ligações cruzadas o que ocasionou a retenção das propriedades de módulo a 100 % e tensão na ruptura com perda do alongamento na ruptura. Já na borracha natural, o envelhecimento acelerado ocasionou um declínio das propriedades mecânicas como resultado da elasticidade reduzida da matriz elastomérica. Hamed e Zhao [107] indicaram como principal causa para a perda de propriedades mecânicas em compósitos de copolímero de estireno-butadieno e borracha natural, o aumento na rigidez elastomérica, causado pelo aumento na densidade de ligações cruzadas como resultado do envelhecimento. Os resultados indicaram que dois mecanismos de envelhecimento podem estar atuando: o do enfraquecimento da matriz elastomérica devido à cisão da cadeia principal com diminuição da massa molar da borracha e/ou o da formação de excesso de ligações cruzadas, que também contribui para a diminuição das propriedades analisadas, apenas ocorrendo retenção da propriedade de módulo a 100 % [108].

Para os compostos com negro de fumo ocorreu uma maior retenção da propriedade de tensão na ruptura quando comparado aos nanocompósitos com C15A. Isto pode ser devido à maior quantidade de carga que torna o material mais resistente ao envelhecimento [109].

De maneira geral, os nanocompósitos com CIIR apresentaram maior retenção da resistência ao rasgamento, em comparação aos nanocompósitos com NR. Isto está relacionado à baixa concentração de dupla ligação na matriz CIIR, que podem desencadear a quebra de cadeia polimérica provocada pelo envelhecimento [76]. O baixo nível de insaturações (0,8 mol %) na cadeia polimérica de CIIR produz um elastômero com boa resistência ao envelhecimento e ozônio [2].

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram avaliadas as propriedades reológicas, morfológicas, térmicas, mecânicas e de barreira de nanocompósitos de CIIR, NR e blendas destes dois elastômeros, em diferentes proporções, para aplicação em revestimentos internos de pneus sem câmara de ar, utilizando um silicato lamelar organicamente modificado (montmorilonita - OMMT) e negro de fumo. Embora estes silicatos venham sendo amplamente utilizados em muitas aplicações, tais como em revestimentos internos, sua habilidade de reforço é menor quando comparados ao negro de fumo. Neste contexto, a substituição parcial do negro de fumo por silicatos lamelares como cargas de reforço, de modo a melhorar algumas propriedades dos vulcanizados, principalmente a de barreira é proposta.

A incorporação de uma pequena quantidade de argila modificada às formulações contendo negro de fumo causou: uma redução nos valores de viscosidade e, portanto, uma melhora na processabilidade; uma redução nos valores de  $\Delta H$ , sendo mais acentuado nas formulações contendo NR, demonstrando, assim, a boa interação e à adesão interfacial entre as nanopartículas e a matriz polimérica na presença de negro de fumo. Em relação ao  $M_H$  e  $M_L$  não foram obtidas diferenças significativas à medida que se adiciona C15A às formulações com negro de fumo. Porém, nas blendas nota-se um decréscimo no torque máximo que pode ter sido causado pelo modificador utilizado na argila, podendo agir como um lubrificante, resultando assim, em um decréscimo no  $M_H$  e no  $t_{s2}$ , o que é interessante do ponto de vista tecnológico.

Através de análises morfológicas têm-se que em todos os nanocompósitos houve uma boa dispersão do negro de fumo e da nanopartícula e sua intercalação pelas cadeias poliméricas. Através da análise de difração de raios X, as amostras CIIR/NR/C15A/NF 0/100/5/50 e 80/20/5/50 apresentaram melhor dispersão, com predomínio de estruturas desordenadas e/ou esfoliadas de C15A na matriz polimérica.

Todas as formulações apresentaram perfil de degradação térmica similar, ou seja, as nanopartículas não apresentaram melhora nesta propriedade.

De maneira geral, observa-se a manutenção da propriedade de dureza, de tensão na ruptura e módulo a 100 % dos nanocompósitos na presença de negro de fumo e à medida que se adiciona NR, o módulo a 100% apresenta um aumento considerável.

Em todos os nanocompósitos desenvolvidos apenas com C15A, maiores valores de permeabilidade ao  $O_2$  foram obtidos, portanto, as nanopartículas não promoveram,

eficientemente, as propriedades finais de barreira do material. Porém, em comparação à formulação padrão CIIR/NF 100/50, à medida que se adiciona NR a CIIR (CIIR/NR 80/20 e 60/40), os valores de permeabilidade ao O<sub>2</sub> aumentam somente 15 %.

Após o envelhecimento, a retenção das propriedades de módulo a 100 % e tensão na ruptura, como consequente diminuição do alongamento na ruptura, ocorreu nas formulações CIIR/NR 100/0, 80/20 e 60/40.

Desta forma, a utilização de argila modificada não mostrou melhora significativa nas propriedades térmicas e de barreira, porém a boa dispersão do negro de fumo, a manutenção da propriedade de barreira, de módulo a 100 % e tensão na ruptura antes e após o envelhecimento, principalmente no sistema com maior quantidade de NR (CIIR/NR 60/40), indica que as blendas podem ser utilizadas para revestimento interno de pneus sem câmara de ar, sem alteração significativa nas propriedades mecânicas e de barreira em relação à formulação padrão, CIIR/NF 100/50, e reduzindo assim o custo do produto final, uma vez que a CIIR é 80% mais cara que a NR.



## REFERÊNCIAS

- [1] A. Turturro, L. Falqui, M. Loprevite, G. Giuliani, S. Mowdood, A. Serra *Elastomers and Plastics*, **54**, 36-43, 2001.
- [2] R. F. Ohm, The Vanderbilt- Rubber Handbook. R.T. Vanderbilt Company, Inc.: 1990.
- [3] A. Saritha, K. Joseph, S. Thomas, R. Muraleekrishnan *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **43**, 864-870, 2012.
- [4] M. Alexandre, P. Dubois *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **28**, 1-63, 2000.
- [5] G. J. Haviaras, Metodologia para análise de confiabilidade de pneus radiais em frotas de caminhões de longa distância., Tese de mestrado., Universidade de São Paulo, 2005
- [6] Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT NBR NM 224 - Conjunto pneumático-terminologia, 2003.
- [7] M. Arroyo, M. A. López-Manchado, B. Herrero *Polymer*, **44**, 2447-2453, 2003.
- [8] E. Gautriaud, Review of natural rubber biosynthesis and synthesis of model intermediates for the preparation of a macroinitiator for the in vitro synthesis of polyisobutylene-polyisoprene diblock copolymer, Tese de mestrado, Universidade de Akron, 2006
- [9] E. Da Rocha, V. Lovison, N. Pierozan, Tecnologia de transformação dos elastômeros. São Leopoldo, 2003.
- [10] Y. Tanaka *Progress in Polymer Science*, **14**, 339-371, 1989.
- [11] P. D. Galiani, Avaliação e caracterização da borracha natural de diferentes clones de seringueira cultivados nos estados de Mato Grosso e Bahia, Tese de Doutorado, Universidade de São Carlos, 2010
- [12] P. D. Galiani, Compósitos de borracha natural com polianilina, Dissertação de Mestrado, FEIS/UNESP, 2005
- [13] J. Carretero-González, H. Retsos, R. Verdejo, S. Toki, B. S. Hsiao, E. P. Giannelis, M. A. López-Manchado *Macromolecules*, **41**, 6763-6772, 2008.
- [14] V. Lovison, N. Pierozan, Tecnologia de transformação dos elâstomeros. São Leopoldo, 2007.
- [15] É. C. Grison, Borrachas e seu aditivos, componentes, influências e segredos. Primeira edição, Letra e Vida: 2010.
- [16] J. L. Leblanc *Progress in Polymer Science*, **27**, 627-687, 2002.
- [17] C. R. Roncato, Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos de Borracha Natural (NR) com Sílica e Argila Conclusão de curso de tecnologia em polímeros, Universidade de Caxias do Sul, 2009
- [18] American Society for Testing and Materials, ASTM D1765- Standard classification system for carbon blacks used in rubber products, 2013.
- [19] N. Rattanasom, S. Prasertsri *Polymer Testing*, **28**, 270-276, 2009.
- [20] W. Jincheng, C. Yuehui, W. Jihu *Elastomers and Plastics*, **37**, 169-180, 2005.
- [21] O. J. Ogbebor, A. S. Farid, U. N. Okwu *Journal of Applied Polymer Science*, **94**, 1024-1028, 2004.
- [22] S. Sinha Ray, M. Okamoto *Progress in Polymer Science*, **28**, 1539-1641, 2003.
- [23] D. R. Paul, L. M. Robeson *Polymer*, **49**, 3187-3204, 2008.
- [24] A. P. Kumar, D. Depan, N. Singh Tomer, R. P. Singh *Progress in Polymer Science*, **34**, 479-515, 2009.
- [25] N. Herron, D. L. Thorn *Advanced Materials*, **10**, 1173-1184, 1998.
- [26] K. Chrissafis, D. Bikiaris *Thermochemica Acta*, **523**, 1-24, 2011.
- [27] P. Santos Souza, Ciência e tecnologia de argilas. Edgard Blucher Ltda: São Paulo, 1989.
- [28] Z. Gu, G. Song, W. Liu, P. Li, L. Gao, H. Li, X. Hu *Applied Clay Science*, **46**, 241-244, 2009.

- [29] A. Saritha, K. Joseph, S. Thomas, R. Muraleekrishnan *Journal of Applied Polymer Science*, **124**, 4590-4597, 2012.
- [30] J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, R. J. Harris *Chemistry of Materials*, **12**, 1866-1873, 2000.
- [31] R. A. Vaia, E. P. Giannelis *Macromolecules*, **30**, 8000-8009, 1997.
- [32] P. J. Yoon, D. L. Hunter, D. R. Paul *Polymer*, **44**, 5323-5339, 2003.
- [33] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides *Progress in Polymer Science*, **33**, 1119-1198, 2008.
- [34] B. Pukánszky *European Polymer Journal*, **41**, 645-662, 2005.
- [35] P. Yuan, P. D. Southon, Z. Liu, M. E. R. Green, J. M. Hook, S. J. Antill, C. J. Kepert *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 15742-15751, 2008.
- [36] L. B. de Paiva, A. R. Morales, F. R. Valenzuela *DÃ-az Applied Clay Science*, **42**, 8-24, 2008.
- [37] R. A. Vaia, E. P. Giannelis *Macromolecules*, **30**, 7990-7999, 1997.
- [38] R. A. Vaia, H. Ishii, E. P. Giannelis *Chemistry of Materials*, **5**, 1694-1696, 1993.
- [39] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis *Chemistry of Materials*, **8**, 2628-2635, 1996.
- [40] Lan Tie , P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia *Chemistry of Materials*, **7**, 2144-2150, 1995.
- [41] Y.-W. Mai, Z.-Z. yu, *Polymer nanocomposites*. CRC press 2006.
- [42] H. R. Dennis, D. L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. L. White, J. W. Cho, D. R. Paul *Polymer*, **42**, 9513-9522, 2001.
- [43] L. Cui, D. M. Khrarov, C. W. Bielawski, D. L. Hunter, P. J. Yoon, D. R. Paul *Polymer*, **49**, 3751-3761, 2008.
- [44] T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. R. Paul *Polymer*, **44**, 7545-7556, 2003.
- [45] D. Dharaiya, S. C. Jana *Polymer*, **46**, 10139-10147, 2005.
- [46] E. Ruiz-Hitzky, A. Van Meerbeek, Chapter 10.3 Clay Mineral- and Organoclay-Polymer Nanocomposite. Elsevier: 2006.
- [47] S. He, L. Zhang, X. Wu, J. Lin, M. Xi, Y. Wang *Polymer Composites*, **33**, 336-342, 2012.
- [48] M. A. L3pez-Manchado, B. Herrero, M. Arroyo *Polymer International*, **53**, 1766-1772, 2004.
- [49] M. A. L3pez-Manchado, B. Herrero, M. Arroyo *Polymer International*, **52**, 1070-1077, 2003.
- [50] G. Choudalakis, A. D. Gotsis *European Polymer Journal*, **45**, 967-984, 2009.
- [51] M. Bhattacharya, S. Biswas, A. K. Bhowmick *Polymer*, **52**, 1562-1576, 2011.
- [52] A. Jacob, P. Kurian, A. S. Aprem *Journal of Applied Polymer Science*, **108**, 2623-2629, 2008.
- [53] Y.-R. Liang, W.-L. Cao, X.-B. Zhang, Y.-J. Tan, S.-J. He, L.-Q. Zhang *Journal of Applied Polymer Science*, **112**, 3087-3094, 2009.
- [54] Y. Mohammadpour, A. A. Katbab *Journal of Applied Polymer Science*, **106**, 4209-4218, 2007.
- [55] Z. F. Wang, B. Wang, N. Qi, H. F. Zhang, L. Q. Zhang *Polymer*, **46**, 719-724, 2005.
- [56] K. G. Gatos, J. Karger-Kocsis *European Polymer Journal*, **43**, 1097-1104, 2007.
- [57] M. H. V. Mulder, C. A. Smolders *Journal of Membrane Science*, **17**, 289-307, 1984.
- [58] M. Bhattacharya, S. Biswas, S. Bandyopadhyay, A. K. Bhowmick *Polymers for Advanced Technologies*, **23**, 596-610, 2011.
- [59] L. Nielsen *Journal of macromolecular science A*, **1**, 929-942, 1967.
- [60] American Society for Testing and Materials, ASTM D1646- Standard Test Methods for Rubber- Viscosity stress relaxation and pre-vulcanization characteristics (Mooney Viscometer) 2003.

- [61] American Society for Testing and Materials, ASTM D3418- Standard test methods for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry, 2008.
- [62] American Society for Testing and Materials ASTM D 2084- Standard test method for rubber property- Vulcanization using oscillating diskmeter, 2006.
- [63] American Society for Testing and Materials, ASTM D5289- Test Method for Rubber Property: Vulcanization Using Rotorless Cure Meters, 2007.
- [64] American Society for Testing and Materials, ASTM D6370- Standard method for Rubber- Compositional analysis by thermogravimetry (TGA), 2009.
- [65] American Society for Testing and Materials, ASTM D297- Standard test methods for rubber products- Chemical analysis 2005.
- [66] American Society for Testing and Materials, ASTM D 2240- Standard test method for rubber property- durometer hardness, 2005.
- [67] American Society for Testing and Materials, ASTM D 624- Standard test method for tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers, 2000.
- [68] American Society for Testing and Materials, ASTM D3182- Standard for rubber: materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets., 2007.
- [69] American Society for Testing and Materials, ASTM D 412- Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers- tension, 2006.
- [70] American Society for Testing and Materials, ASTM D1927- Standard test methods for Determination of oxygen gas transmission rate, permeability and permeance at controlled relative humidity through barrier materials using a coulometric detector, 2007.
- [71] R. Krishnamoorti, K. Yurekli *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **6**, 464-470, 2001.
- [72] A. Malas, C. K. Das *Materials & Design*, **49**, 857-865, 2013.
- [73] M. L. Bhaumick, D. Banerjee, A. K. Sircar *Journal of Applied Polymer Science*, **9**, 1367-1384, 1965.
- [74] L. N. Carli, C. R. Roncato, A. Zanchet, R. S. Mauler, M. Giovanela, R. N. Brandalise, J. S. Crespo *Applied Clay Science*, **52**, 56-61, 2011.
- [75] J. Sapkota, M. Poikelispää, A. Das, W. Dierkes, J. Vuorinen *Polymer Engineering & Science*, **53**, 615-622, 2013.
- [76] A. Sepehri, M. Razzaghi-Kashani, M. H. R. Ghoreishy *Journal of Applied Polymer Science*, **125**, E204-E213, 2011.
- [77] M. A.P, S. Thomas P, S. Thomas *Polymer Composites*, **33**, 524-531, 2012.
- [78] L. Qu, G. Huang, P. Zhang, Y. Nie, G. Weng, J. Wu *Polymer International*, **59**, 1397-1402, 2010.
- [79] M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y. H. Kim, T. Kotaka, H. Tateyama *Polymer*, **41**, 3887-3890, 2000.
- [80] M. Maiti, S. Sadhu, A. K. Bhowmick *Journal of Applied Polymer Science*, **96**, 443-451, 2005.
- [81] A. Das, F. R. Costa, U. Wagenknecht, G. Heinrich *European Polymer Journal*, **44**, 3456-3465, 2008.
- [82] P. Scapini, C. A. Figueroa, C. L. G. Amorim, G. Machado, R. S. Mauler, J. S. Crespo, R. V. B. Oliveira *Polymer International*, **59**, 175-180, 2010.
- [83] J. L. Bolland, W. J. C. Orr *Transactions of the institution of the rubber industry*, **21**, 133-138, 1945.
- [84] S. L. Madorsk, S. Strauss, D. Thompson, L. J. Williamson *Journal of research of the national bureau of standards*, **42**, 499-514, 1949.
- [85] M. Zanetti, G. Camino, R. Thomann, R. Mülhaupt *Polymer*, **42**, 4501-4507, 2001.

- [86] S. Lomakin, L. Novokshonova, P. Brevnov, A. Shchegolikhin *Journal of Materials Science*, **43**, 1340-1353, 2008.
- [87] J. W. Lee, Y. T. Lim, O. O. Park *Polymer Bulletin*, **45**, 191-198, 2000.
- [88] J. M. Cervantes-Uc, J. V. Cauich-Rodríguez, H. Vázquez-Torres, L. F. Garfias-Mesías, D. R. Paul *Thermochimica Acta*, **457**, 92-102, 2007.
- [89] E. Hablot, P. Bordes, E. Pollet, L. Avérous *Polymer Degradation and Stability*, **93**, 413-421, 2008.
- [90] G. Edwards, P. Halley, G. Kerven, D. Martin *Thermochimica Acta*, **429**, 13-18, 2005.
- [91] W. Xie, Z. Gao, W.-P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia *Chemistry of Materials*, **13**, 2979-2990, 2001.
- [92] J. Gao, Z. Gu, G. Song, P. Li, W. Liu *Applied Clay Science*, **42**, 272-275, 2008.
- [93] F. Bellucci, G. Camino, A. Frache, A. Sarra *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 425-436, 2007.
- [94] Y. Kim, J. L. White *Journal of Applied Polymer Science*, **96**, 1888-1896, 2005.
- [95] W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W.-P. Pan, R. Vaia, D. Hunter, A. Singh *Thermochimica Acta*, **367-368**, 339-350, 2001.
- [96] N. Rattanasom, S. Prasertsri, T. Ruangritnumchai *Polymer Testing*, **28**, 8-12, 2009.
- [97] A. L. Gal, X. Yang, M. Kluppel *The Journal of Chemical Physics*, **123**, 014704, 2005.
- [98] S. Praveen, P. K. Chattopadhyay, P. Albert, V. G. Dalvi, B. C. Chakraborty, S. Chattopadhyay *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **40**, 309-316, 2009.
- [99] Y. Liu, L. Li, Q. Wang *Journal of Applied Polymer Science*, **118**, 1111-1120, 2010.
- [100] S. Nazarenko, P. Meneghetti, P. Julmon, B. G. Olson, S. Qutubuddin *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **45**, 1733-1753, 2007.
- [101] M. Bhattacharya, A. Bhowmick *Journal of Materials Science*, **45**, 6126-6138, 2010.
- [102] I. Kvande, G. Øye, N. Hammer, M. Rønning, S. Raaen, A. Holmen, J. Sjöblom, D. Chen *Carbon*, **46**, 759-765, 2008.
- [103] J.-J. Lin, C.-C. Chu, M.-L. Chiang, W.-C. Tsai *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 18115-18120, 2006.
- [104] N. Rattanasom, A. Poonsuk, T. Makmoon *Polymer Testing*, **24**, 728-732, 2005.
- [105] N. M. Mathew, S. K. De *Polymer*, **24**, 1042-1054, 1983.
- [106] P. Sae-oui, C. Sirisinha, T. Wantana, K. Hatthapanit *Journal of Applied Polymer Science*, **104**, 3478-3483, 2007.
- [107] G. R. Hamed, J. Zhao *Rubber chemistry and technology*, **4**, 721-730, 1999.
- [108] V. A. Escócio;, A. F. Martins;, L. L. Y. Visconte;, R. C. R. Nunes *Polímeros*, **14**, 13-16, 2004.
- [109] N. Rattanasom, S. Prasertsri *Polymer Testing*, **31**, 645-653, 2012.