

# **DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS NBR-CELULOSE II**

**Vera Lúcia da Cunha Lapa**

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ) como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.) em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação da Professora Regina Célia Reis Nunes e Leila Léa Yuan Visconte.

Rio de Janeiro

2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Tese de Doutorado:** Desenvolvimento e Avaliação de Nanocompósitos NBR-Celulose II

**Autor:** Vera Lúcia da Cunha Lapa

**Professores Orientadores:** Regina Célia Reis Nunes  
Leila Léa Yuan Visconte

**Data da defesa:** 06 de dezembro de 2007

**Aprovada por:**

---

Professora Regina Célia Reis Nunes, D.Sc.  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

---

Professora Leila Léa Yuan Visconte, D.Sc.  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

---

Professora Regina Sandra Veiga Nascimento, D.Sc.  
Instituto de Química - IQ / UFRJ

---

Professora Marcos Lopes Dias, D.Sc.  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

---

Dra Márcia Gomes de Oliveira, D.Sc.  
Instituto Nacional de Tecnologia –INT

---

Professor Carlos A. Lariot Sanchez  
Universidade de Havana – Cuba

Rio de Janeiro  
2007

## FICHA CATALOGRÁFICA

Lapa, Vera Lúcia da Cunha.

Desenvolvimento e avaliação de nanocompósitos NBR-celulose II / Vera Lúcia da Cunha Lapa. – Rio de Janeiro, 2007.

xv, 176 f., xx: il.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2007.

Orientadores: Regina Célia Reis Nunes e Leila Léa Yuan Visconte

1. Nanocompósitos. 2. Borracha nitrílica. 3. NBR. 4. Celulose II. 5. Interações carga-borracha. 6. Polímeros. I. Nunes, Regina Célia Reis (Orient.). II. Visconte, Leila Léa Yuan (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. IV. Título.

Esta Tese foi realizada nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), com o auxílio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

**Dedico esta tese em memória do meu pai Valdir de Araújo Lapa**

**Para minha mãe, Maria das Dôres da Cunha Lapa, por todo amor, fé, sabedoria e dedicação, matérias essenciais para a concretização desta Tese e meu irmão, Carlos Alexandre da Cunha Lapa, pela amizade e apoio.**

## **Agradecimentos**

-À Deus por me conceder uma família maravilhosa e o grande privilégio de poder conviver e aprender com tantos irmãos e que me permitiu ter forças para perseverar na execução deste trabalho.

-A Professora Regina Célia Reis Nunes pela amizade, apoio e orientação profissional

-A Professora Leila Lea Yuan Visconte pelo apoio e amizade.

-À Vicunha Têxtil S. A. pela doação do xantato de celulose, em especial ao Sr. Edilson Janoni por toda a atenção concedida.

-A Nitriflex S.A. Indústria e Comércio pela doação dos látices NBR615B e NBR726, em especial aos Engenheiros Ronaldo Valle e Marcio Braga.

-A Petroflex Indústria e Comércio S.A., em especial ao Engenheiro Ronald Guedes Santos, pela realização das análises de viscosidade Mooney e RPA.

-Ao Instituto Nacional de Tecnologia, em especial a Dra Márcia Gomes de Oliveira, pela realização das análises de RPA.

-Ao Instituto Militar de Engenharia, em especial ao Professor João Carlos Miguez Suarez, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura e pelo apoio técnico na discussão dos resultados.

Ao Servicio Cientificotécnicos de la Universidade de Barcelona (SCT-UB), onde foram realizadas análises de TEM, em especial a Doutoranda. Maria Pilar Serne, pelas informações concedidas.

-Ao Dr Hans-Michael Petri da Thermo Electron Corporation pelas informações concedidas.

-A Professora Elizabeth Ermel da Costa Monteiro pelo apoio e amizade.

-Aos amigos, Viviane Escócio, Rosane Machiarullo, Patrícia Davies, Cristina Bó, Renata Mayer, Lys Sirelli, Fernando Bezerra, Augusto Peres, Denise Nunes, Marina, Roberta, Iara, Carmem, Paula, Giselle, Gisela, Regina, Bárbara, Marcelão, Valdecir, e tantos outros, pelos momentos de alegrias, descontração e apoio que foram muito importantes nesta minha jornada.

- A amiga Lídia Oazem, pelo carinho, apoio e amizade, nos momentos de alegrias e tristezas.

-A todos que colaboraram, de forma direta e indireta, na realização desta tese, o meu Muito Obrigada.



“Quando uma pessoa decide melhorar suas condições de vida e sabe disciplinar sua mente com vontade inabalável em direção ao seu objetivo, tudo de bom e oportuno virá ao seu encontro”

*(James Allen)*

Os trabalhos divulgados e/ou publicados com parte dos resultados desta tese são os seguintes:

Trabalhos publicados:

1. V.L.C. Lapa, J.C.M. Suarez, L.L.Y. Visconte and R.C.R. Nunes - “Fracture behavior of nitrile rubber – cellulose II nanocomposites” – **Journal of Materials Science**, v.42, n.24, p.9934-9939, 2007.
2. V.L.C. Lapa, P.D. Oliveira, L.L.Y. Visconte and R.C.R. Nunes - “Investigation of NBR-cellulose II nanocomposites by rheometric and equilibrium swelling properties” – **Polymer Bulletin (em fase de publicação)**, 2007.

Apresentações em Congressos:

3. V.L.C. Lapa, L.L.Y. Visconte e R.C.R. Nunes - “Processabilidade de nanocompósitos NBR/celulose II” - **V Encontro Regional de Polímeros** – 25 de outubro de 2004 - Rio de Janeiro, RJ, Brasil
4. V.L.C. Lapa, L.L.Y. Visconte and R.C.R. Nunes – “NBR-Cellulose II nanocomposites – Influence of acrylonitrile content on rheological properties” – **10<sup>th</sup> International Seminar on Elastomers ISE 2005**– April, 05-08, 2005, Rio de Janeiro, Brazil, p. 73
5. V.L.C. Lapa, L.L.Y. Visconte e R.C.R. Nunes - “Mechanical Properties of NBR-cellulose II nanocomposites” - **8º Congresso Brasileiro de Polímeros** – novembro de 2005 - Águas de Lindóia, SP, Brasil, 022-236-p. 63
6. V.L.C. Lapa, L.L.Y. Visconte e R.C.R. Nunes - “Processamento e reometria de nanocompósitos NBR-celulose II” - **III Argentine-Chilean Polymer Symposium – ARCHIPOL’05** – 04 a 07 de dezembro 2005 - Córdoba – Argentina, p. 63, CD (01.A04-MC)

7. V.L.C. Lapa, P.D. Oliveira, J. Duncan, L.L.Y. Visconte and R.C.R. Nunes – “Dynamic Properties of NBR-cellulose II nanocomposites” – **41st International Symposium on Macromolecules – MACRO 2006** – July, 16-21, 2006, Rio de Janeiro, Brazil, 301-1360, p. 146
8. V.L.C. Lapa, J.C.M. Suarez, L.L.Y. Visconte and R.C.R. Nunes - “Fracture behavior of nitrile rubber – cellulose II nanocomposites” - **V Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting 2006** – October, 8-12, 2006 – Florianópolis – SC – Brazil, F506, p.104
9. V.L.C. Lapa, P.D. Oliveira, L.L.Y. Visconte and R.C.R. Nunes – Ageing effect on nanocomposites NBR-Cellulose II – **World Forum on Advanced Materials - POLYCHAR’05** – April, 16-21, 2007 in Búzios, RJ, Brazil, PP71, p.156
10. V.L.C. Lapa, P.D. Oliveira, L.L.Y. Visconte and R.C.R. Nunes – “Interaction in NBR/Cel II systems determined by Kraus and Cunneen-Russel Equations” **International Symposium on Natural Polymers and Composites - ISNAPOL 2007** – April, 22-26, 2007 - Gramado, RS, Brazil, P.082, p.26

Apresentações em Jornada de Iniciação Científica

11. P.D. Oliveira, V.L.C. Lapa e R. C. R. Nunes – “Determinação da densidade de ligações cruzadas em nanocompósitos de borracha nitrílica com celulose”. **XXVIII Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Artística e Cultural da UFRJ** – 07 a 09 de novembro de 2006, Decania do Centro de Tecnologia, UFRJ, RJ, Brasil, 851, p. XLIII
12. P.D. Oliveira, V.L.C. Lapa e R. C. R. Nunes – “Determinação da Energia de Ativação na Vulcanização por DSC de Nanocompósitos de Copolímero de Butadieno-Acrilonitrila com Celulose II”. **XXIX Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Artística e Cultural da UFRJ** – 08 a 11 de outubro de 2007, Decania do Centro de Tecnologia, UFRJ, RJ, Brasil, 593, p. XL

Resumo da Tese apresentada ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.), em Ciência e Tecnologia de Polímeros

## **DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS NBR-CELULOSE**

### **II**

Vera Lúcia da Cunha Lapa

Orientadores: Regina Célia Reis Nunes e Leila Léa Yuan Visconte

Nanocompósitos de NBR-Celulose II foram desenvolvidos e estudados. As composições foram obtidas através de misturas de NBR-27 (látex nitrílico com 27% de acrilonitrila) e NBR-33 (látex nitrílico com 33% de acrilonitrila) com celulose regenerada (celulose II). Com a finalidade de incorporar a celulose II na matriz elastomérica, foi utilizada a técnica de co-precipitação de látex nitrílico com xantato de celulose. O conteúdo de celulose II incorporado variou de 0-30 phr e a influência do seu teor no nanocompósito foi estudada em dois tipos de NBR. O sistema de coagulação utilizado se mostrou eficiente na obtenção de materiais nanocompósitos. Dois fatores foram considerados relevantes na avaliação das propriedades dos dois tipos de borracha nitrílicas utilizados nesta Tese: o peso molecular e o teor de butadieno na matriz. Com base nos resultados obtidos por testes mecânicos, físico-químicos, reológicos, dinâmico-mecânicos, térmicos e morfológicos, foi possível constatar a existência de interação borracha-celulose II. Através de análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), foi possível comprovar a dispersão em escala nanométrica (abaixo de 100nm) do componente celulósico na matriz elastomérica.

Rio de Janeiro

2007

Abstract of Thesis presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the necessary requirements for the degree of Doctor in Science (D.Sc.), in Science and Technology of Polymers.

## **DEVELOPMENT AND EVALUATION OF NBR-CELLULOSE II NANOCOMPOSITES**

Vera Lúcia da Cunha Lapa

Advisors: Regina Célia Reis Nunes and Leila Léa Yuan Visconte

NBR-cellulose II nanocomposites were developed and investigated. The compositions were obtained from mixtures containing either NBR-27 (NBR latex with 27% of acrylonitrile) or NBR-33 (NBR latex with 33% of acrylonitrile) with regenerated cellulose (cellulose II). To incorporate cellulose II into the elastomeric matrix, the technique used was the coprecipitation of nitrile latex with cellulose xanthate. The incorporated amount of cellulose II varied from 0 to 30 phr and the influence of this variation in nanocomposites having two different NBRs was studied. The coagulation system used was efficient to obtaining the nanocomposites materials. Two factors were considered relevant in the property evaluation on both nitrile rubbers used in this Thesis: the molecular weight and the butadiene content in the rubber matrix. Based on the results from mechanical, physico-chemical, rheological, dynamico-mechanical, thermal and morphological tests, the occurrence of rubber-cellulose interaction was observed. From the analysis of transmission electron microscopy (TEM), a dispersion in nanometric scale (below 100nm) of the cellulosic component throughout the elastomeric matrix was observed.

## ÍNDICE GERAL

	Página
1. Introdução	1
2. Objetivo	3
3. Revisão da literatura	4
3.1. Nanocompósitos	4
3.2. Interações	13
3.3. Processos de misturas contínuas	26
3.4. Borracha nitrílica (NBR)	30
3.5. Celulose	35
4. Materiais e Métodos	43
4.1. Produtos químicos	43
4.2. Equipamentos	44
4.3. Métodos	45
4.3.1. Co-precipitação das misturas de látex nitrílico com solução aquosa alcalina de xantato de celulose	45
4.3.2. Viscosidade e relaxação Mooney	48
4.3.3. Propriedades reológicas das misturas NBR/Cel II antes da vulcanização	51
4.3.4. Composições vulcanizáveis de NBR/Cel II	52
4.3.5. Determinação dos parâmetros reométricos	53
4.3.6. Processabilidade das composições NBR/Cel II	53
4.3.7. Determinação da densidade de ligações cruzadas	56
4.3.8. Determinação das propriedades mecânicas	56
4.3.9. Envelhecimento acelerado	56
4.3.10. Propriedades reológicas das composições NBR/Cel II vulcanizadas	57
4.3.11. Análise termogravimétrica (TGA)	57
4.3.12. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	57
4.3.13. Análise dinâmico mecânica (DMA)	58
4.3.14. Análise fratográfica por microscopia eletrônica de	58

varredura (SEM)	
4.3.15. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR)	58
4.3.16. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	59
5. Resultados e Discussão	59
5.1. Obtenção das misturas NBR/Cel II pelo sistema de co-precipitação	59
5.2. Viscosidade e relaxação Mooney	60
5.3. Propriedades reológicas das misturas NBR/Cel II antes da vulcanização	64
5.4. Análises reométricas das composições vulcanizáveis NBR/Cel II	78
5.5. Processabilidade das composições NBR/Cel II	86
5.6. Determinação da densidade de ligações cruzadas	90
5.7. Determinação das propriedades mecânicas das composições NBR/Cel II	98
5.8. Avaliação das propriedades físico-mecânicas após envelhecimento acelerado	104
5.9. Análise termogravimétrica (TGA)	112
5.10. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	118
5.11. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	123
5.12. Propriedades reológicas das composições NBR/Cel II após a vulcanização	128
5.13. Análise fratográfica por microscopia eletrônica de varredura (SEM)	130
5.14. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR)	138
5.15. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	143
6. Conclusões	144
7. Referências bibliográficas	146
8. Índice de figuras	165
9. Índice de tabelas	175
Anexos	

## SIGLAS

AGU	Unidades anidroglicose
AN	Acrilonitrila
CEC	Capacidade de troca catiônica ( <i>cation exchange capacity</i> )
Cel II	Celulose II ( <i>cellulose II</i> )
CRI	Índice de velocidade de cura ( <i>cure rate index</i> )
DMA	Análise dinâmico-mecânica ( <i>dynamic mechanical analysis</i> )
DMRT	Equipamento reológico dinâmico-mecânico ( <i>dynamic mechanical rheological tester</i> )
DSC	Calorimetria exploratória diferencial ( <i>differential scanning calorimetry</i> )
ENP	Nanopartícula elastomérica ( <i>elastomeric nano particle</i> )
M <sub>h</sub>	Torque máximo ( <i>maximum torque</i> )
M <sub>l</sub>	Torque mínimo ( <i>minimum torque</i> )
NBR	Copolímero de butadieno-acrilonitrila ( <i>acrylonitrile-butadiene rubber</i> )
NBR-33	Copolímero de butadieno-acrilonitrila contendo 33% de acrilonitrila
NBR-27	Copolímero de butadieno-acrilonitrila contendo 27% de acrilonitrila
PVOH	Poli(álcool vinílico)
PEO	Poli(óxido etileno)
PVPyr	Poli(vinil piridina)
PAA	Poliácido acrílico
RPA	Analisador de processamento de borracha ( <i>rubber process analyzer</i> )
NMR	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear ( <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> )
SEM	Microscopia eletrônica de varredura ( <i>scanning electron microscopy</i> )
TBBS	N-t-butil-2-benzotiazol sulfenamida
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão ( <i>transmission electron microscopy</i> )
TGA	Análise termogravimétrica ( <i>thermogravimetric analysis</i> )
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea ( <i>glass transition temperature</i> )
t <sub>90</sub>	Tempo de vulcanização a 90% de cura ( <i>time at 90% full cure</i> )
ts <sub>2</sub>	Tempo de pré-vulcanização ( <i>scorch time</i> )
UFPR	Borracha em pó ultrafina ( <i>Ultrafine full-vulcanized powdered rubber</i> )



## 1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia apresenta, como uma das características principais, a diversificação na criação de novos materiais, desenvolvimento de novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia de manipular átomos e moléculas [1].

Os nanocompósitos pertencem a uma classe de materiais híbridos formados por nanopartículas, e apresentam novas e melhoradas propriedades quando comparados ao polímero puro. Estes materiais mostram um desenvolvimento crescente oferecendo uma ampla diversidade de aplicações [3].

Atualmente, o mercado para produtos oriundos de fontes renováveis tem crescido aceleradamente. A celulose é a fonte renovável mais abundante e mais utilizável devido às suas excelentes propriedades. Muitos pesquisadores têm se esforçado para desenvolver avançadas combinações de derivados celulósicos com um grande número de produtos comerciais sendo uma delas a utilização de fibras de celulose nativa e regenerada como reforço em sistemas elastoméricos [79].

Ao contrário da indústria de plásticos, o processo de misturar e compor uma formulação elastomérica é oneroso, aliado ao fato de as indústrias de tintas e de artefatos de borracha serem mais tradicionalistas havendo, desta forma, uma forte tendência a não modificação da tecnologia existente [52].

Existem duas grandes razões que fazem com que o processamento com elastômeros seja diferenciado do processamento de plástico: o primeiro é a comercialização de borracha principalmente na forma sólida e em fardos, e o segundo é a incorporação e a dispersão de grandes quantidades de carga no polímero [52].

Dois sistemas de incorporação borracha-carga foram desenvolvidos pelo grupo de pesquisa da Professora Regina Célia Reis Nunes, mostrando-se promissores quanto ao desempenho dos materiais obtidos na forma de pós, grânulos e filmes, apresentando características de nanocompósitos. Esta nova

tecnologia parte da coagulação controlada de látex e para que as partículas obtidas não se aglomerem, um agente de partição, sendo o próprio componente de reforço, foi adicionado para evitar reaglomeração [52,97].

Com base em um dos sistemas desenvolvidos [97-98], foram preparados nesta Tese nanocompósitos de copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR) e celulose II por co-coagulação de misturas de látex de NBR e xantato de celulose. Foram utilizados dois tipos de látices nitrílicos com diferentes teores de acrilonitrila (N726 e N615B) e a quantidade de celulose adicionada variou de 0 a 30 phr.

As principais características de materiais denominados nanocompósitos são: área interfacial muito elevada e uma curta distância entre as partículas de carga. Como consequência, interações carga-carga e elastômero-carga, passam a ser responsáveis pelo desempenho dos nanocompósitos [12]. Estas interações em composições elastoméricas foram estudadas por fenômenos de dissipação de energia, como o Efeito Payne (propriedades dinâmicas a altas deformações) e por análises reológicas (RPA); análises reométricas; processabilidade; propriedades físico-mecânicas; propriedades dinâmico-mecânicas (DMA); análises térmicas (DSC e TGA); espectrométricas (NMR); análises fratográficas e morfológicas (SEM e TEM).

## 2. OBJETIVO

O objetivo desta Tese foi o desenvolvimento de nanocompósitos elastoméricos, tendo como componente matricial o copolímero de butadieno-acrilonitrila, NBR, e como componente estrutural a celulose II (ou celulose regenerada), utilizando o sistema de co-precipitação de misturas de látex nitrílico com diferentes teores de xantato de celulose. Tendo como variáveis a quantidade de celulose II (Cel II) incorporada e os diferentes teores de acrilonitrila (AN) contidos nos látices nitrílicos utilizados, os materiais desenvolvidos foram caracterizados quanto às propriedades reológicas, reométricas, físico-mecânicas, dinâmico-mecânicas, térmicas, ópticas, morfológicas e espectrométricas no estudo das interações borracha-celulose e celulose-celulose.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. Nanocompósitos

O termo nanotecnologia vem revolucionando o mundo da ciência, trazendo muita expectativa a este setor que tem como principal característica sua diversificação. O objetivo da nanotecnologia é criar novos materiais e desenvolver novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de manipular átomos e moléculas. As áreas de aplicação da nanotecnologia abrangem praticamente todos os setores industriais e de serviços. A multiplicidade de aplicações é imensa e demanda conhecimentos multidisciplinares, baseados na física, química, biologia, ciência e engenharia de materiais, computação entre outras áreas, que visam estender a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo [1].

Nanocompósitos constituem uma classe de materiais formados por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos, onde a fase inorgânica está dispersa em nível nanométrico em uma matriz polimérica. Esta classe de materiais começou a ser estudada na década de 80 pelo laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argila [2-5].

Polímeros híbridos podem ser considerados sistemas poliméricos constituídos de componentes quimicamente distintos, ligados molecularmente. Pelo menos um dos componentes deve ser uma substância de alto peso molecular. Quando ambos os componentes são orgânicos, as ligações entre eles podem resultar de forças primárias, fortes, como a covalente; ou forças secundárias, fracas, como ligações de hidrogênio ou dipolo-dipolo. Quando um dos componentes é inorgânico, forças iônicas podem torná-lo um polímero híbrido. Dependendo da natureza e proporção dos componentes, os materiais poliméricos híbridos podem apresentar propriedades novas e interessantes. De acordo com este conceito, copolímeros em bloco e grafitizados são polímeros híbridos. Frequentemente, um dos componentes do híbrido é orgânico e o outro, inorgânico. Os sistemas poliméricos contendo componentes reforçadores também podem ser considerados polímeros híbridos. Muitas aplicações têm sido relacionadas a polímeros híbridos, como por exemplo, em semicondutores elétricos, membranas, adesivos, revestimentos, géis e reforço

para plásticos e elastômeros. Os materiais híbridos também incluem os compósitos [6-8].

De maneira geral os compósitos são constituídos por duas ou mais fases. Uma fase contínua (matriz polimérica) em que a outra fase é dispersa em escala microscópica [9].

Os nanocompósitos são uma nova classe de compósitos, que são polímeros reforçados com partículas, em que pelo menos, uma dimensão dessas partículas dispersas esteja em escala nanométrica. Pode-se distinguir três tipos de nanocompósitos, dependendo de quantas dimensões das partículas dispersas estejam em escala nanométrica [2,10-12]:

- quando as três dimensões estão na ordem de nanômetros, trata-se de nanopartículas isodimensionais, tais como, nanopartículas esféricas de silício obtidas pelo processo *in situ* sol-gel ou promovido por polimerização direta na superfície, mas também pode incluir nanoaglomerados semicondutores.
- quando duas dimensões estão em escala nanométrica e a terceira é maior, formando uma estrutura alongada, denomina-se de nanotubos ou fios (whiskers) como, por exemplo, nanotubos de carbono ou fios de celulose e que são estudados extensivamente como nanocargas de reforço que geram materiais com propriedades excepcionais.
- terceiro tipo de nanocompósitos é caracterizado por ter, somente, uma dimensão na faixa nanométrica. Neste caso a carga está presente na forma de lâminas com espessura de 1 a poucos nanômetros e centenas a milhares de nanômetros de comprimento. Esta família de compósitos pode ser reunida sob o nome de nanocompósitos poliméricos com cristais em camadas. Estes materiais são obtidos por intercalação de polímeros (ou um monômero posteriormente polimerizado) dentro de galerias de cristais em camadas. Existe uma variedade de cargas cristalinas, tanto naturais como sintéticas que são aptas, sob condições específicas, de ser intercalada por um polímero, conforme Tabela 1 [2].

Tabela 1 – Cristais em camadas suscetíveis a intercalação por polímeros [2]

Natureza química	Exemplos
Elemento	grafite
Metais calcogênicos	(PbS) <sub>1,18</sub> , (TiS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub>
Óxidos de carbono	Óxido de grafite
Fosfatos metálicos	Zr(HPO <sub>4</sub> )
Argilas e silicatos em camadas	Montmorilonita, hectorita, saponita, fluormica, vermiculita, etc.
Hidróxidos de camada dupla	M <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O; M=Mg, Zn

Dentre os nanocompósitos precursores, os baseados em argilas e silicatos são extensivamente investigados [2-5], devido a sua grande disponibilidade e sua intercalação química ter sido estudada por alguns anos. Devido ao tamanho das partículas nanométricas obtidas por dispersão, estes materiais exibem melhores propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e físico-químicas quando comparadas ao polímero puro ou compósitos convencionais (em microescala), como demonstrado por Kojima e colaboradores [13]. Outras melhorias de propriedades são incluídas como redução na permeabilidade à gás e na flamabilidade [2].

Os silicatos em camadas, comumente utilizados em nanocompósitos, pertencem a família estrutural conhecida como filossilicatos 2:1, ilustrado na Figura 1. Sua rede cristalina consiste de camadas bidimensionais, onde é composta por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas que apresentam espessura que pode chegar a 1 nanômetro e dimensões laterais que podem variar de 300Å a vários microns, podendo até ser maiores, dependendo do tipo de silicato. As camadas se organizam para formar pilhas, com um intervalo regular de van der Waals entre elas, denominado de intercamadas ou galerias. A substituição dentro das camadas (por exemplo, Al<sup>3+</sup> substituído por Mg<sup>2+</sup> ou por Fe<sup>2+</sup>, ou Mg<sup>2+</sup> substituído por Li<sup>+</sup>) gera cargas negativas que são contrabalanceadas por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos situados nas intercamadas. Como as forças que mantêm as pilhas unidas

são relativamente fracas, a intercalação de moléculas pequenas nas camadas é fácil [2-3,14-15].

Estes filossilicatos são caracterizados por apresentarem uma carga superficial negativa moderada, conhecida como capacidade de troca catiônica, CEC (cation exchange capacity) e expressa em meq/100 g. A carga varia de uma camada à outra, apresentando um valor médio para todo o cristal. A maioria dos cátions trocáveis está localizada dentro das galerias [2].

A fase inorgânica mais utilizada na preparação de nanocompósitos poliméricos é a argila montmorilonita de origem natural, cuja razão de aspecto (comprimento/diâmetro-L/D) é bastante elevada. Apresenta boa capacidade de delaminação somada à alta resistência a solventes e estabilidade térmica necessária aos processos de polimerização e extrusão, fatores que levaram à sua popularização como carga com bastante eficácia para nanocompósitos [3].

A montmorilonita em seu estado natural tem caráter hidrofílico e para haver uma boa dispersão em matrizes poliméricas é necessário torná-la organofílica através de um processo de modificação superficial, onde são trocados os cátions sódio presentes nas entrecamadas (também chamadas galerias) existentes entre as camadas estruturais, por cátions de sais quaternários de amônio de cadeias longas contendo acima de 12 carbonos, que proporcionam a expansão entre as galerias facilitando assim a incorporação das cadeias poliméricas. A argila modificada sendo organofílica, apresenta uma energia superficial reduzida, passando a ser mais compatível com polímeros orgânicos, além de aumentar a distância entre camadas, o que facilita a intercalação tanto por monômeros, quanto por polímeros, sob condições experimentais bem definidas.[2,14-16].

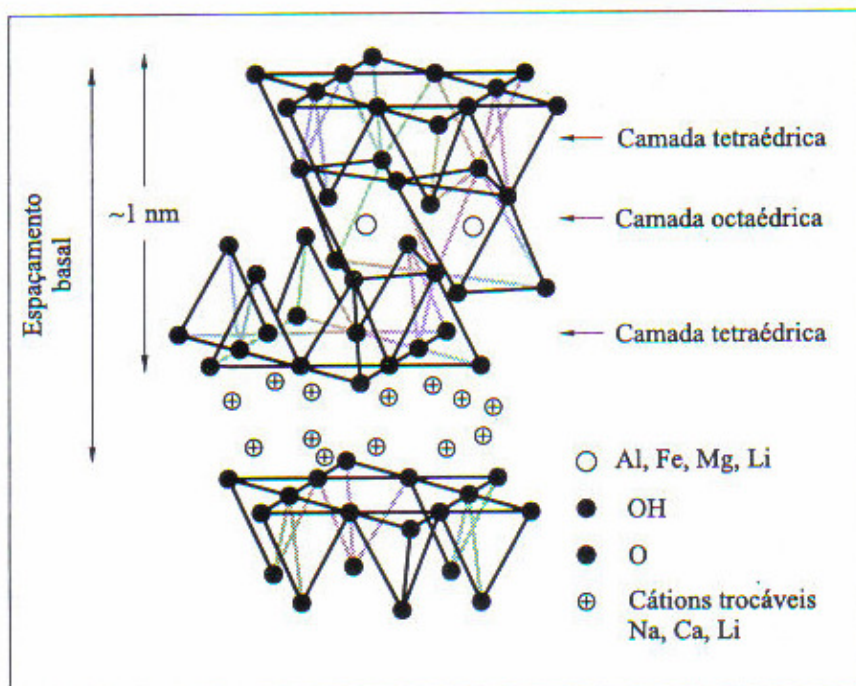


Figura 1 – Estrutura dos filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio nas galerias [3]

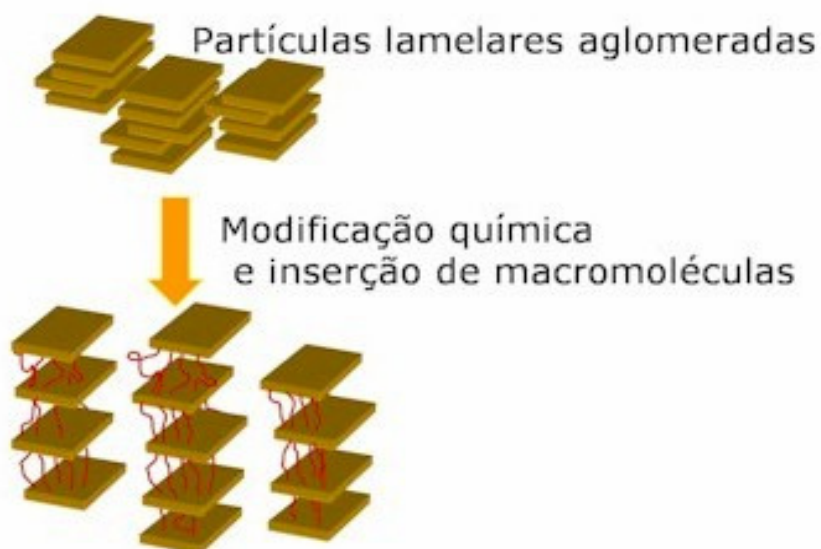


Figura 2 - Inserção de cadeias poliméricas entre a estrutura lamelar dos argilominerais



Três principais tipos de estruturas que estão apresentados na Figura 3 que podem ser obtidas quando uma argila é dispersa em uma matriz polimérica: 1) estrutura de fase separada, quando as cadeias poliméricas não intercalam as camadas de argila, levando à obtenção de uma estrutura de propriedades similares às de um compósito convencional; 2) estrutura intercalada quando as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas de argila, formando uma estrutura multicamada bem ordenada, que apresenta propriedades superiores à de um compósito convencional; e 3) estrutura esfoliada, onde a argila é completa e uniformemente dispersa em uma matriz polimérica, maximizando as interações polímero-argila e levando a significativas melhorias nas propriedades físicas e mecânicas [3,5,17-18].

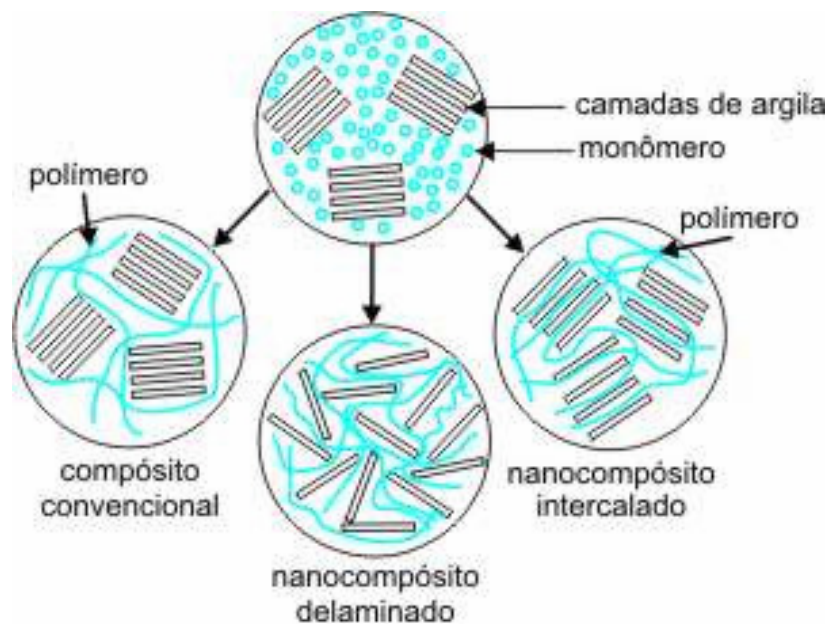


Figura 3 – Representação esquemática de três tipos de compósitos

Diversas técnicas são consideradas na preparação de nanocompósitos poliméricos com silicatos em camadas. Dentre elas são incluídas quatro principais [2]:

- **esfoliação-adsorção:** O silicato em camada é esfoliado em monocamadas usando um solvente em que o polímero (ou um pré-polímero, no caso de polímeros

insolúveis como poliimida) é solúvel. Sabe-se que tais silicatos em camada, devido às forças fracas que empilham as suas camadas podem ser facilmente dispersos em um solvente adequado. Então, o polímero é adsorvido sobre as folhas delaminadas, e quando o solvente é evaporado (ou a mistura precipitada), as lâminas se rearrumam, imprensando o polímero de forma a obter uma estrutura em multicamada ordenada. Esta técnica tem sido muito utilizada com polímeros solúveis para obtenção de nanocompósitos intercalados de poliálcool vinílico (PVOH), polióxido-etileno (PEO), polivinil-piridina (PVPyr) ou poliácido acrílico (PAA). Quando soluções aquosas poliméricas são adicionadas a dispersões de silicatos de sódio em camadas completamente delaminadas, a forte interação entre macromoléculas hidrossolúveis e as camadas de silicato promove um rearranjo das camadas. Nanocompósitos obtidos através de polimerização em emulsão em que o silicato em camada é disperso em fase aquosa também são obtidos por este processo [2].

- polimerização *in situ* intercalativa: o silicato em camada é inchado no interior do monômero líquido (ou um monômero em solução), de forma que ocorra a formação do polímero entre as folhas intercaladas. A polimerização pode ser iniciada por aquecimento ou radiação, pela difusão de um iniciador ou por um iniciador orgânico ou catalisador fixado através de troca catiônica entre as camadas antes da etapa de inchamento pelo monômero [2].
- Intercalação por fusão: o silicato em camada é misturado com a matriz polimérica no estado fundido. Se as superfícies das camadas são suficientemente compatíveis com o polímero escolhido, o polímero pode se mover dentro do espaço entre as camadas e formar nanocompósitos esfoliados e intercalados. Nesta técnica não há necessidade de utilização de solvente [2]. Okada e colaboradores [19-20] obtiveram um nanocompósito de borracha nitrílica obtido em duas etapas. Primeiramente foi modificada a montmorilonita sódica através de troca catiônica com um oligômero de poli acrilonitrila-butadieno amino cationizado por HCl em água. Esta argila modificada foi adicionada a NBR, em um misturador de cilindros, com os respectivos aditivos (em ordem), para obtenção de placas vulcanizadas após moldagem por compressão.

- Síntese modelo (template synthesis): Nesta técnica, o polímero auxilia a nucleação e o crescimento de cristais inorgânicos hospedeiros e fica preso nas galerias enquanto eles se desenvolvem. Isto implica na cristalização hidrotérmica de camadas de argila (hectorita) em um meio aquoso de polímero gel onde o polímero atua como molde para a formação de camadas [2].

A dispersão uniforme de uma nanocarga na matriz polimérica produz uma grande interação interfacial, o que representa a característica peculiar do nanocompósito e o diferencia de um compósito convencional. Os nanocompósitos apresentam melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e retardância à chama quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais [3,16].

Atualmente diversas matrizes poliméricas como poli (metacrilato de metila), poliamida, polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(tereftalato de etileno), poli(cloreto de vinila), copolímero de acrilonitrila-butadieno, copolímero de butadieno-estireno, entre outros, são empregados na preparação de nanocompósitos com argilas para aplicações nas áreas automobilísticas, de embalagens, médica, de filmes anti-corrosão, de materiais têxteis, de liberação controlada de drogas por polímero, de biomateriais, etc.[3,21-23]

Uma forma conveniente para processar materiais nanocompósitos é baseada na mistura de várias suspensões aquosas (colóides). Polimerização em emulsão fornece de maneira simples uma suspensão coloidal polimérica com tamanho de partícula na faixa de 10 a 100 nm. A morfologia de tais materiais depende da habilidade de vários látices poliméricos na formação de um filme. Quando os colóides são formadores de filmes, sistemas co-contínuos são obtidos. Quando somente uma suspensão coloidal é formadora de filmes (matriz), é alcançada uma morfologia do tipo inclusão rígida envolvida por uma matriz flexível [12,24-25].

O nanoconceito é altamente relevante para compostos de borracha, desde que, as suas aplicações necessitem de reforço de carga. O principal objetivo para adição de cargas é a melhoria de propriedades e barateamento do produto final. Dentre as diversas cargas, o negro de fumo é o agente reforçante mais importante utilizado na indústria de borracha. Devido a sua origem do petróleo, o negro de fumo

causa poluição, fornece à borracha uma cor escura e sua presença a altas quantidades decresce a processabilidade das composições elastoméricas. Nas últimas duas décadas, pesquisas tem sido direcionadas no desenvolvimento de outros agentes reforçantes para substituir o negro de fumo. Nanocompósitos poliméricos possuem a maioria das vantagens de suas matrizes. Eles tem baixa densidade, excelentes propriedades dielétricas e podem ser facilmente processados [26-28].

Há três pontos importantes relacionados à formação de nanocompósitos que são: escolha e/ ou preparação de nanocargas; a obtenção de uma boa dispersão destas nanocargas; e um baixo custo. O segundo ponto é o mais difícil de se alcançar [27].

As principais características de nanomateriais são: área interfacial muito elevada (em torno de  $10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ), e uma curta distância entre as partículas de carga (em torno de  $10^{-8}\text{m}$ ), que é aproximadamente o raio de giro das cadeias macromoleculares. A segunda característica sugere que quase toda a matriz polimérica está em contato com a carga. Como consequência, os mecanismos de superfície (interações carga-carga e matriz-carga), são fatores importantes responsáveis pelo comportamento mecânico dos nanocompósitos [12,29].

Cargas particuladas são classificadas em reforçantes ou não, dependendo do seu desempenho benéfico nas propriedades mecânicas, tais como, resistência à tração e ao rasgamento e resistência à abrasão, sendo mais pronunciado com elastômeros não cristalizáveis [30-32].

Na tecnologia de borracha termorrígida os materiais apresentam domínios rígidos que são partículas de cargas dispersas, enquanto que para elastômeros termoplásticos, o reforço é promovido por separação de fases em domínios rígidos e flexíveis do próprio polímero. Embora o nível de reforço obtido com cargas particuladas seja dependente da forma dos domínios rígidos, tão bem como, a sua interação com a matriz elastomérica, o principal requerimento para ocorrer reforço no elastômero é que o tamanho do domínio seja suficientemente pequeno e exista um alto grau de dispersão [11,31].

### 3.2. Interações

As cargas quando adicionadas a sistemas poliméricos causam mudanças consideráveis nas propriedades em geral, e nas dinâmicas em particular, tais como módulo de perda ( $G''$ ), módulo de armazenamento ( $G'$ ) e, como consequência, no fator de perda ( $G''/G'$ ), que está relacionado com a quantidade de energia dissipada durante deformação dinâmica. Além das cargas, estas propriedades são também dependentes do tempo e da temperatura. Na prática, a energia dissipada em produtos elastoméricos durante uma deformação dinâmica é de grande importância, como por exemplo em pneus automotivos, onde esta afeta o desempenho destes produtos com relação à resistência ao rolamento (rolling resistance), à tração e à resistência à derrapagem (skid or wet grip). De fato, com relação às aplicações de pneus é verificado que repetidas deformações nestes compostos oriundos de rotação e frenagem são consideradas como de desempenho energético a diferentes frequências e temperaturas. Daí se conclui que qualquer mudança na histerese dinâmica destes materiais, a diversas frequências e temperaturas, irá modificar o desempenho do material [33-34].

A não linearidade no comportamento dinâmico, num gráfico de tensão *versus* deformação, provém de duas fontes: a) modos de deformação e geometrias do corpo de prova que provocam crescimento não linear e b) não linearidades próprias do comportamento do material, que manifestam-se em todos os modos de deformação. A não linearidade devido ao item a) é essencialmente um fenômeno estático, em que o módulo dinâmico complexo é dependente da amplitude de vibração, frequência de vibração e temperatura. A não linearidade devido ao item b) é dependente da amplitude e do número de ciclos ( $\omega t$ ) [35].

O comportamento de não linearidade é exibido por todos os elastômeros e a não linearidade, em uma composição vulcanizada sem carga, pode surgir dos seguintes fatores: microtensões nas ligações cruzadas; energia necessária para organizar os emaranhados moleculares e aparecimento de zonas cristalinas durante deformação para alguns elastômeros. Entretanto, estes efeitos não são pronunciados em regiões de baixa deformação, e as não linearidades primárias surgem da adição de cargas, como por exemplo do negro de fumo. Durante os

testes dinâmicos de tensão-deformação em vulcanizado de borracha contendo negro de fumo, foi alcançada uma condição quase estática após um número de ciclos numa amplitude específica de oscilação. As curvas da Figura 4 mostram os resultados dos testes dinâmicos por cisalhamento [35-37].

Payne [36-37] estudou o efeito do negro de fumo em composições elastoméricas sujeitas a diferentes deformações em temperaturas próximas a 100°C. Os altos valores do módulo elástico ( $G'_{wx}$ ), sob baixas deformações, são atribuídos a contribuição da estrutura de agregados de negro de fumo. Esta estrutura é sensível à amplitude de deformação, como mostrado pela redução de  $G'_{wx}$  com o aumento da amplitude e a chegada a um valor limite de  $G'$  sob uma amplitude de deformação crítica, sob a qual considera-se que a estrutura é rompida. Os valores mais altos de  $G'_{wx}$  neste limite de amplitude, em comparação com o valor da goma pura, são o resultado da adesão entre as partículas de negro de fumo e as moléculas de borracha, e do efeito hidrodinâmico de partículas do negro envolvendo a borracha (as partículas de negro de fumo impedem o movimento de moléculas da borracha durante a deformação) [35].

As curvas da tangente do ângulo de fase ( $\tan\delta_{G_{wx}}$ ) na Figura 5 mostram que a razão  $G''_{wx}/G'_{wx}$  parte de um valor limite mínimo, em amplitudes muito pequenas, indicando que a estrutura de negro de fumo deforma-se elástica e reversivelmente nesta região, contribuindo desta forma para com o componente em fase  $G'_{wx}$ . A elevada energia de perda de borrachas reforçadas não se manifesta até se alcançar uma alta amplitude de deformação [35].

Payne utilizou o símbolo  $G'_0$  para denotar o valor limite do componente em fase do módulo dinâmico complexo em amplitudes pequenas, e  $G'_{00}$  para o valor limite em altas amplitudes.  $(G'_0 - G'_{00})$  é uma medida de energia potencial de armazenamento total devido à estrutura no vulcanizado reforçado e  $(G'_{wx} - G'_{00})$  é uma medida da capacidade permanente de energia de armazenamento, após o vulcanizado ter sido deformado senoidalmente a uma amplitude correspondente ao valor particular de  $G'_{wx}$  [35-37].

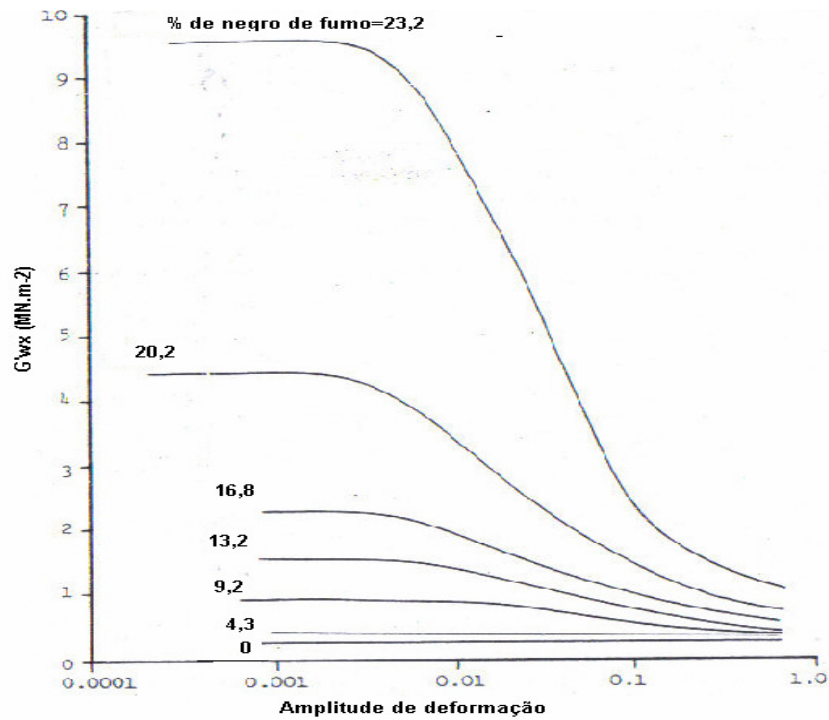


Figura 4 – Curvas de módulo elástico *versus* amplitude de deformação de borracha butílica (IIR) com conteúdo variado de negro de fumo (% em volume) [35]

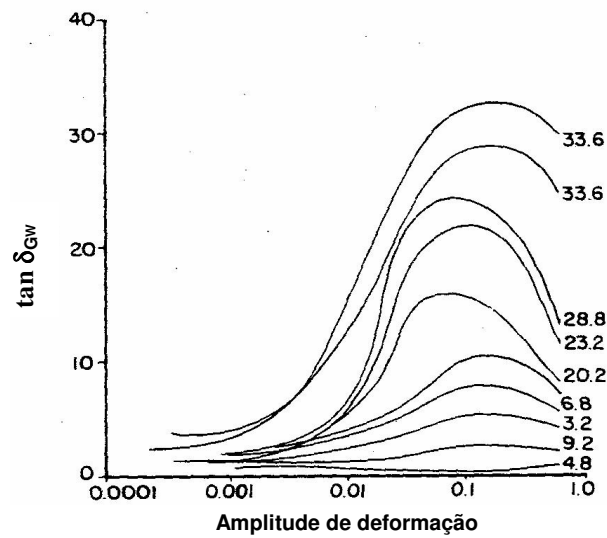


Figura 5 - Curvas de  $\tan \delta$  *versus* amplitude de deformação de borracha butílica (IIR) com conteúdo variado de negro de fumo (% em volume) [35]

Dependendo da composição e estrutura das moléculas, a natureza e resistência das interações intermoleculares variam para diferentes materiais. Geralmente a interação total entre moléculas é feita pela soma de contribuições de

várias interações: dispersão, indução dipolo-dipolo, orientação dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, interação ácido-base, ligação química e repulsão. Com relação à estrutura em rede formada pela carga, somente os cinco primeiros tipos de interações são envolvidos. Praticamente esses 5 tipos de interações são classificadas em dois grupos: uma interação não específica ou dispersiva e outra específica ou interação polar incluindo interação dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido, ligação de hidrogênio e interação ácido-base [33,38-41].

Cargas ativas como negro de fumo ou sílica levam a uma maior modificação das propriedades elásticas da borracha. O reforço é causado essencialmente pela superfície desordenada da carga. O negro de fumo mostra características estruturais universais em diferentes escalas de comprimento (Figura 6). Esta carga consiste de partículas esféricas com uma superfície desordenada rugosa e altamente energética formando agregados na faixa de 100nm com uma estrutura fractal. A união das partículas numa escala maior leva a formação de aglomerados (*filler clusters*). Estas características universais são refletidas nas propriedades universais correspondentes. Por exemplo, a geometria e atividade superficial da carga influenciam na interação polímero-carga. As ligações físicas e químicas dos polímeros com as superfícies das cargas dependem da quantidade de desordem superficial. A natureza fractal da estrutura de carga vai influenciar fenômenos como o reforço hidrodinâmico e o efeito Payne. Considerando três diferentes tipos de interação, que são tratados como universais, tem-se numa escala menor a interação direta polímero-carga. A ligação do polímero à partícula da carga é fortemente influenciada pela desordem da superfície da partícula, que possui um componente espacial e energético, sendo o segundo especialmente importante para cargas tipo sílica. Em elastômeros reforçados com negro de fumo, a adsorção de polímero à superfície da carga é substancial, levando à imobilização da camada de polímero que é conhecido como “*bound rubber*” ou borracha ligada [42-45].

Em escalas intermediárias ocorre o reforço hidrodinâmico. No caso de partículas esféricas, este regime é descrito pela fórmula de Einstein-Smallwood:

$$G' = G'_0 (1 + 2,5 \phi + 14,1\phi^2)$$

onde:  $G'_0$  – módulo de cisalhamento de borracha sem carga e  $\phi$  é a fração em volume de carga.



Nos desvios desta expressão para partículas de carga não esféricas, isto é, agregados de negro de fumo, considera-se uma fração em volume efetivo de carga efetivo,  $\phi_{\text{eff}} > \phi$ . [42,44,46-47].

Para pequenas frações de carga  $\phi$ , o resultado é do tipo Einstein-Smallwood para qualquer forma de agregado da carga. Desta forma a contribuição da carga ao módulo é sempre proporcional à própria concentração da carga e ao fator geométrico. Devido à natureza fractal dos agregados, este fator depende do tamanho médio dos agregados. A dependência da contribuição do reforço hidrodinâmico sobre as estruturas universais dos agregados é fraca a pequenas concentrações de carga, mas muito forte para altas concentrações de carga, pois os agregados começam a se sobrepor [42-47].

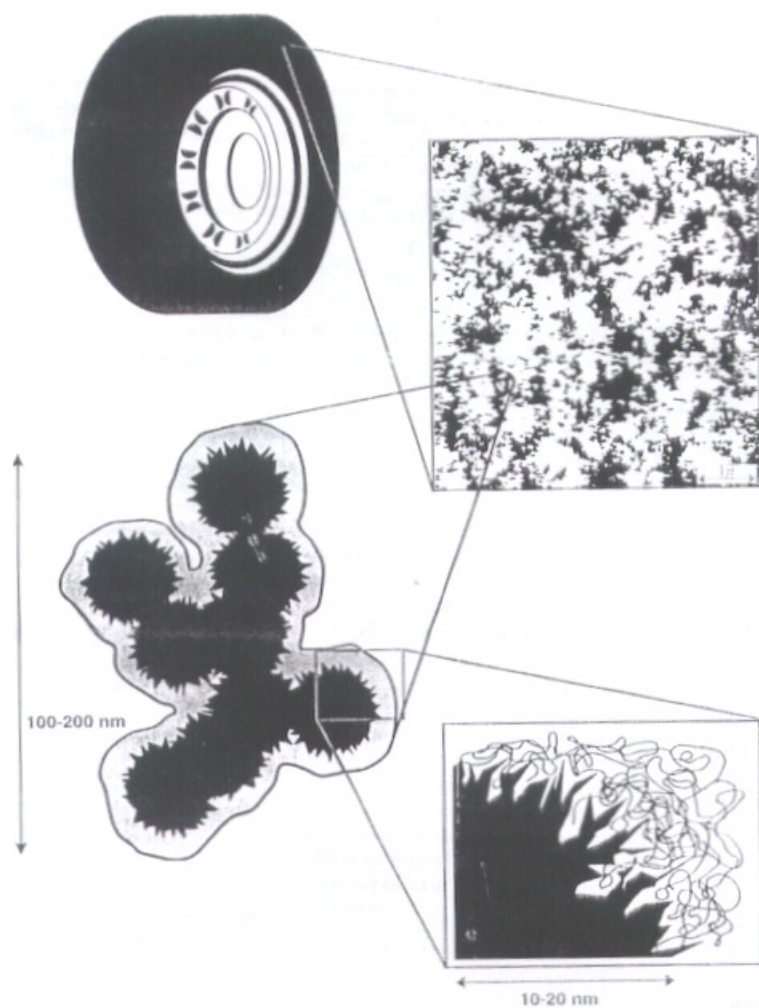


Figura 6 – Estrutura desordenada em elastômeros reforçados com negro de fumo em diferentes escalas de comprimento [44]

Um modelo viscoelástico elementar (Figura 7) descreve a contribuição da estrutura em rede de carga que é dividida em uma parte viscosa e outra elástica, e ambas são não lineares com respeito à amplitude, e representam a energia de armazenamento e de dissipação, respectivamente, durante a ruptura dinâmica dos aglomerados de carga. Este modelo é o de Zener com elementos não lineares  $E_1(a)$ ,  $\eta_1(a)$  e molas lineares (Hookeanas)  $E_2$ ,  $E_3$ ,  $E_4$ , onde frequência e temperatura são constantes. É possível observar: a) uma parte do módulo independente da deformação, como uma combinação da contribuição do efeito hidrodinâmico,  $E_2$ , b) do módulo resultante da interação borracha-carga,  $E_3$  e c) da rede de ligações cruzadas no polímero,  $E_4$  [33,44,48].

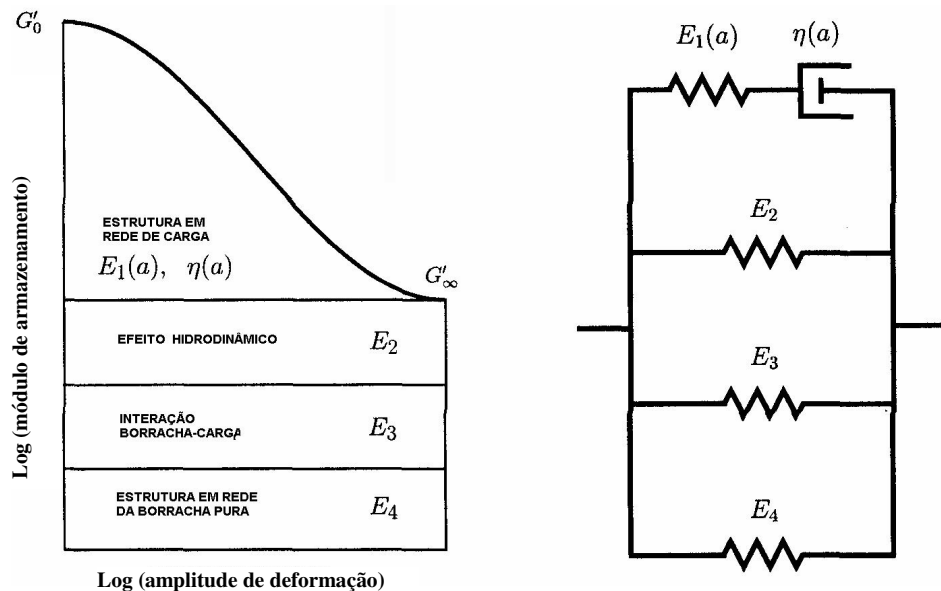


Figura 7 – Modelo viscoelástico correspondente à interpretação do Efeito Payne [44]

- a) O efeito hidrodinâmico resulta do fato de que a carga é a fase rígida, que não pode ser deformada. Como consequência, a deformação intrínseca da matriz polimérica é maior do que a deformação externa contribuindo para que o módulo seja independente da deformação
- b) .A interação polímero-carga é a medida da borracha ocluída que está protegida da deformação e desta forma o aumento do conteúdo efetivo de carga leva também a um aumento do módulo independentemente da deformação. A

interação polímero-carga pode ser atribuída a ligações físicas ou químicas ou uma mistura de ambas. No caso do sistema sílica-silano esta interação é formada por ligações químicas.

- c) A contribuição da estrutura em rede do polímero depende da densidade de ligações cruzadas da matriz e da natureza do polímero [48].

A tendência da aglomeração de cargas tipo negro de fumo, a altas concentrações, leva à formação de uma estrutura em rede de carga percolada (*percolating*). Como a estrutura em rede de carga quebra em pequenas unidades com a deformação crescente, pode-se definir um tamanho do aglomerado dependente de uma amplitude média  $\xi(a)$ . A partir daí é introduzido um modelo molecular para interpretar o Efeito Payne baseado na ruptura e recuperação da rede de carga onde as propriedades dinâmicas estão relacionadas às dimensões fractais e à conexão dos aglomerados. Surge assim um modelo teórico que estabelece uma conexão entre o Efeito Payne e as propriedades estruturais da rede de carga [44].

Uma vantagem deste modelo é a universalidade no estudo do mecanismo de aglomeração de carga. Os resultados não são restritos ao caso do negro de fumo, e é esperado o mesmo comportamento para todos os tipos de carga particulada, tão logo os aglomerados se formem. O desaparecimento do efeito Payne a baixas concentrações de carga é demonstrado pela redução da constante  $E_1$ , com redução do volume de carga.

Uma macromolécula pode ser considerada como ligada a uma partícula de negro de fumo se um segmento desta cadeia estiver adsorvido na superfície da carga. Cada ligação entre uma cadeia pertencente à rede e uma partícula da carga aumenta o número de subcadeias. A Figura 8 mostra o efeito da adsorção de cadeias de polímeros a uma partícula da carga na densidade da rede. As cadeias 1-7 são pertencentes à rede de ligações cruzadas. As subcadeias 8 e 9 resultam da adsorção na superfície da carga. Uma cadeia livre só terá efeito na densidade de rede se for conectada a duas partículas da carga [49].

A ligação de uma cadeia a uma partícula pode ser estabilizada, se um segmento da cadeia vizinha puder atacar uma posição livre de interação próxima.

Para um simples contato, a energia é estimada em torno de 0,08 - 0,12 eV. No caso de uma cadeia com mais de um segmento fixado à partícula, a ligação torna-se muito estável [49].

A Figura 9 ilustra o processo de mistura real que ocorre em elastômeros com carga que pode ser descrito da seguinte forma: As primeiras macromoléculas que entram em contato com a carga encontram a superfície inteira da carga livre. Após a formação da primeira ligação, os segmentos vizinhos têm alta probabilidade de atacar a próxima posição de interação (Figura 9-a). Este processo é paralisado quando todos os sítios vizinhos na superfície são ocupados. Estas cadeias ganham uma forte ligação com a carga causada pela estabilização nas posições vizinhas. Cadeias que chegam à superfície da carga por último encontram a área vastamente coberta, logo as possibilidades de estabilização são reduzidas. Num certo momento os sítios livres mais isolados permanecem na superfície da carga (Figura 9-b). As últimas cadeias que atacam estes sítios têm ligações, à partícula, muito fracas. Um segundo aspecto da desestabilização é o impedimento estérico de segmentos de cadeias ligados às interações livres isoladas. Cadeias de polímeros acopladas à superfície destes pontos podem ser removidas facilmente por uma pequena tensão ou pelo aumento de temperatura [49].

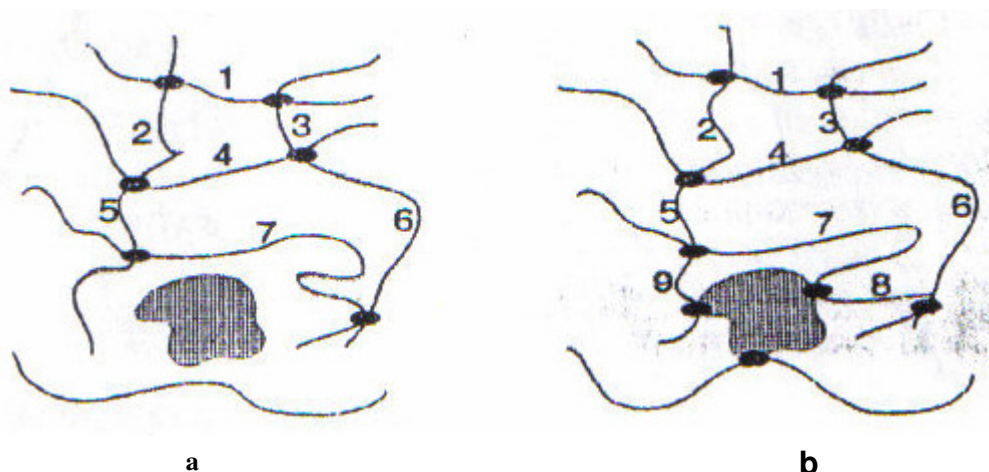


Figura 8 – Conexão entre cadeias em rede e partícula de carga aumentando a densidade de ligações

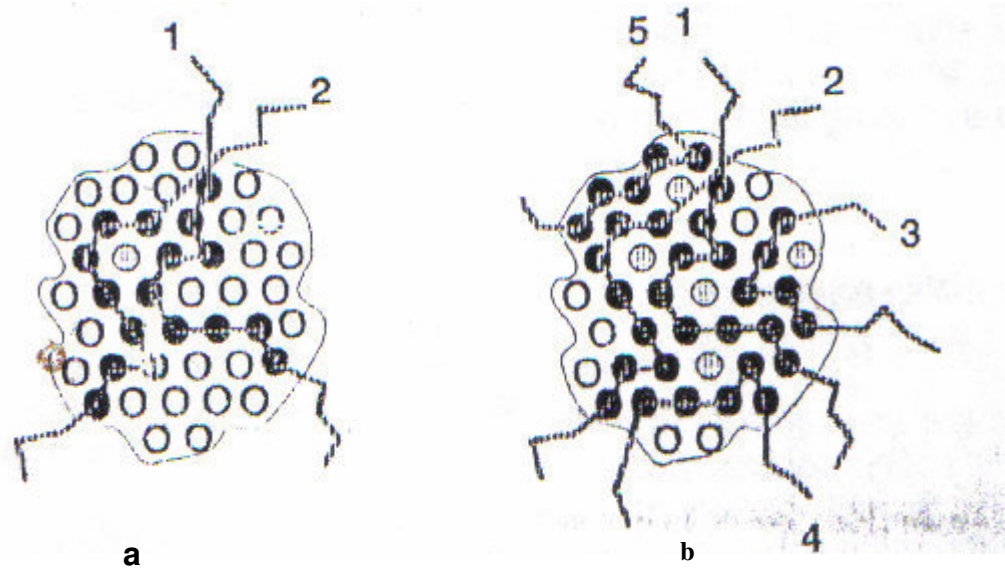


Figura 9 – a) esferas brancas e pretas significam posições de interações livres e ocupadas. b) as cadeias são ligadas na sequência de números. c) esferas cinzas significam sítios isolados para ligações instáveis.

A descrição quantitativa do módulo de armazenamento pode ser feita em função da teoria da elasticidade:

$$G' = NK_B T \quad (1)$$

onde:  $N$  – densidade de rede

$K_B$  – constante de Boltzmann

$T$  - temperatura

Para o mecanismo descrito acima a densidade de ligações cruzadas de um elastômero vulcanizado reforçado é dividido em 3 partes diferentes:

$$N = N_c + N_{st} + N_i \quad (2)$$

onde:  $N_c$  - densidade da rede química

$N_{st}$  – densidade da rede de cadeias, formada por ligações estáveis na superfície da carga

$N_i$  – densidade de ligações instáveis entre cadeia e carga

Com o aumento da deformação dinâmica, mais e mais cadeias são soltas das suas ligações na superfície da carga e  $N_i$  diminui. Com a eqs (1) e (2) temos o módulo de armazenamento dependente da amplitude de deformação  $\gamma$ .

$$G'(\gamma) = (N_c + N_{st} + N_i(\gamma))K_B T \quad (3)$$

Com esta fórmula é possível descrever o módulo dependente da deformação por meio da teoria da elasticidade [49-50].

Dependendo da resistência da interação polímero-carga, a adsorção física e/ou química de moléculas de borracha pode ocorrer na superfície da carga. Estas interações levam a uma imobilização efetiva dos segmentos de elastômeros. Dependendo também da intensidade da interação polímero-carga e da distância da superfície da carga, a mobilidade dos segmentos poliméricos próximos à interface é menor do que na matriz. Foi demonstrada a presença de três regiões distintas dentro do polímero, caracterizadas por diferentes graus de mobilidade molecular: uma região de mobilidade da borracha, um revestimento externo envolvendo o negro de fumo, com uma mobilidade menor, e um revestimento interno onde o movimento das moléculas de borracha (segmentos) é extremamente restrito. Geralmente considera-se que o módulo da região de revestimento interno é muito alto, mas diminui gradualmente com o aumento da distância matriz-superfície da carga. A quantidade de borracha neste estado quase estático ou volume do revestimento depende da resistência da interação polímero-carga e da área superficial da carga. Desta forma a atividade superficial da carga e seu tamanho de partícula podem ser considerados como fatores que influenciam o volume efetivo da carga [33].

Sabe-se que através da interação polímero-carga, a adsorção de cadeias de moléculas de polímeros sobre a superfície da carga pode reduzir a mobilidade dos segmentos do polímero. Isto resultará em um revestimento de borracha (*rubber shell*) sobre a superfície da carga em que a viscosidade do polímero é aumentada e o módulo também. O módulo muito alto da borracha que se encontra numa região próxima à superfície do revestimento diminuirá gradualmente com o aumento da distância da superfície da carga e finalmente alcançará o mesmo nível como aquele da matriz polimérica a uma certa distância (Figura 10). Isto está relacionado à mudança na mobilidade da cadeia ( $\Psi_T$ ) [33].

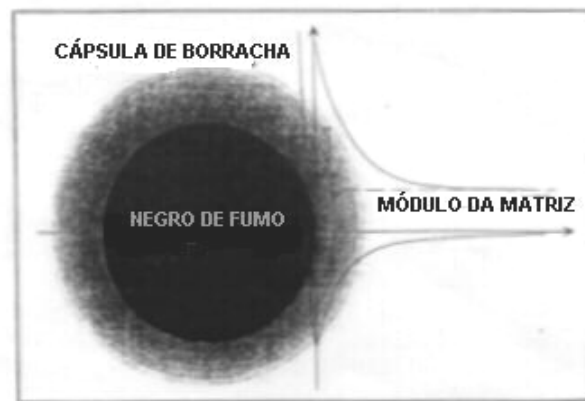


Figura 10 – Modelo de cápsula de elastômero

Correspondentemente se considerarmos uma pequena fração do revestimento a carga, sua zona de transição e  $T_g$ , que são determinadas pela mobilidade dos segmentos do elastômero reforçado, serão modificadas a uma temperatura mais alta como na Figura 11.

Quando duas ou mais partículas de carga ou agregados estão próximos o suficiente, eles formarão um aglomerado via uma junção de revestimentos de borracha em que o módulo do polímero é mais alto do que aquele da matriz polimérica (Figuras 12 e 13). A estrutura em rede, da carga formada por esta construção de junção de cápsulas ou revestimento, será muito menos rígido do que a formada via contato direto dos agregados. Este tipo de estrutura em rede pode começar a romper-se a níveis de deformação baixos, mas ocorrerá com menos rapidez [33].

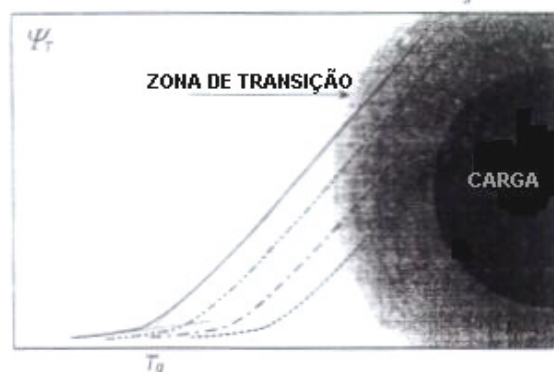


Figura 11 – Mobilidade de segmentos em cápsula de borracha [33]

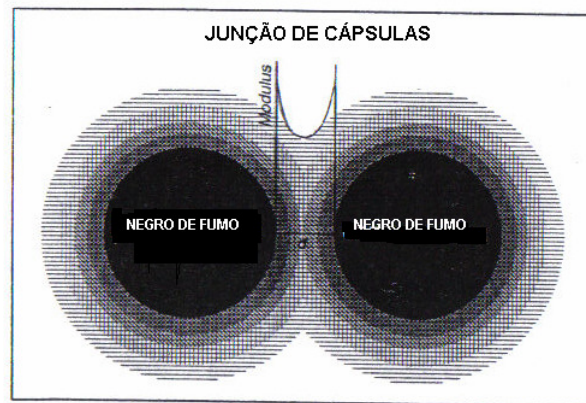


Figura 12 – Modelo de junção de cápsulas [33]

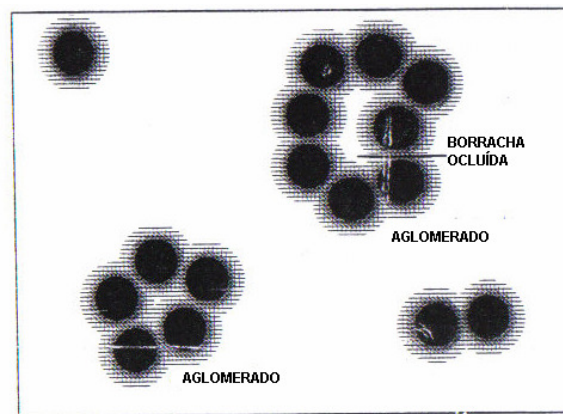


Figura 13 – Aglomeração ou rede de agregados de carga formados pelo mecanismo de junção de cápsulas [33]

Para a estrutura em rede de carga construída pelo modo de contato direto, supõe-se que a energia de dissipação mais alta da borracha reforçada origina-se da ruptura e recuperação da rede em carga. Isto sugere que a temperaturas mais altas, o mecanismo dominante é a fricção interna entre os agregados. Com a diminuição da temperatura, o polímero cai na zona de transição que fornece alta energia de dissipação, e a interação carga-carga aumenta a um grau no qual a estrutura em rede não pode ser rompida sob deformação [33].

O mecanismo de estrutura em rede formado via mecanismo de junção de revestimento (*Joint Shell mechanism*) é diferente do descrito acima. Na temperatura onde a matriz está no estado borrachoso, mas a borracha está na zona de transição



causada por adsorção de moléculas de polímero na superfície da carga, ou interação entre cadeias de polímeros e carga, a junta de revestimentos de borracha absorverá mais energia, o que resulta em histereses mais altas. Quanto mais desenvolvida a estrutura em rede da carga, mais borracha existirá na junção de revestimentos, e mais alta a histerese dinâmica da borracha reforçada será esperada como mostrado na Figura 14. Com o aumento de temperatura, a espessura externa da borracha diminuirá e a mobilidade molecular da borracha aumentará, a histerese diminuirá e a taxa de decréscimo na  $\tan \delta$  será maior em comparação à composição sem carga [33]



Figura 14 – Efeito da interação polímero-carga sobre a mobilidade dos segmentos de polímeros e sobre a histerese dinâmica da borracha reforçada [33]

Por outro lado, com a diminuição da temperatura, a quantidade de borracha envolvida no revestimento da borracha aumentará e a mobilidade dos segmentos de borracha diminuirá e conseqüentemente a histerese aumentará devido ao aumento da dissipação de energia no revestimento tão bem como na matriz. Quando a temperatura é baixa o suficiente e o revestimento da borracha encontra-se no estado vítreo, mas a matriz polimérica está ainda no estado borrachoso ou zona de transição, o volume de carga efetivo aumentará. Neste caso, a histerese da borracha reforçada será mais baixa do que o esperado do sistema de carga menos aglomerado.

Para um dado sistema polimérico tanto o mecanismo, via contato direto quanto o mecanismo de junção de revestimentos, podem participar da formação da rede de carga. Entretanto, dependendo da natureza do polímero e das características da carga que determinam as interações polímero-carga e carga-carga, um mecanismo pode ter mais importância que outro [33].

As interações entre partículas ocorrem através de forças eletrostáticas e forças de van der Waals e podem resultar na formação de agregados entre partículas. As interações polímero-partícula se referem a conexões e desprendimentos de cadeias poliméricas em relação a superfície da carga, processo controlado pela afinidade superficial efetiva. Os detalhes dessas interações termodinâmicas controlam a existência tanto das camadas poliméricas adsorvidas ou desligadas em torno de cada partícula [51].

O entendimento da reologia de compósitos poliméricos consistindo de partículas dispersas em polímeros fundidos ou em soluções poliméricas concentradas tem recebido muitas atenções. Apesar de muitos esforços, ainda não há disponibilidade de um modelo compreensível que seja apto para prever o comportamento mecânico observado experimentalmente. Esta situação se deve as complexas interações microscópicas que controlam a resposta macroscópica do material e a evolução da microestrutura durante a deformação. Em geral, as características de fluxo destes sistemas dependem das propriedades dos dois constituintes, tais como, tamanho e forma das partículas da carga, sua fração volumétrica, interações entre partículas, o peso molecular da matriz polimérica e sua viscosidade, tão bem como, a natureza das interações polímero-carga, em conjunto com a contribuição de interações hidrodinâmicas, que corresponde a um aumento de módulo independente da deformação aplicada devido a adição de um determinado componente de reforço [51].

### 3.3. Processo de misturas contínuas

Ao contrário da indústria de plásticos, o processo de misturar e compor uma formulação elastomérica é oneroso e contém várias etapas. Devido ao alto

investimento em laboratórios de tecnologia de elastômeros, torna-se difícil a mudança no processo de manufatura da borracha [52-55].

Existem duas grandes razões que fazem com que o processamento com elastômeros seja diferenciado do processamento de plástico: o primeiro é a comercialização de borracha principalmente na forma sólida e em fardos, e o segundo é a incorporação e a dispersão de grandes quantidades de carga no polímero. Para simplificar o processo de obtenção, os componentes principais (borracha e carga) de uma composição elastomérica necessitam estar presente em forma de pó, previamente misturados ou homoganeamente dispersos [52-55 ].

Nos anos 70 houve uma tendência em usar processos contínuos e automatizados em todas as etapas de manuseio, mistura e processamento na indústria da borracha. Esta tendência foi enfraquecendo com o passar dos anos devido a certas necessidades adicionais para se obter uma borracha crua ideal que deveria ser manuseada na forma de pó ou como um líquido [56-57].

Subdividido em pó ou em partículas, o elastômero tende a se aglomerar e assim é necessário o emprego de agentes de partição para que o produto se mantenha fluente e não aglomerado. Os agentes de partição são diversos: talco, dióxido de titânio, silicatos, gesso, negro de fumo, amido, carbonato de cálcio, etc. Dependendo das características finais desejadas no artefato a ser fabricado, da sua natureza, do tipo de elastômero, do tamanho de partícula desejada e do equipamento usado, esses teores variam geralmente de 3 a 35 phr. O processo de secagem dessas partículas é fundamental para que sejam obtidos bons resultados [56-57].

No caso de látex de elastômeros, o agente de partição pode estar previamente incorporado e a coagulação é feita por intermédio de ácidos e sais. É então obtida a borracha coagulada já sob a forma de finas partículas que, depois de lavadas para remoção dos coagulantes, tem seu volume de água parcialmente reduzido, por procedimentos convencionais. Essa concentração de sólidos é necessária para que a menor fluidez da mistura seja compatível com o desempenho

esperado do secador. O produto final é conseguido pela evaporação de água residual, resultando uma borracha em pó, livre de pegajosidade [56-57].

O desenvolvimento de um processo contínuo de mistura para se obter composições de borracha exige transformações na indústria da borracha. As misturas contínuas de elastômeros foi ganhando um interesse crescente devido as suas atrativas vantagens [58].

Vem ocorrendo através dos últimos anos uma tendência no desenvolvimento de processos contínuos através da obtenção de borrachas cruas na forma granular ou em pó, como por exemplo, E-SBR e NR que são bateladas de borracha/carga contendo também aditivos, como óleo extensor, por exemplo. A produção da borracha em pó é feita pela mistura ou dispersão homogênea dos materiais utilizados em formulação da borracha em fardo e de cargas, como negro de fumo. A mistura é obtida através da homogeneização do látex de borracha e uma suspensão de negro de fumo não peletizado com coagulação simultânea, seguida por separação sólido/líquido e secagem. A característica distintiva desta batelada é a razão borracha-carga ser constante, e que seus componentes são distribuídos em uma intensa mistura [58-60].

A não adesividade dos pós da borracha entre si (“free-flowing”), permite adequar a alimentação contínua de todos os aditivos da composição elastomérica [58-60].

Dentre as vantagens da borracha em pó, considerando os procedimentos antes e durante o processo de mistura, tem-se: armazenagem em silo, dosagem e pesagem, tão bem como, redução do consumo de energia e tempo de mistura, aumento das capacidades de mistura, homogeneidade e dispersão e, em relação aos aspectos ambientais, redução da emissão de poeira [59].

A produção de borracha-carga granulada é esquematizada na Figura 15, onde pode-se observar que etapas como a produção de borracha em fardo e a peletização do negro de fumo são eliminadas [59].

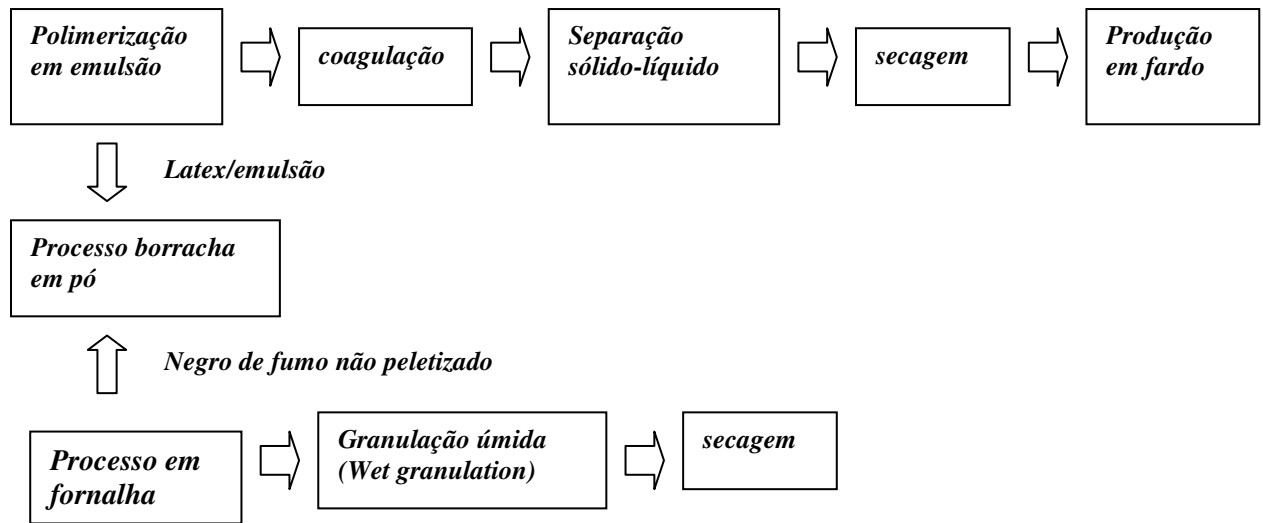


Figura 15- Conceito de matéria-prima para a produção de borracha em pó com negro de fumo [59]

A produção de borracha em pó está esquematizada na Figura 16. A primeira etapa do processo é a homogeneização da emulsão do látex da borracha e da suspensão de negro de fumo com coagulação simultânea do látex. Ácidos de Bronsted e Lewis podem ser usados como coagulantes [59].

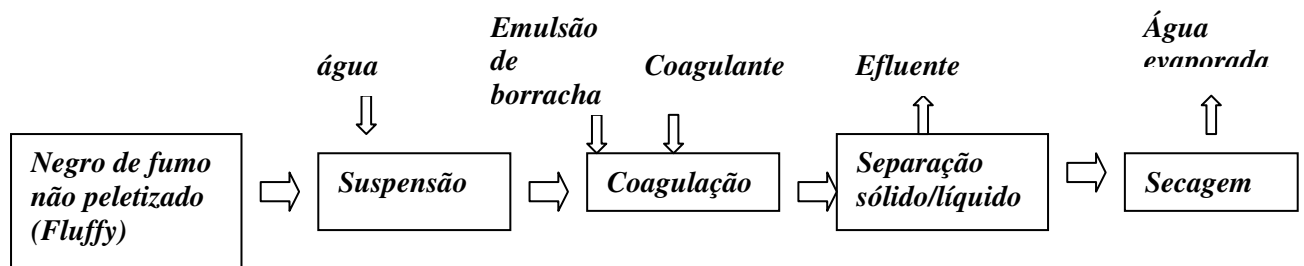


Figura 16 – Produção de borracha em pó baseada em SBR em emulsão e negro de fumo [59]

Uma nova tecnologia sobre nano borracha em pó apresenta excelente aplicação em misturas com termoplásticos e termorrígidos. Nesta tecnologia, o látex de borracha é a matéria-prima exposta a irradiação para formação de ligações cruzadas, seguindo de secagem para a obtenção de borracha em pó completamente vulcanizada, e com o mesmo tamanho de partícula das micelas de látex. Como ilustrado na Figura 17, a macromolécula das partículas de látex sofrerá reação de

formação de ligações cruzadas com controle de entrecruzamento após a irradiação. As partículas de látex são menores que 100nm, formando borracha em pó completamente vulcanizada denominada, desta forma, nano borracha em pó ou nanopartícula elastomérica (ENP). Outros látices de borracha que possuam tamanho de partícula entre 100 e 200 nm, são denominados borracha em pó ultrafina (UFPR) completamente vulcanizada. Neste processo de obtenção da ENP ou UFPR o grau de ligações cruzadas é maior na superfície do que no interior, devido a concentração mais alta de agente de ligação cruzada próximo a superfície. Desta forma a ENP pode facilmente ser dispersa em plásticos em nanoescala [61].

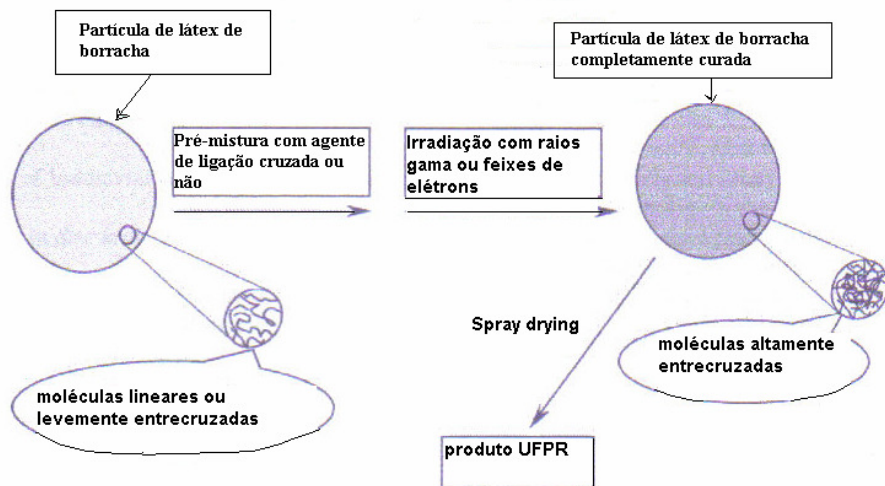


Figura 17 – Diagrama esquemático da preparação de UFPR [61]

#### 3.4. Borracha Nitrílica (NBR)

A borracha nitrílica (NBR) é produzida industrialmente por copolimerização de butadieno e acrilonitrila no processo de emulsão a quente (30°C) e a frio (7°C). Tal processo pode ser realizado em batelada, semi-batelada ou sistemas contínuos de reação. As borrachas preparadas por copolimerização de butadieno e acrilonitrila são conhecidas por vários nomes genéricos, como Buna N, NBR ou Borracha Nitrílica, sendo este último o mais popularmente conhecido [62-65].

A polimerização de butadieno catalisada através de sódio levou a produção da borracha *Buna*, que foi um dos primeiros trabalhos realizados com o butadieno. Depois ocorreu o desenvolvimento da polimerização em emulsão do butadieno iniciada com peróxido, em 1926, e a copolimerização do butadieno e estireno, em 1929. Os copolímeros de acrilonitrila-butadieno foram preparados inicialmente em 1930 com produção em planta piloto em 1934 e produção em larga escala em 1937, sendo o produto comercializado como Buna N. Por volta de 1940 o elastômero Buna N passou a ser conhecido como Perbunan [66-67].

O conteúdo de acrilonitrila varia, frequentemente de 20 a 50% por peso, com níveis abaixo de 25% classificado como de baixo teor, 25-35% como de médio teor e 35-50% como de alto teor. As propriedades são dependentes do conteúdo de acrilonitrila (AN). A viscosidade Mooney (ML 1+4 a 100°C) varia de 25 a 100, embora a faixa usual seja de 20-80. Diferente da borracha natural, a borracha nitrílica (NBR) não possui cristalinidade sob tração e, desta forma, não possui efeito reforçante próprio [68-69].

A reação básica na produção de elastômero nitrílico (NBR) está na Figura 18 abaixo [68]:

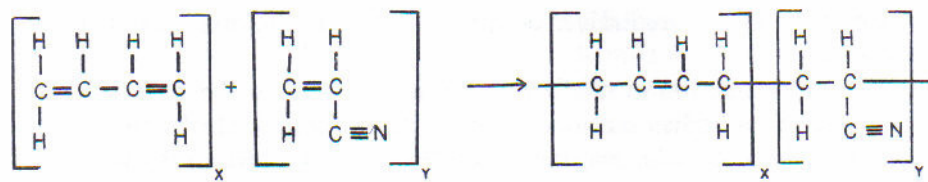


Figura 18 - Copolimerização de butadieno e acrilonitrila para produzir NBR.

Tres tipos de adição são possíveis [68]: cis1,4; cis1,2 e trans 1,4. A maior parte de NBR é obtida pela adição 1,4. Em estudo realizado em um copolímero contendo 28% de acrilonitrila, verificou-se que 89,5% eram de unidades 1,4 e 10,5% de unidades 1,2. A Tabela 2 mostra valores percentuais dos tipos de adições e de acrilonitrila encontrados na produção de NBR a quente (30°C) e a frio (7°C) segundo Dunn e Blackshaw [71]:

Tabela 2 – Valores percentuais referentes a NBR a quente (30°C) e a frio (7°C)

Butadieno	Polimerização a 30°C	Polimerização a 7°C
Trans-1,4	52%	maior
Cis-1,4	8%	o mesmo
Cis-1,2	7%	menor
Acrilonitrila	33%	o mesmo

Foi observado que a polimerização a frio resulta em um aumento no conteúdo trans-1,4-butadieno, dando uma estrutura mais linear com melhor processamento, e viscosidade mais alta do composto [68].

As propriedades dos vulcanizados de NBR dependem fortemente do conteúdo de acrilonitrila no elastômero. Duas características incompatíveis mutuamente em uma borracha é a resistência a óleo e flexibilidade a baixa temperatura. Quando o conteúdo de acrilonitrila aumenta, a resistência ao óleo aumenta, porém sua flexibilidade só ocorre a temperaturas maiores do que quando o conteúdo de AN é mais baixo. Outras propriedades afetadas pela razão de monômeros são a processabilidade, resistência térmica e resistência a deformação permanente que são favorecidas com o aumento do conteúdo de acrilonitrila. Com o aumento da viscosidade pode-se esperar um menor inchamento e maior solidez das partes não curadas [68].

A NBR devido a sua excelente resistência aos derivados de petróleo, é especialmente recomendada para fabricação de peças e componentes das indústrias automobilísticas, gráfica, de petróleo e petroquímica que tenham contato com aqueles produtos, tais como mangueiras para óleos e solventes, retentores, gaxetas, juntas, anéis de vedação e revestimento de cilindros de impressão, vasos e tanques industriais. A NBR tem sido utilizada também como aditivo de PVC, para melhorar as propriedades de artefatos que necessitam de resistência a óleo, ozônio, intempéries e abrasão, como cobertura de mangueiras, fios e cabos, solados e botas industriais. Dentre outras vantagens da borracha nitrílica tem-se: boa resistência a solventes hidrocarbônicos, muito boa resistência a álcalis e ácidos, larga faixa de



temperatura de serviço (-65F a 300F). Dentre as limitações: baixa resistência ao ozônio, a luz solar e ao envelhecimento natural, baixa resistência a solventes oxigenados [72-73].

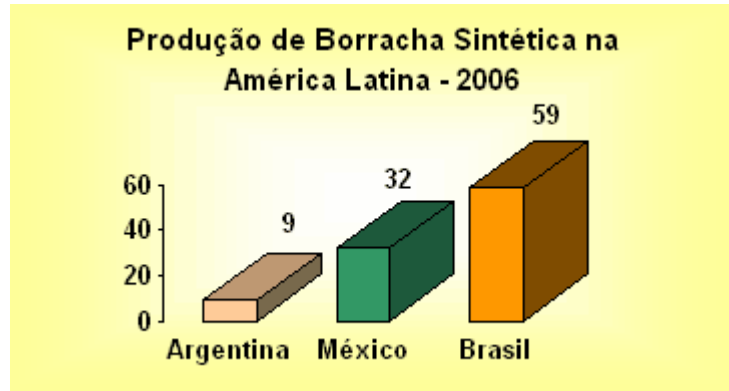


Figura 19 – Produção de Borracha Sintética na América latina – 2006 [74]

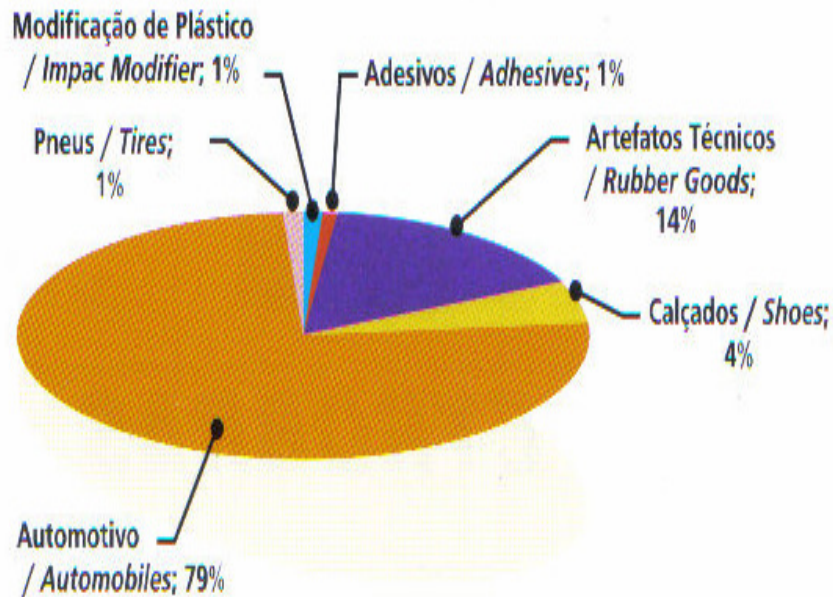


Figura 20– Segmentação de mercado em 2006 para borracha nitrílica (NBR) [75]

O desenvolvimento da indústria de látex sintético teve início nos anos 30, com a síntese da borracha de policloropreno e o desenvolvimento do processo de polimerização em emulsão. Os látices são dispersões aquosas de borrachas e materiais iniciantes para uma diversidade de produtos. Látices baseados em

copolímeros de butadieno e acrilonitrila são utilizados para produtos específicos onde resistência a intempéries e a óleos são necessários. São materiais reservados para aplicações onde esta forma se faz indispensável, como, por exemplo, na fabricação de espumas, de luvas, de preservativos, de recobrimento de tecidos e papel, de impregnação de lonas para pneus e de goma de mascar [76].

Látices de borracha sintética são testados pelo seu conteúdo de sólidos totais, conteúdo de borracha, pH, e estabilidade mecânica. Vários outros testes podem ser aplicados dependendo da aplicação do látex. A estrutura do látex é ilustrada na Figura 21. O polímero é fase dispersa, frequentemente com forma esférica e de tamanho coloidal, com diâmetros de 0,01-5  $\mu\text{m}$ . As partículas de látex têm carga negativa. A fase contínua é aquosa e frequentemente em pH na faixa de 9-12 devido a presença de álcali dissolvido.

A superfície das partículas de látex, normalmente são parcial ou completamente envolvidas por uma camada de surfactante para manter a estabilidade coloidal [76-77].

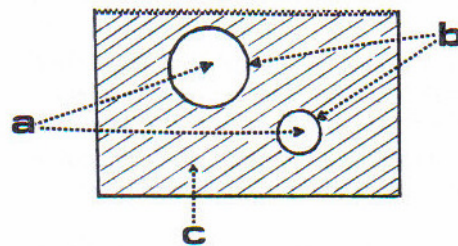


Figura 21 – Estrutura do látex de borracha: a) polímero disperso (NBR); b) camada estabilizante (surfactante); e c) fase contínua (água) [76]

### 3.5. Celulose

O mercado para produtos obtidos de fontes renováveis tem tido um aumento constante com o passar dos anos. Existe um grande interesse no desenvolvimento de compósitos fibra-polímero pois possuem característica de materiais com peso leve e propriedades anisotrópicas. A adição de nanocargas de alta anisotropia em matrizes poliméricas apresenta grande interesse na indústria de polímeros [78-80]

Na área de biopolímeros, tanto a fibra celulósica natural como a regenerada são excelentes candidatas a produzir material de reforço. Elas são baratas e estáveis química e fisicamente numa vasta faixa de temperatura. Devido ao fato que 40% da biomassa produzida anualmente ser celulose, este material é uma das fontes renováveis mais importantes. Mesmo assim, 3% são utilizadas industrialmente, sendo que a maior parte vai para a indústria têxtil para a produção de tecido de algodão ou fibras de viscose (celulose II). Além disso, a celulose pode ser modificada como carboximetilcelulose ou metil celulose que são derivados de celulose solúveis em água muito utilizados na indústria alimentícia [78-80].

A celulose consiste de unidades de anidroglicose (AGU) contendo dois grupos hidroxila (OH) e um grupo metilol ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ). As AGUs são ligadas na cadeia polimérica via oxigênios acetais, através das posições 1-4, na direção equatorial (configuração  $\beta$ ). Estas pontes de oxigênio formam as chamadas ligações glucosídicas (Figura 22) [81-82].

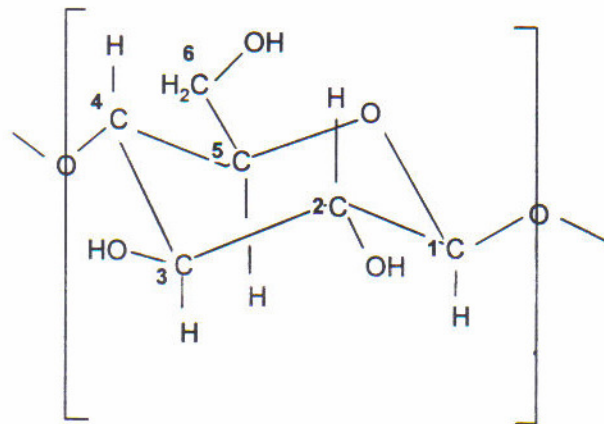


Figura 22 – Unidade constitutiva da celulose – Anidroglicose (AGU) [81]

A celulose é considerada o polímero mais abundante na natureza. É uma fonte renovável, biocompatível e com propriedades químicas e físicas versáteis. Em 1912 foram realizadas investigações através da difração de raio-x e foi detectada como um material cristalino [81,83-85].

Os benefícios da utilização destes tipos de polímeros incluem abundância na natureza e compatibilidade ambiental, enquanto uma das limitações do seu uso é a dificuldade envolvida no processamento e fabricação, devido as porções polares incluídas na sua estrutura [86].

A aplicação técnica e os processos tecnológicos na indústria da celulose estão relacionados a sua estrutura complexa e as ligações de hidrogênio são um aspecto dominante nesta estrutura. Devido a polaridade dos grupos hidroxila na cadeia da celulose, fortes ligações de hidrogênio não são encontradas somente dentro da cadeia de celulose, mas também entre cadeias e entre aglomerados maiores (Figura 23) [81].

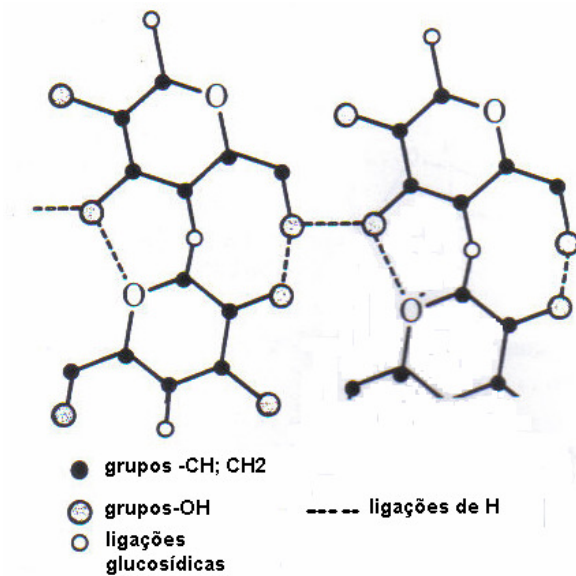


Figura 23 – Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose [81]

O conceito de arranjo tridimensional para macromoléculas surgiu com o estudo da celulose, sob influência das teorias de Staudinger [87]. Os principais objetivos da pesquisa estrutural da celulose eram o estudo de microfibrilas e fibras celulósicas de forma a estabelecer: i) o tamanho e grupo espacial da célula unitária, ii) a conformação e o empacotamento de cadeias macromoleculares dentro da célula unitária incluindo os denominados empacotamentos “paralelo” e “antiparalelo” e iii) a conversão de cadeias paralelas, admitindo como celulose I nativa, ao arranjo antiparalelo ou celulose II mercerizada ou celulose regenerada [83].

A celulose I é reconhecida por cristalizar simultaneamente como uma cadeia de estrutura triclínica I $\alpha$  e duas modificações de cadeia I $\beta$ , ambas as alomorfias empacotadas em uma forma de arranjo paralelo. Ao contrário as cadeias de celulose II ou regenerada, são arranjos antiparalelos em uma célula unitária de duas cadeias. O tratamento da celulose com amônia líquida leva a celulose III. Partindo da celulose I nativa, a conversão ocorre como III<sub>I</sub>, desde que esta alomorfia possa ser convertida de volta a celulose I. Por outro lado se a celulose II é o material de partida para o tratamento com amônia líquida e a celulose II é recuperada, esta alomorfia é chamada III<sub>II</sub>. Um tratamento térmico das subclasses III<sub>I</sub> e III<sub>II</sub> leva a celulose IV<sub>1</sub> e IV<sub>2</sub> e pode ser convertida a celuloses originais [83].

A Figura 24 apresenta esquematicamente as várias formas de celulose e as condições para sua interconversão:

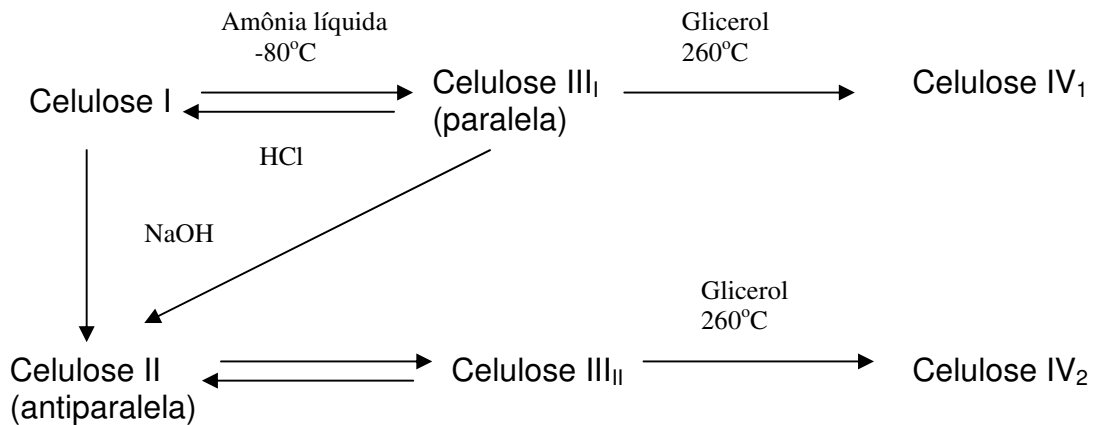


Figura 24 – Esquema das várias alomorfias de celulose e interconversões [88]

A mercerização da celulose nativa por inchamento intracristalino em NaOH, lavagem e secagem leva a celulose II, tão bem como, a regeneração por fiação. Ambos os procedimentos levam a células unitárias idênticas. Ao contrário da celulose I cadeias antiparalelas para celulose regenerada foram confirmadas em investigações baseadas em dados estruturais de modelos dos compostos e dados de difração de Nêutron [83,89-91].

As cadeias da celulose podem adotar dois tipos de conformação. Na celulose I existem ligações de hidrogênio intramolecular entre as unidades sucessivas de anidrogucose, O(2)...O(6) e O(3)...O(5), enquanto na celulose II somente uma ligação de hidrogênio bifurcada (O(3)...O(5),O(6)), como ilustrado na Figura 25. A formação dessas pontes de hidrogênio depende da conformação do grupo hidroximetila, que adota a conformação *trans-gauche* (*tg*) na cadeia de celulose I e a conformação *gt* na cadeia com ligação de hidrogênio bifurcada. A celulose I é somente encontrada nas fibras naturais, enquanto a celulose II é somente observada nas fibras regeneradas. As duas conformações do grupo hidroximetila que causam a diferença na ligação de hidrogênio tem consequências importantes nas propriedades mecânicas. O módulo da cadeia de celulose I é 140GPa e o da celulose II é de 90 GPa [90].

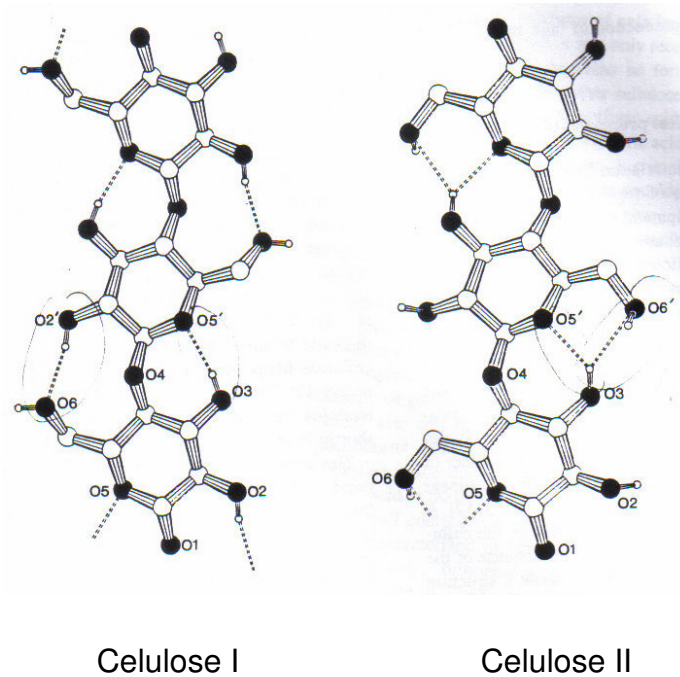


Figura 25 – Conformações de cadeias da celulose I e celulose II. Linhas pontilhadas indicam ligações de hidrogênio [90]

A Figura 26 mostra os diferentes modos de empacotamento de cadeia nas duas modificações cristalinas da celulose como vista ao longo do eixo da cadeia. Na celulose I, as ligações de hidrogênio são formadas entre as cadeias adjacentes que são unidas por ligações de van der Waals, enquanto que na celulose II cada unidade constitutiva tem um hidrogênio ligado a quatro de seus vizinhos. Devido às ligações de van der Waals e de hidrogênio entre as cadeias, o módulo da cadeia é uma propriedade puramente elástica. A diferença entre ligações laterais de hidrogênio é a causa dos diferentes valores no módulo de cisalhamento  $g$ , para a celulose I e fibras de rayon, sendo 1,5 e 2,5 GPa, respectivamente [90].

Uma diminuição na perfeita orientação das cadeias de polímeros não flexíveis, causa uma redução no arranjo lateral, e conseqüentemente provoca uma cristalinidade mais baixa [90].

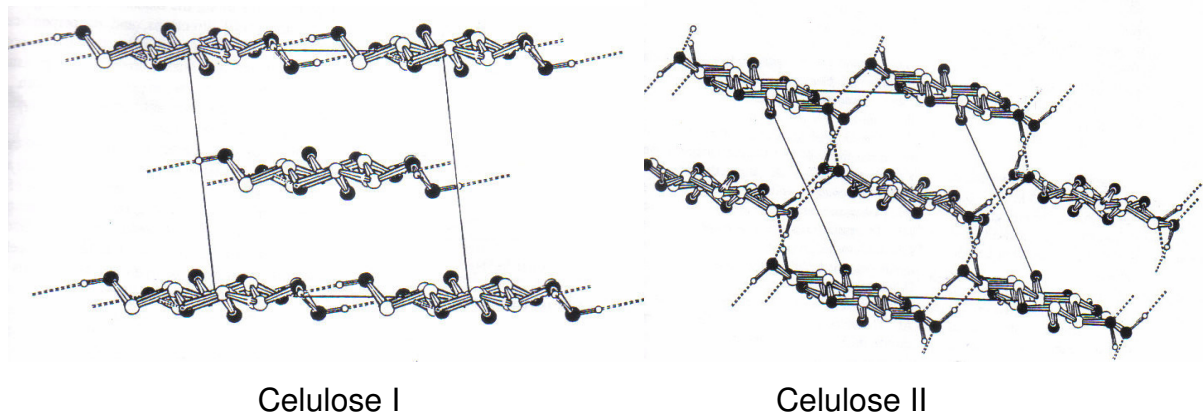


Figura 26 – Estruturas cristalinas da celulose I e celulose II vistas ao longo dos eixos das cadeias. Linhas pontilhadas indicam ligações de hidrogênio [90].

O processo industrial mais comum para a regeneração da celulose, isto é, obtenção de celulose II, é a remoção da lignina da polpa da madeira, com solução aquosa alcalina e conseqüente conversão da celulose nativa em álcali-celulose, seguida de adição de sulfeto de carbono, para a formação do xantato de celulose. A solução aquosa, alcalina, de xantato de celulose, muito viscosa e fortemente alaranjada, conhecida como viscose, é submetida à maturação por algum tempo e depois extrusada como filamentos, através dos orifícios de uma fieira. O filamento é convertido em celulose quando é imerso em soluções coagulantes salinas ácidas, como a mistura de ácido sulfúrico e sulfato de zinco. As reações envolvidas estão representadas na Figura 27 [92-94].



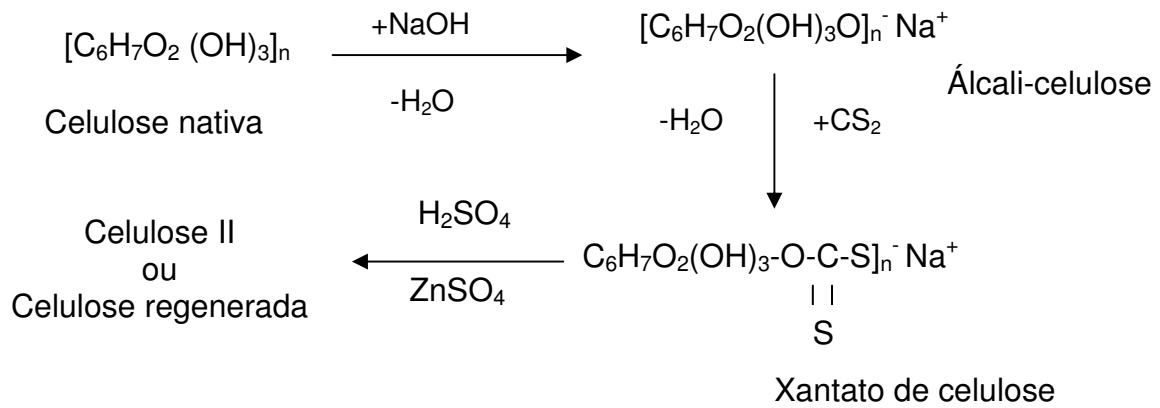


Figura 27 – Reações envolvidas no processo industrial para regeneração da celulose [95]

A conversão da celulose nativa em celulose II ocorre pela quebra das ligações de hidrogênio intramoleculares ao longo das cadeias para formar ligações intermoleculares, tornando as cadeias de celulose II mais flexíveis. Desta forma, a celulose nativa e a celulose II (celulose mercerizada, disponível comercialmente) devem desenvolver diferentes interações em direção a várias arquiteturas poliméricas devido às diferentes distâncias entre cadeias e à flexibilidade, cristalinidade e ligações de hidrogênio entre as cadeias [92-96].

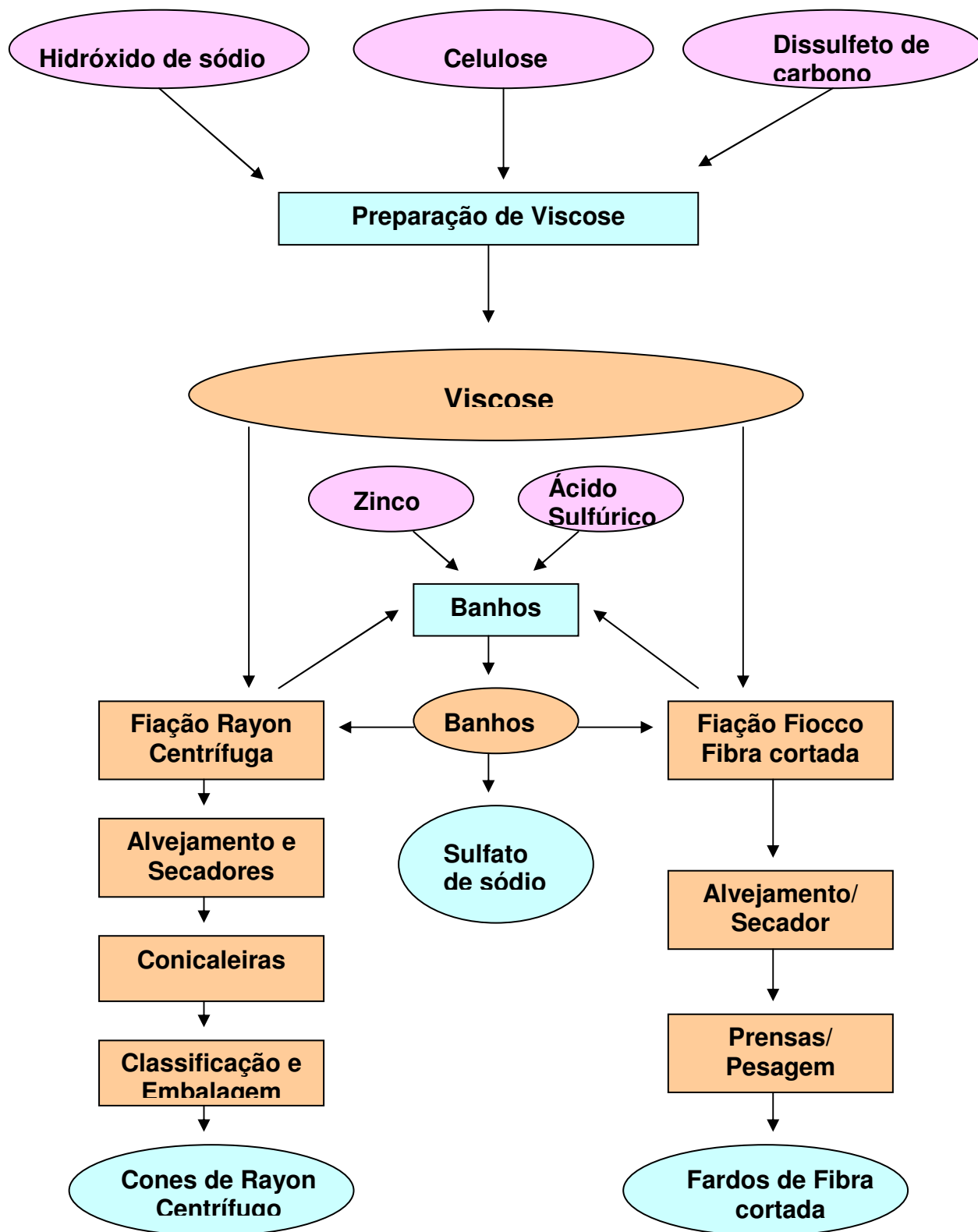


Figura 28 – Macrofluxograma do processo industrial para regeneração da celulose com obtenção da viscose e da fibra de rayon (Vicunha Têxtil S.A.)

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta tese serão descritos separadamente os produtos químicos, os equipamentos e os métodos utilizados.

### 4.1. Produtos químicos

Os produtos químicos não tiveram qualquer tratamento especial, foram utilizados conforme recebidos, e são listados a seguir:

- Látices de borracha nitrílica ou copolímero de butadieno-acrilonitrila, NBR (N615B e N726), Procedência: Nitriflex S.A. Indústria e Comércio, Duque de Caxias, RJ. Dois tipos foram usados: N615B com teor em AN de 33%; sólidos totais de 25,0% (denominada nesta tese como NBR-33) e N726 com teor em AN de 27%; sólidos totais de 25,5% (denominada nesta tese como NBR-27).
- Borrachas nitrílicas sólidas (N615B e N726), Procedência: Nitriflex S.A. Indústria e Comércio, Duque de Caxias, RJ. Dois tipos foram usados: N615 B com teor em AN de 31-34%, viscosidade Mooney (ML 1 +4@100°C): 42-52; teor de umidade (%): 0,0 – 0,7; teor de cinzas (%): 0,0-1,0; e tipo N726 com teor em AN de 27-29%, viscosidade Mooney ML (1+4@100°C): 52-64, teor de umidade (%): 0,0 – 0,7; teor de cinzas (%): 0,0-1,0;
- Xantato de celulose – tipo rayon viscose; Procedência: Vicunha Têxtil S.A; Composição: 8,0% celulose, 4,7% hidróxido de sódio e 87,3% de água;
- Ácido sulfúrico 95-97% P.A. - Procedência: Vetec Química Fina LTDA;
- Sulfato de zinco heptahidratado P.A.; Procedência: Vetec Química Fina LTDA;
- TBBS (N-t-butil-2-benzotiazol sulfenamida); Procedência: Bann Química LTDA;
- Ácido esteárico; Procedência: Braswey S.A. Ind. e Com.;
- Enxofre; Procedência: Intercuf-Campinas;
- Óxido de zinco; Procedência: Votorantim-Paraibuna;
- Acetona P.A.; Procedência: Vetec Química Fina LTDA;

## 4.2. Equipamentos

Além de vidrarias comuns de laboratórios de pesquisa, foram utilizados na elaboração desta Tese os seguintes equipamentos:

- Estufa de circulação forçada de ar<sup>(a)</sup>, modelo 90/65/70 Erzinger Ind. Mec. LTDA, Joinville, SC;
- Estufa com circulação forçada de ar<sup>(a)</sup>, modelo R19, Fabbe Primar Ltda, São Paulo, SP;
- Viscosímetro Copo Ford<sup>(a)</sup>, modelo Q-280-4, Quimis Aparelhos Científicos Ltda, São Paulo, SP;
- Viscosímetro Mooney<sup>(b)</sup>, modelo MV2000, Alpha Technologies, Akron, Ohio, USA;
- Analisador de Processamento de Borracha<sup>(b)</sup> e <sup>(c)</sup>, modelo RPA 2000, Alpha Technologies, Akron, Ohio, USA;
- Misturador de cilindros Berstorff<sup>(a)</sup>, 10 x 22,5 cm, com aquecimento a óleo e refrigeração por circulação de água;
- Reômetro de disco oscilatório<sup>(a)</sup>, modelo TI 100, Tecnologia Industrial;
- Prensa de bancada com aquecimento elétrico<sup>(a)</sup>, modelo C n° 33000-062, força máxima de 24.000 pounds, placas de 15 cm x 15 cm, Fred. S. Carver Inc, Indiana, USA;
- Balança eletrônica com capacidade máxima de 2100g e precisão de 0,01g<sup>(a)</sup>, modelo ADP 2100, Adam Equipament Co. Ltd. Milton Keynes, SN, UK.;
- Balança eletrônica com precisão de 0,001g<sup>(a)</sup>, modelo AG 200, Gehaka, São Paulo, SP;
- Micrômetro Peacock n°207 com precisão de 0,01mm, Peacock Precision Measuring Instruments Co. West Sussex, UK.;
- Paquímetro Mitutoyo Dial Calipers<sup>(a)</sup>, com precisão de 0,01mm, Mitutoyo Corporation Kawasaki, Japan;
- Durômetro Shore<sup>(a)</sup>, modelo A-2, The Shore Instrument and MFG Co. Inc., New York, USA;
- Máquina Universal de testes Instron<sup>(a)</sup>, modelo 1101, célula de carga de 1kN, cunhos para obtenção dos corpos-de-prova modelos C e II (ASTM D 412 e 624), Instron Corporation, Mass. USA;

- Abrasímetro Bareiss DIN 53516<sup>(a)</sup>, série: AB6026/03, Qualitest USA;
- Resiliômetro Bareiss<sup>(a)</sup>, n° série: 539/03;
- Reômetro de torque acoplado com misturador Rheomix 600<sup>(a)</sup> usando rotores tipo cam, Haake Buchler Instruments;
- Calorímetro diferencial de varredura<sup>(a)</sup>, DSC Q 1000, TA Instruments, New Castle, DE, USA;
- Analisador termogravimétrico<sup>(d)</sup>, modelo TGA 51, Shimadzu, Columbia, MD, USA;
- Analisador dinâmico-mecânico, Tritec 2000B, Triton Technology, Nottinghamshire, UK;
- Espectrômetro de baixo campo<sup>(e)</sup>, XLDS-15, Blieskastel, Germany;
- Microscópio eletrônico de varredura<sup>(f)</sup> modelo JSM 5800 LV, Jeol Inc., Peabody, MA, USA;
- Microscópio eletrônico de transmissão<sup>(g)</sup>, modelo JEM-1210, Jeol Inc., Peabody, MA, USA;
- Microscópio eletrônico de transmissão<sup>(h)</sup> modelo H-800MT, Hitachi;

<sup>(a)</sup> IMA - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

<sup>(b)</sup> Petroflex Indústria e Comércio S.A., Rio de Janeiro, RJ

<sup>(c)</sup> INT - Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, RJ

<sup>(d)</sup> Pólo de Xistoquímica, IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

<sup>(e)</sup> ICC Innovative Imaging Corp. KG, Blieskastel, Germany

<sup>(f)</sup> IME – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ

<sup>(g)</sup> USU – Universidade Santa Úrsula, Rio de Janeiro, RJ

<sup>(h)</sup> Servicios Cientificotécnicos de la Universidad de Barcelona (SCT-UB)

### 4.3. Métodos

4.3.1. Co-precipitação das misturas de látex nitrílico com solução aquosa alcalina de xantato de celulose

A co-precipitação das misturas dos látexes (NBR-27 e NBR-33) e xantato de celulose foi realizada através do sistema mostrado na Figura 29, pela adição, sob agitação, da mistura látex nitrílico-xantato de celulose a uma solução ácida equimolar de ácido sulfúrico e sulfato de zinco [6,97-98].

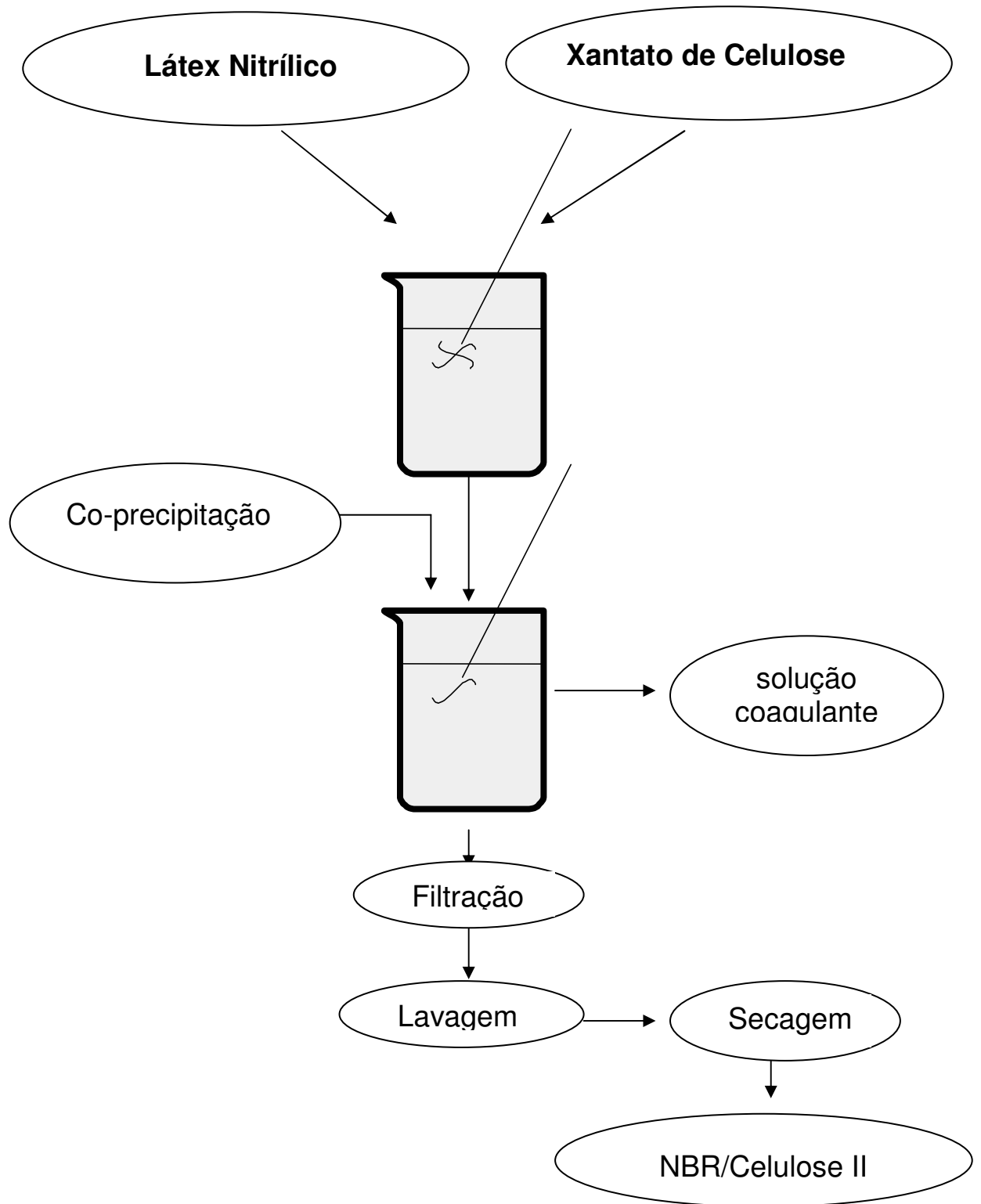


Figura 29– Sistema de co-coagulação das misturas de látex de NBR e xantato de celulose

Na Tabela 3 são mostradas as quantidades de látex nitrílico e xantato de celulose utilizados no processo de coprecipitação, para obtenção de mistura NBR/Cel II:

Tabela 3 – Composições das co-precipitações de látexes de NBR e xantato de celulose

Tipo de látex	Quant. látex (g)	Teor de sólidos totais (%)	Quantidade de xantato (g)	Cel II (phr)
NBR-27	1000	25,5	0	0
NBR-27	1000	25,5	318,7	10
NBR-27	1000	25,5	637,5	20
NBR-27	1000	25,5	956,3	30
NBR-33	1000	25,0	0	0
NBR-33	1000	25,0	312,5	10
NBR-33	1000	25,0	625,0	20
NBR-33	1000	25,0	937,5	30

Para padronizar o procedimento, a viscosidade do sistema foi mantida constante, em todas as composições utilizadas, através da mesma relação xantato:água. A determinação da relação xantato:água a ser usada foi feita a partir da composição com maior teor de xantato de celulose, devido a alta viscosidade deste produto. Inicialmente é feita a diluição do xantato de celulose, sob agitação constante, até a homogeneização da solução. À solução homogeneizada do xantato de celulose foi acrescentado o látex de NBR, também sob agitação constante. Após nova homogeneização foi medida a viscosidade Copo Ford. A viscosidade, controlada pela diluição correspondeu a um tempo de esvaziamento do copo em torno de 1' 11" para as composições NBR-27 e de 1' 08" para as composições NBR-33, relacionado à viscosidade considerada como ideal para o escoamento contínuo da mistura durante o processo de coagulação. A relação xantato:água foi de 0,6-0,7 para todas as composições NBR-27 e NBR-33 preparadas nesta Tese. O teor de celulose II variou de 0 a 30 phr.

Após a co-coagulação, as partículas de borracha-celulose obtidas foram submetidas à remoção da acidez residual com água destilada. O produto foi separado da suspensão aquosa por filtração, e seco em estufa com circulação forçada de ar a 50°C durante 24 horas (Figuras 33 e 34).

#### 4.3.2. Viscosidade e relaxação Mooney

A viscosidade Mooney é uma medida da viscosidade no estado sólido de elastômero ou composição elastomérica e indica o torque necessário para girar um disco envolvido pelo corpo-de-prova, selado em uma cavidade cônica, sob condições específicas. O disco gira lenta e continuamente em uma única direção por um determinado tempo. A resistência a esta rotação oferecida pela borracha é medida em unidades Mooney arbitrárias (1MU = 0,083 N.m), conforme definido na norma [99a] ASTM D 1646. A velocidade do rotor é usualmente 2 rpm, e a temperatura do teste é 100°C. São fornecidos dois rotores, o maior (ML) (diâmetro de 3,54cm), que é usado para a maioria das determinações de viscosidades, exceto para borrachas com viscosidades maiores que 200-ML; neste caso utiliza-se o rotor pequeno (MS) (diâmetro de 3,05cm) [99a,100].

Para polímeros crus, a escolha da viscosidade correta é importante para assegurar características aceitáveis de mistura e processamento [101-102].



Quando a rotação do disco é abruptamente parada, o torque ou tensão no rotor diminui a uma taxa que depende do tipo de borracha e da temperatura do teste. Isto é denominado “relaxação de tensão”, ou seja, é a resposta de uma borracha pura ou composição a uma parada abrupta de fluxo indica o decaimento de tensão [99a,103] (Figura 30)

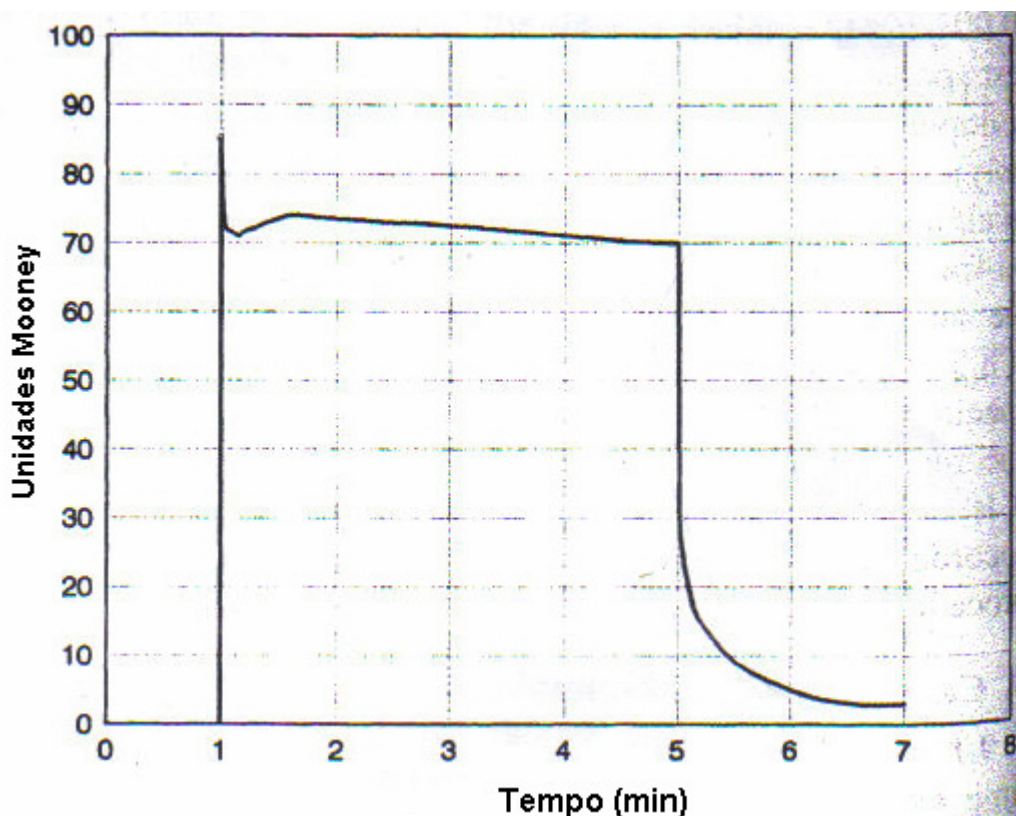


Figura 30– Curva Torque *versus* Tempo de um teste de viscosidade e relaxação Mooney

Nesta Tese a viscosidade e a relaxação Mooney foram determinadas em viscosímetro Mooney, utilizando rotor grande, ML, velocidade do rotor de 2rpm e a temperatura do teste de  $100\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . O ensaio foi realizado de acordo com a norma [99a] ASTM D 1646

A relaxação de tensão Mooney pode ser realizada automaticamente após o término das medições de viscosidade Mooney parando-se muito rapidamente o giro do rotor, e medindo-se o declínio da lei de potência de saída da viscosidade Mooney ao longo do tempo [99a,103-104].

Matematicamente, este declínio na lei de potência é descrito na equação abaixo [99a,103-104].

$$M = kt^{-\alpha} \quad (4)$$

onde: M é o valor do torque em unidades Mooney; k é o valor do torque, 1 segundo após a parada do rotor; t é o tempo em segundos e  $\alpha$  é a taxa de relaxação (inclinação da função relaxação).

Em um gráfico log log, esta expressão pode ser representada na seguinte forma:

$$\log M = -\alpha \log t + \log k \quad (5)$$

A inclinação de relaxação é normalmente utilizada como medida de relaxação de tensão em borracha pura e composições de borracha.

Outro parâmetro de relaxação de tensão Mooney que também pode ser utilizado é %M<sub>ret30</sub>, que é o percentual de torque Mooney retido em 30" após a parada do rotor. Esta expressão é apresentada a seguir [104]:

$$\%M_{ret30} = (VR/VM) * 100\% \quad (6)$$

onde: VM – é a viscosidade Mooney “final” em 5 minutos (1+4)

VR – é a viscosidade de relaxação em 5,5 minutos (30" após a parada do rotor).

Os valores de viscosidade determinados por este método dependem da estrutura molecular, da massa molecular e dos constituintes não elastoméricos que podem estar presentes. O comportamento de relaxação de tensão de uma determinada borracha é uma combinação tanto da resposta elástica como da viscosa. Desta maneira, os dois testes são importantes e se complementam. Uma taxa lenta de relaxação indica um componente elástico mais alto na resposta total, enquanto uma taxa rápida de relaxação indica um componente viscoso mais alto. A taxa de relaxação de tensão tem sido utilizada para correlacionar características estruturais da borracha, tais como, distribuição da massa molecular, ramificação de cadeia, e conteúdo gel [99a]

#### 4.3.3. Propriedades reológicas das misturas NBR/Cel II antes da vulcanização

O analisador de processamento de borracha (RPA) é um equipamento de teste reológico mecânico dinâmico (DMRT) que possibilita a medida de propriedades de polímeros crus, composições não curadas e composições após a cura final. O RPA aplica tensão de cisalhamento em uma amostra através de oscilação do bloco inferior senoidalmente em uma cavidade selada e pressurizada. A frequência de oscilação pode ser ajustada de 0,1 a 2000 ciclos por minuto (cpm). A magnitude do movimento do bloco inferior é ajustada para um ângulo de oscilação capaz de gerar a tensão exigida na amostra. O bloco inferior pode oscilar em arcos de  $\pm 0,05$  até  $\pm 90$  graus. Esta oscilação angular corresponde a uma tensão de  $\pm 0,7\%$  até  $\pm 1256\%$ . O RPA apresenta a vantagem de obtenção de boa repetibilidade e reproducibilidade em tensões muito elevadas, pois possui câmara de amostra pressurizada e selada. (Figura 31) [99b,103-105]

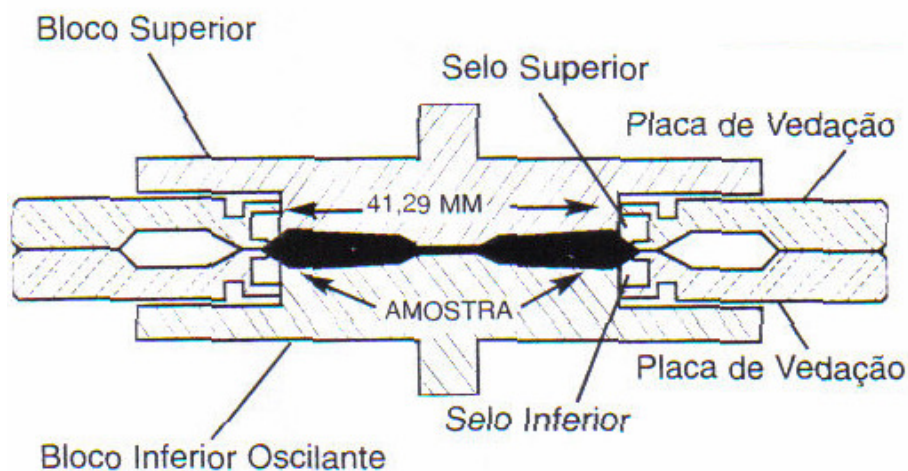


Figura 31– Vista de seção de corte do projeto do molde do RPA 2000 [104]

O RPA fornece o torque elástico,  $S'$ , o torque viscoso,  $S''$ , o módulo de armazenamento,  $G'$ , o módulo de perda  $G''$ , a viscosidade dinâmica real  $\eta'$ ,  $\tan\delta$  (calculada a partir de  $S''/S'$  ou  $G''/G'$ ) entre outras informações.

Nesta tese as propriedades reológico mecânico dinâmicas das composições não vulcanizadas NBR/Cel II foram determinadas utilizando o analisador de processamento de borracha (RPA), de acordo com a norma [99b] ASTM D 6204 nas condições de teste: (a) arco de  $0,5^\circ$  (7%) e frequência de 6 a 500 cpm (0,1 a 8,3Hz) a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$ ; (b) frequência de 6 cpm (0,1 Hz), arco de 10 a  $90^\circ$  (140% a 1257%) na temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . Foram consideradas as seguintes propriedades reológicas: viscosidade dinâmica real ( $\eta'$ ), torque elástico ( $S'$ ); torque viscoso ( $S''$ ), módulo elástico ( $G'$ ); módulo viscoso ( $G''$ ) e tan delta para avaliar a influência da celulose II na matriz elastomérica.

#### 4.3.4 – Composições vulcanizáveis de NBR/Cel II

As composições vulcanizáveis NBR/Cel II foram obtidas através de dois tipos de misturador: Misturador de cilindros Berstorff com razão de fricção 1:1,25 a  $50 \pm 5^\circ\text{C}$ , segundo norma [99c] ASTM D 3187 com capacidade de até 300g de mistura onde o material necessário para os ensaios físico-mecânicos foi obtido, e Misturador Rheomix 600 onde a processabilidade foi estudada (ver ítem 4.3.6).

A formulação usada baseou-se em norma [99c] ASTM D 3187 e encontra-se na Tabela 4:

. Tabela 4 – Formulação empregada nas composições de NBR/Cel II [99c]

<b>Componentes</b>	<b>Quantidade (phr)</b>
Elastômero NBR	100,0
Óxido de zinco	3,0
Enxofre	1,5
Ácido esteárico	1,0
TBBS (N-t-butil-2-benzotiazol sulfenamida);	0,7
Celulose II	0 - 30

#### 4.3.5 - Determinação dos parâmetros reométricos

Após a obtenção das diferentes composições em misturador Berstorff procedeu-se a determinação dos parâmetros reométricos ou de cura segundo norma [96d] ASTM D 2084, utilizando o Reômetro de disco oscilatório.

As condições utilizadas foram: temperatura de 150°C, arco de 1°, com o tempo de corrida de 60 min.

Os parâmetros obtidos através das curvas reométricas de torque *versus* tempo determinados foram:

$M_L$  - torque mínimo relacionado com a viscosidade do sistema, podendo ser usado como uma previsão do processamento da massa elastomérica.

$M_H$  - torque máximo relacionado a rigidez do material vulcanizado, podendo ser indicativo de dureza, módulo e densidade de ligação cruzada.

$t_{s1}$  – tempo de pré-vulcanização significando o tempo de segurança de processamento, antes da formação de ligações cruzadas. Para o arco de 1° obtido através do gráfico torque x tempo, sendo o tempo correspondente a 1dN.m de aumento do torque mínimo  $M_L$

$M_{90}$  – Torque a 90% de cura, calculado pela seguinte equação:

$$M_{90} = (M_H - M_L) \times 0,9 + M_L \quad (7)$$

$t_{90}$  – Tempo de vulcanização relativo à 90% de cura, calculado através do valor de  $M_{90}$ , também denominado tempo ótimo de vulcanização.

CRI – Taxa ou velocidade de cura, que é obtida através da seguinte relação:

$$CRI = 100/(t_{90} - t_{s1}) \quad (8)$$

#### 4.3.6 – Processabilidade das composições NBR/Cel II

A processabilidade de todas as composições foi determinada no Reômetro de Torque Haake nas seguintes condições: velocidade de 60 rpm, temperatura de 50°C tempo de mistura de 9 min, usando cabeça de mistura Rheomix 600 e rotores tipo cam.

Sendo  $V_N = 85 \text{ cm}^3$  (volume livre da câmara de mistura), o cálculo da massa total da mistura com rotor tipo cam foi o seguinte:

$m = \delta \times V_N \times 0,7$  onde,  $\delta$  = densidade da composição ( $\text{g/cm}^3$ ),  $m$  = massa da composição a ser adicionada na câmara de mistura (g) e  $0,7$  = fator de ocupação volumétrico.

As composições foram misturadas de acordo com norma [99c] ASTM D 3187

Através do reômetro de Torque Haake é possível obter os seguintes parâmetros:

- Torque totalizado (TTQ) – integral da área sobre a curva de torque da mistura em função do tempo.
- Torque estacionário (TQ) – é o torque de equilíbrio para cada composição que indica a homogeneização da mistura.

Durante o teste, são transferidas para a amostra energia mecânica e térmica. O equipamento mede e registra continuamente o torque e a energia consumida no período de tempo determinado. A quantidade de energia absorvida é dependente do tempo e pode ser descrita de acordo com a seguinte equação:

$$E(t) = E_M(t) + E_T(t) \quad (9)$$

onde  $E_M$  e  $E_T$  são as energias mecânica e térmica, respectivamente [106-113].

Entretanto, a energia térmica não pode ser estimada no equipamento porque não é completamente transferida para a amostra, devido a parte dela se perder.

Desta maneira a  $E_M$  pode ser determinada. O trabalho necessário para processar o material é dado por [106-113]:

$$P = dE/dt \quad (10)$$

que é a energia consumida  $dE$  durante o tempo  $dt$ . A equação abaixo pode ser aplicada ao consumo de energia durante a rotação:

$$P = w \times M \quad (11)$$

onde  $M$  é o torque e  $w$  é a velocidade angular.

Combinando as equações (7) e (8):

$$dE/dt = w \times M \text{ ou } dE = w \times M \times dt \quad (12)$$

Como  $w$  é constante, a integração de Eq. (9) resulta na seguinte equação:

$$E_M = w \times \int M \times dt \quad (13)$$

A integral  $\int M \times dt$  corresponde a área sob a curva de torque, conforme Figura 32 e é fornecida pelo equipamento.

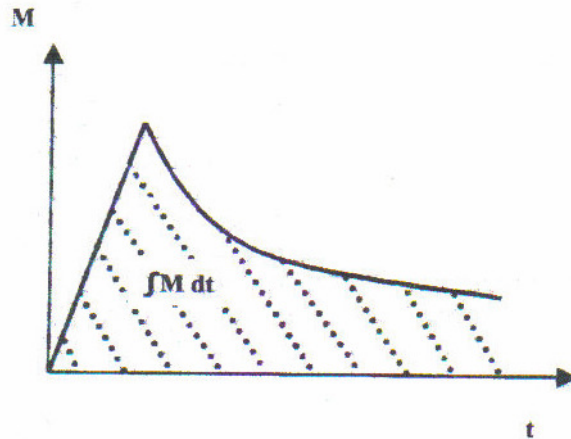


Figura 32 – Curva torque vs tempo relacionada ao estudo da processabilidade em Reômetro de torque Haake [108]

A velocidade angular é calculada por  $w = 2\pi \times f$ , onde a freqüência rotacional  $f$  é igual ao número de revoluções por unidade de tempo, ou seja, igual a velocidade de rotação,  $N$ . Desta forma a Eq. 10 resulta na Eq. 11:

$$E_M = 2\pi \times N \times \int M \times dt \quad (14)$$

Se a energia é dividida pelo peso da amostra colocada no misturador, em gramas, a energia específica pode ser obtida:

$$E_{\text{especifica}} = 2\pi \times \frac{N}{m} \times \int M \times dt = J/g \quad (15)$$

#### 4.3.7. Determinação da densidade de ligações cruzadas

A densidade de ligações cruzadas foi calculada segundo a equação desenvolvida por Flory-Rehner [114-115], tendo por base a técnica do inchamento no equilíbrio em solventes orgânicos [116]. O solvente utilizado neste caso foi acetona, sendo o equilíbrio atingido após 7 dias, sob temperatura ambiente e na ausência de luz. As amostras utilizadas nos testes tinham dimensões de 2,0 cm x 2,0 cm x 0,2 cm, e o ensaio foi feito em duplicata para cada composição.

#### 4.3.8 – Determinação das propriedades mecânicas

Após a obtenção do tempo ótimo de vulcanização ( $t_{90}$ ), pelo reômetro de disco oscilatório das diferentes composições, procedeu-se a moldagem por compressão em prensa de bancada (molde de 150 x 150 x 2mm), utilizando pressão de 3MPa a temperatura de 150°C, para a obtenção dos corpos de prova, específicos para os testes propostos [99e].

Os ensaios para a obtenção das propriedades mecânicas seguiram normas ASTM e foram os seguintes: Resistência à tração (ASTM D 412) [99f], Resistência ao rasgamento (ASTM D 624) [99g], Dureza (ASTM D 2240) [99h], Resiliência (ASTM D 2632) [99i], e Abrasão (DIN 53516) [99j].

#### 4.3.9. Envelhecimento acelerado

O desempenho mecânico após envelhecimento acelerado é importante para a determinação dos limites das propriedades das diferentes formulações, tornando o compósito atrativo ou não para artefatos expostos, por exemplo, a condições climáticas mais exigentes. Todas as composições estudadas foram submetidas ao envelhecimento acelerado em estufa com circulação forçada de ar, a 100°C, durante 96 horas, de acordo com as normas ASTM D 573 [99l] e ASTM D 1349 [99m]. As composições vulcanizadas foram então avaliadas quanto à resistência à tração, dureza, abrasão e densidade de ligação cruzada.



#### 4.3.10. Propriedades reológicas das composições NBR/Cel II vulcanizadas

As propriedades reológico mecânico dinâmicas das composições vulcanizadas NBR/Cel II foram determinadas utilizando o analisador de processamento de borracha (RPA), de acordo com a norma [99b] ASTM D 6204. As condições dos testes foram: (a) arco de 0,56% a 400% e frequência de 1Hz a uma temperatura de 60°C. Foram consideradas as seguintes propriedades reológicas: viscosidade dinâmica real ( $\eta'$ ), torque elástico ( $S'$ ); torque viscoso ( $S''$ ), módulo elástico ( $G'$ ); módulo viscoso ( $G''$ ) e tan delta para avaliar a influência da celulose II na matriz de NBR com diferentes teores de acrilonitrila.

#### 4.3.11. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). O resultado da análise, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho [117].

A análise de TGA foi realizada com o objetivo de se avaliar a influência da celulose na matriz elastomérica de NBR com diferentes teores de acrilonitrila. A análise foi conduzida sob as seguintes condições: velocidade de aquecimento de 10°C/min, faixa de temperatura de 20 a 700°C, atmosfera inerte ( $N_2$ ). O equipamento utilizado foi Shimadzu, modelo TGA-51.

#### 4.3.12. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial mede o fluxo de calor para uma determinada amostra, necessário a manter a temperatura equivalente a célula de referência. O parâmetro medido é a entalpia, e os dados obtidos indicam mudanças de fase e reações em função da temperatura [117].

O estudo da vulcanização das composições NBR-Cel II foi feito por calorimetria exploratória diferencial (DSC) nas seguintes condições: atmosfera de nitrogênio; temperatura inicial, 30°C; temperatura final, 300°C; velocidade de aquecimento: 5, 15 e 30°C/min; massa da amostra: 9-12 mg.

#### 4.3.13. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise de DMA é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico de um sistema, desmembrando-o em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa [117-118]. Neste tipo de experimento, a tensão ou a deformação é função oscilatória, normalmente senoidal, com uma frequência angular  $\omega (=2\pi f)$ .

As diferentes composições NBR-Cel II foram avaliadas quanto ao comportamento termodinâmico-mecânico usando o analisador dinâmico-mecânico, modelo Tritec 2000B. As condições de análise foram: modo da geometria de deformação do tipo single-cantilever, conhecido como clamped-bending; faixa de temperatura de -100°C a 30°C, com velocidade de aquecimento de 3°C/min; amplitude de deformação de 1%; frequência de 1Hz.

#### 4.3.14. Análise fractográfica por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As análises fractográficas de todas as composições vulcanizadas de NBR/Cel II foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura, e a fratura foi determinada pela observação direta da topografia das superfícies dos corpos-de-prova de tração [99f] e rasgamento [99g] (ASTM D 412 e D 624), após os ensaios.

Os corpos de prova foram ensaiados conforme descrito no item 4.3.8 e a região de fratura foi recoberta por fina película de ouro, em câmara a vácuo.

#### 4.3.15. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR)

As análises foram realizadas em um espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo-XLDS-15. As amostras foram cortadas em tiras

de 8 mm dos tapetes vulcanizados. A faixa de temperatura medida foi de 50°C a 120±0,1°C em etapas de 10°C. também foram realizadas medidas em um total de 30 min. após envelhecimento (120° durante 12 horas). Dois tipos diferentes de medidas foram realizadas ( $T_1$  e  $T_2$ ) e ambas são sensíveis a movimentos moleculares, mas em diferentes faixas de mobilidade molecular.

#### 4.3.16. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A morfologia das composições NBR-Cel II vulcanizadas foi examinada por observação direta em microscópio eletrônico de transmissão. Sessões finas (máx 100nm) foram preparadas com ultramicrotomo a 153-173 K e depositadas em malhas de cobre (400mesh) não tratado.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Obtenção das misturas NBR/Cel II pelo sistema de co-precipitação

O aspecto final da mistura NBR/Cel I obtido pelo sistema utilizado nesta Tese apresentou um material de cor clara, como ilustrado nas Figuras 33 e 34.

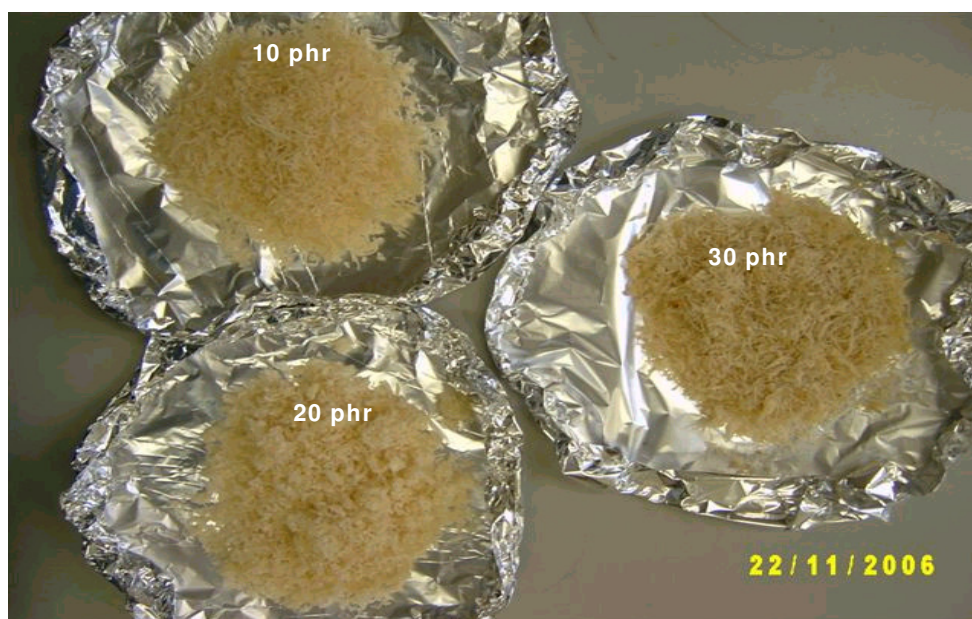


Figura 33 – Misturas cruas de NBR-27/Cel II com teores de 10, 20 e 30phr de celulose II



Figura 34 – Misturas cruas de NBR-33/Cel II com teores de 10, 20 e 30 phr de celulose II

## 5.2. Viscosidade e relaxação Mooney

As Figuras 35 e 36 ilustram, respectivamente, as curvas torque *versus* tempo das composições NBR/Cel II com 27% e 33% de acrilonitrila, e diferentes teores de celulose II.

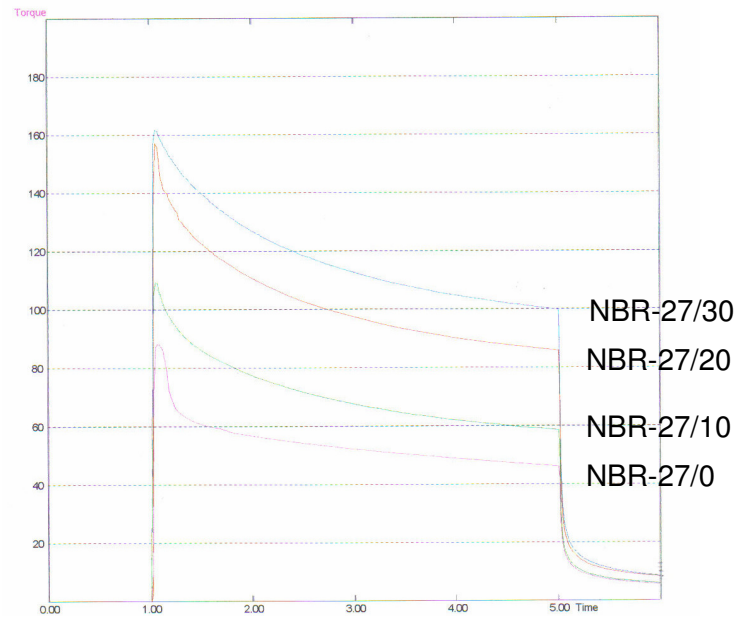


Figura 35 - Curva torque *versus* tempo dos testes de viscosidade e relaxação Mooney das misturas NBR-27/Cel II

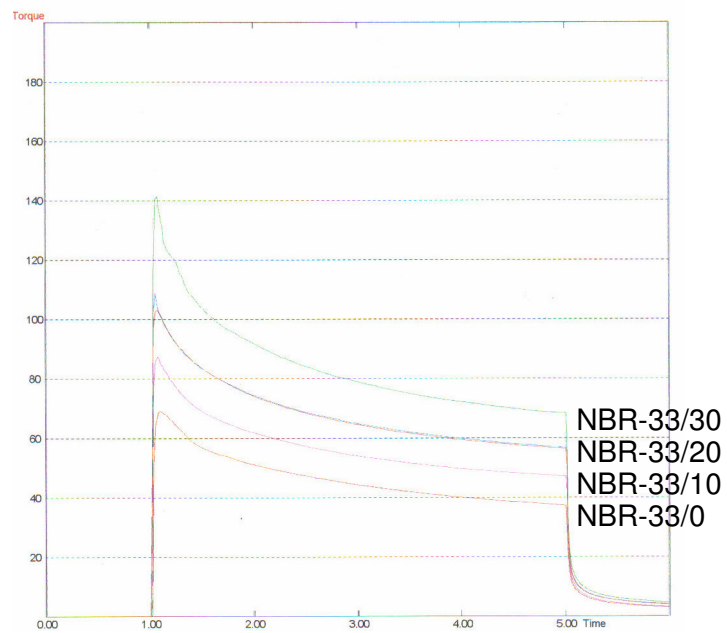


Figura 36 - Curva Torque *versus* Tempo dos testes de viscosidade e relaxação Mooney das misturas NBR-33/Cel II

As Figuras 37 e 38 mostram os resultados de viscosidade Mooney e o declínio do torque Mooney referente a relaxação Mooney das composições NBR/Cel II retiradas das curvas torque *versus* tempo (Figuras 35 e 36). Os valores de viscosidade podem depender da estrutura molecular, da massa molecular e de constituintes não elastoméricos que possam estar presentes. Analisando os valores de viscosidade para as borrachas puras na Figura 37, verifica-se que o elastômero NBR-27/0 possui uma massa molecular mais elevada que o NBR-33/0. Pode-se observar também que a viscosidade Mooney (ML 1+4) aumenta com a adição de celulose II para os dois tipos de composição, conforme esperado, devido as propriedades da celulose. O maior aumento foi obtido para as misturas com NBR-27, que contém um maior teor em butadieno. Este maior aumento na viscosidade Mooney pode estar relacionado a uma melhor acomodação, distribuição ou dispersão da celulose II rígida, cristalina nas cadeias flexíveis de NBR.

Em relação ao declínio percentual da viscosidade Mooney na relaxação durante 30" (Figura 38), pode-se observar uma variação mais significativa das composições de NBR-27 contendo celulose II. O maior declínio é observado para a mistura NBR-27/0 em relação a NBR-33/0, que está associado ao maior teor de butadieno na matriz e conseqüentemente a uma maior resposta elástica em relação a NBR-33/0.

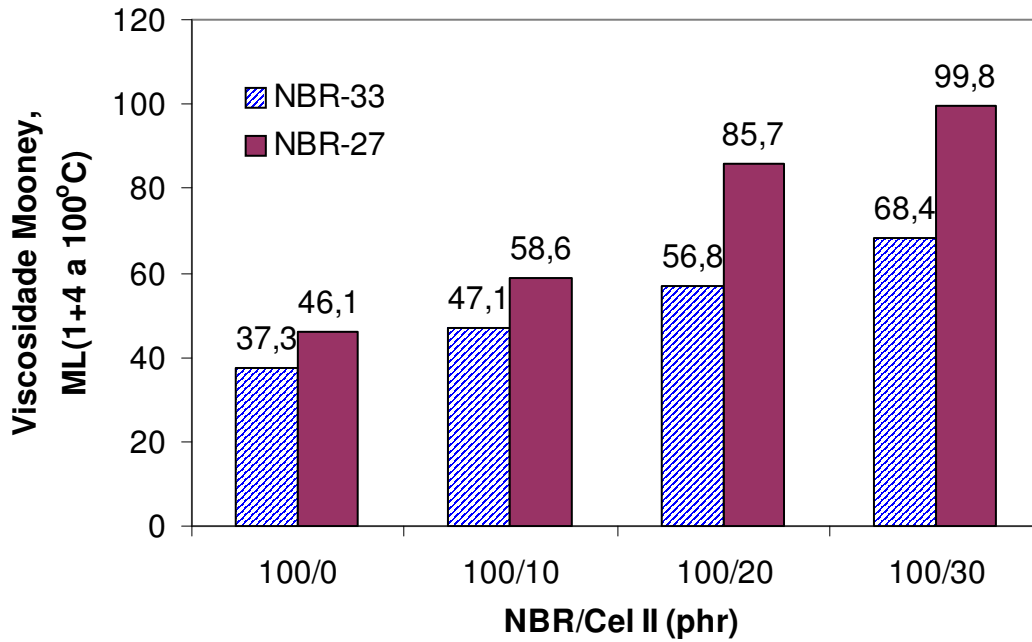


Figura 37 – Viscosidade Mooney das misturas cruas NBR/Cel II

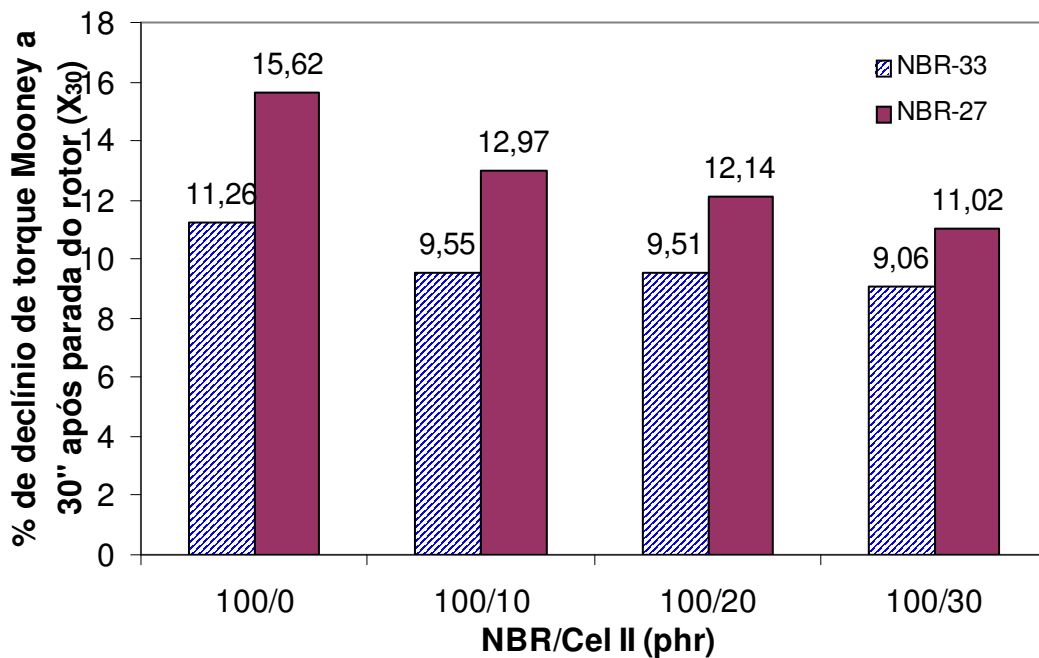


Figura 38 – % de declínio da viscosidade Mooney a 30" após a parada do rotor das misturas cruas NBR-Cel II

### 5.3. Propriedades reológicas das misturas NBR/Cel II antes da vulcanização

Composições de borracha não vulcanizadas e vulcanizadas não são completamente viscosas e nem completamente elásticas, mas apresentam um comportamento viscoelástico intermediário nas suas propriedades. O conhecimento desta característica viscoelástica é muito importante para se prever o processamento, bem como as propriedades físicas do artefato final vulcanizado [119].

Para os testes de RPA realizados nesta Tese, foram utilizadas varreduras de frequência e de deformação, conforme item 4.3.3.

Nas Figuras 39 e 40 estão ilustradas a variação da viscosidade dinâmica real com a taxa de cisalhamento para as duas composições de NBR-27 e NBR-33 contendo teores de 0 a 30 phr de celulose II. Os resultados mostram que a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizando o comportamento pseudoplástico. Este comportamento é justificado pela propriedade que a tensão de cisalhamento tem de destruir a estrutura aleatória (desordenada) produzindo uma nova estrutura orientada na direção do cisalhamento, onde o alinhamento reduz a resistência friccional, diminuindo a viscosidade. Os valores de viscosidade mais altos são para as misturas de NBR-27. Estes resultados corroboram os resultados de viscosidade Mooney, conforme ilustrado na Figura 37. Para as composições com 20 e 30 phr de celulose II o decréscimo da viscosidade com a taxa de cisalhamento é maior para a NBR-27, indicando uma maior interação da celulose nesta matriz.



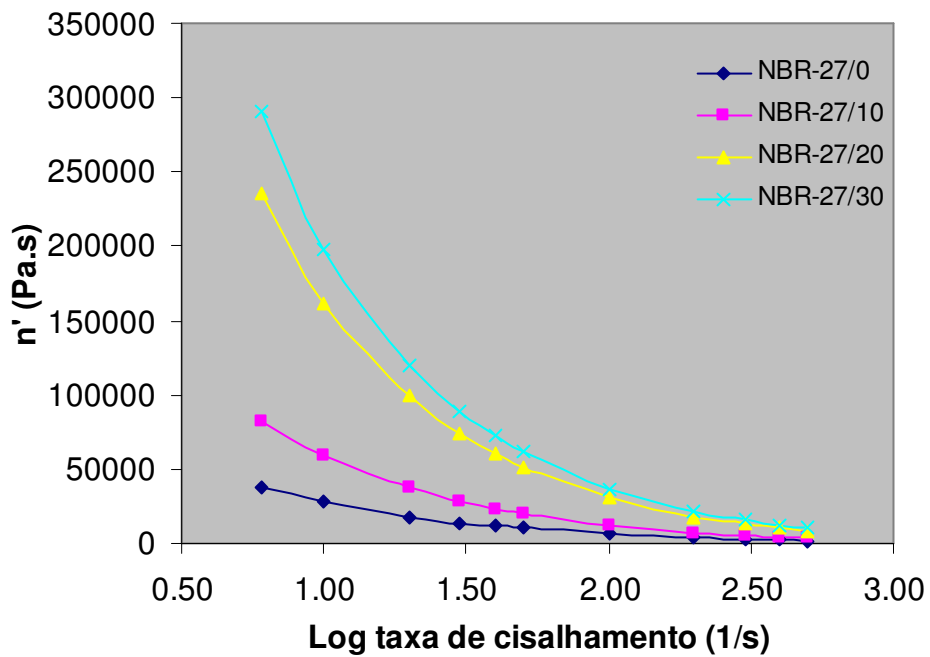


Figura 39 – Viscosidade dinâmica real *versus* Log taxa de cisalhamento das misturas NBR-27/Cel II a 100°C; 0,5°

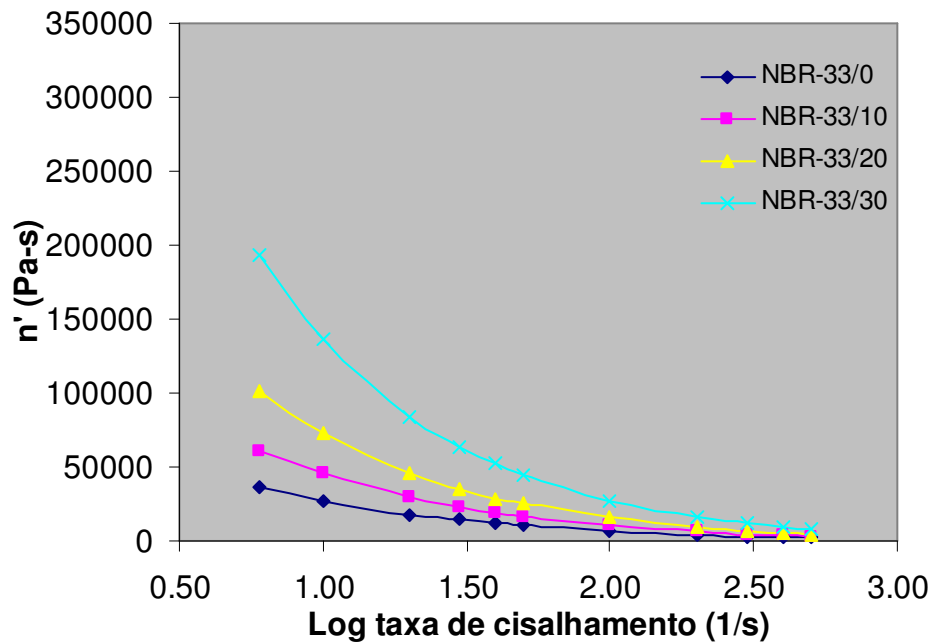


Figura 40 – Viscosidade dinâmica real *versus* taxa de cisalhamento das misturas NBR-33/Cel II a 100°C; 0,5°

As Figuras 41 e 42 ilustram a variação do torque elástico,  $S'$ , com a frequência para todas as misturas NBR-27 e NBR-33. Observa-se um aumento do  $S'$  com a adição de celulose II para ambas as matrizes indicando a influência do componente celulósico nesta propriedade. Porém os valores de torque elástico são superiores para as misturas com NBR-27 indicando uma melhor dispersão da celulose II na matriz elastomérica NBR-27 comparando os resultados anteriores. Nas Figuras 43 e 44 pode-se verificar a mesma tendência do torque viscoso em função da frequência para os dois tipos de misturas, onde esta propriedade apresenta um crescimento com a adição de celulose II na matriz elastomérica. A componente viscosa apresenta uma certa estabilidade em relação a variação de frequência a partir de 200 cpm.

Uma forma de correlacionar a viscosidade Mooney com o torque complexo se baseia no estudo de Dick e colaboradores [100]. As Figuras 45 e 46 mostram os gráficos com os valores de torque complexo ( $S^*$ ) obtido por RPA (a  $0,5^\circ$  ou  $7^\circ$  de deformação;  $100^\circ$  e a frequências variadas) contra a viscosidade Mooney das diferentes misturas não vulcanizadas de NBR-27 e NBR-33. É possível verificar uma relação linear entre as duas propriedades, independente da frequência, nas condições experimentais utilizadas, para as misturas desenvolvidas (NBR-27/Cel II e NBR-33/Cel II), tendo as composições NBR-27/Cel II apresentado o melhor coeficiente de correlação. Desta forma, os resultados obtidos para as misturas NBR-27 indicam possibilidade de previsão de propriedades.

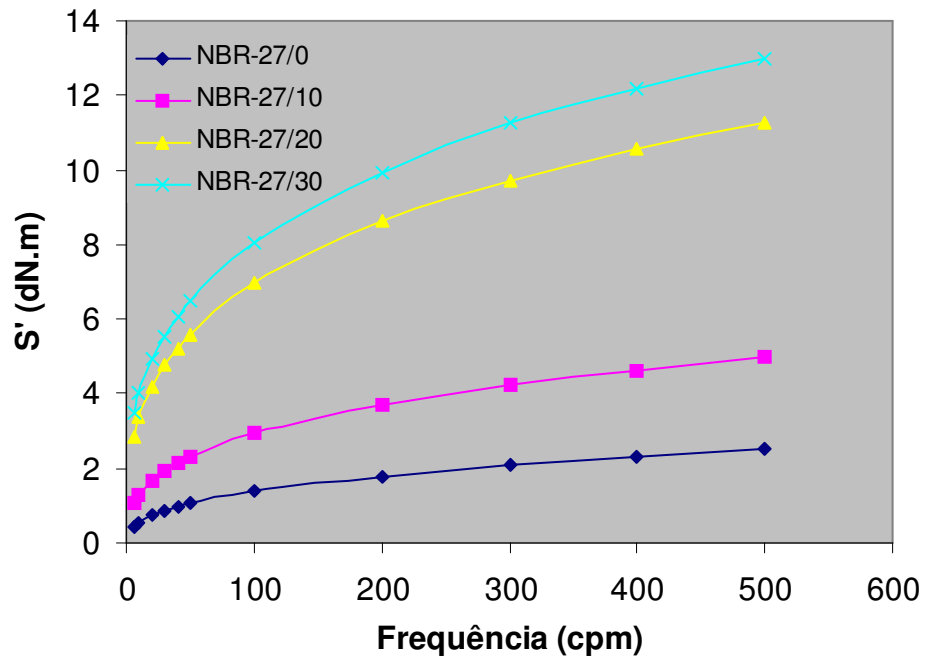


Figura 41 – Torque Elástico *versus* frequência das misturas NBR-27/Cel II a 100°C e 0,5°

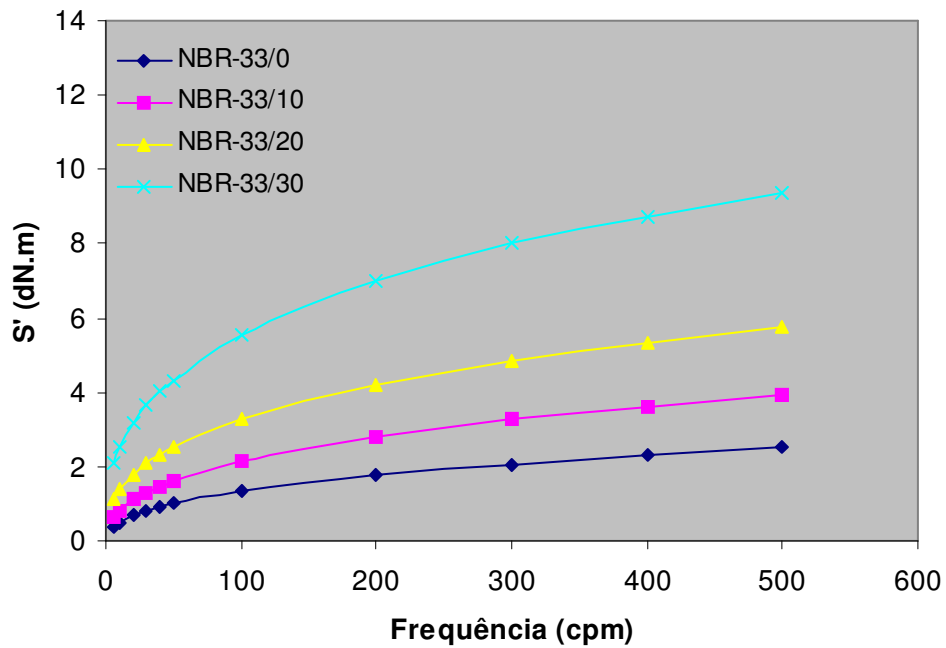


Figura 42 - Torque Elástico *versus* frequência das misturas NBR-33/Cel II a 100°C e 0,5°

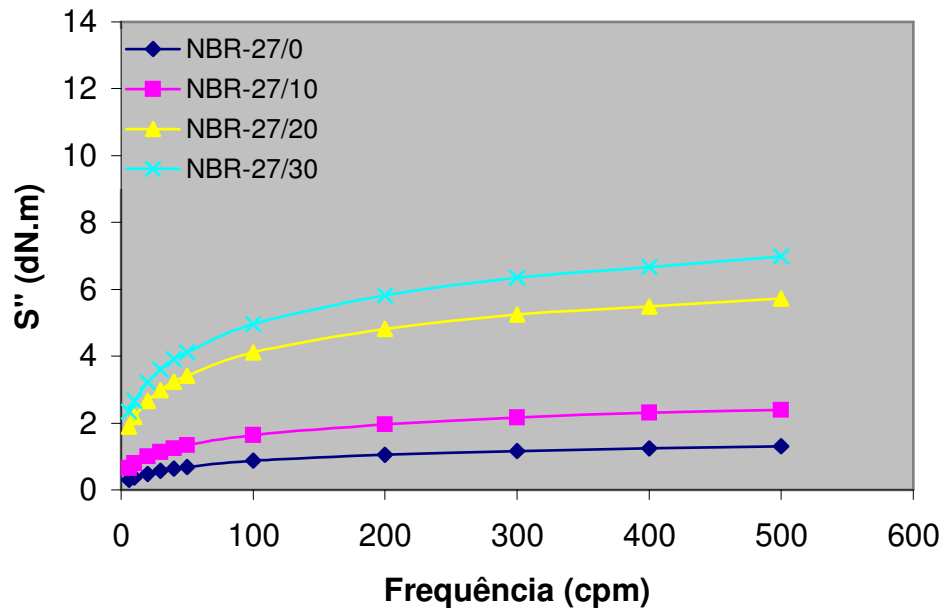


Figura 43 - Torque Viscoso *versus* frequência das misturas NBR-27/Cel II a 100°C e 0,5°

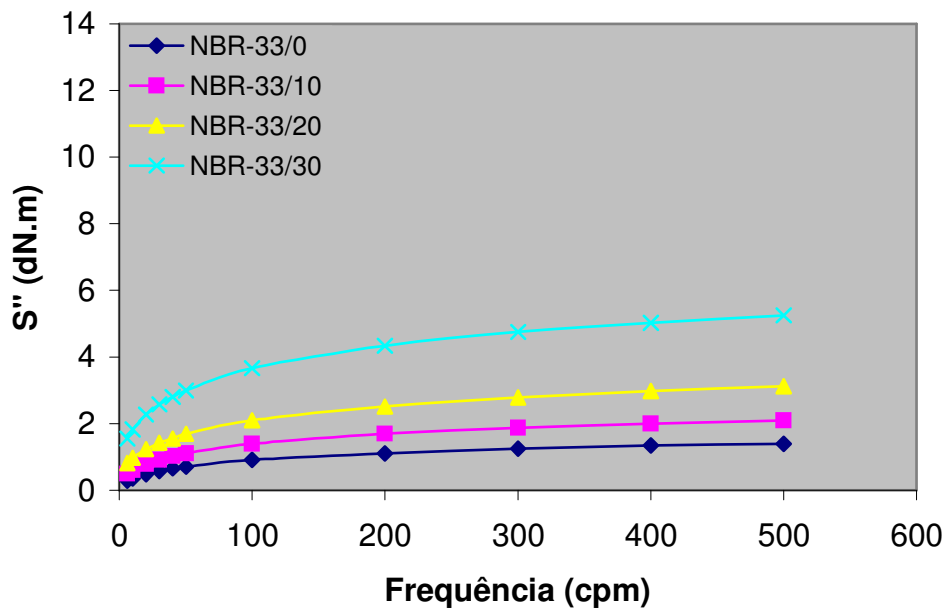


Figura 44 - Torque Viscoso *versus* frequência das misturas NBR-33/Cel II a 100°C e 0,5°

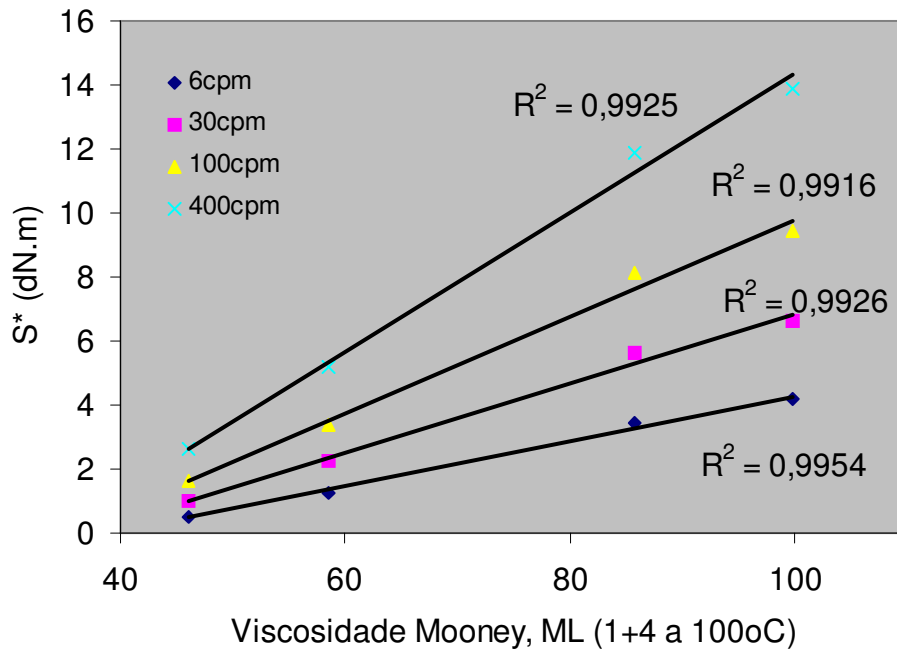


Figura 45—Torque complexo *versus* viscosidade Mooney das misturas NBR-27/Cel II  
Coeficiente de correlação

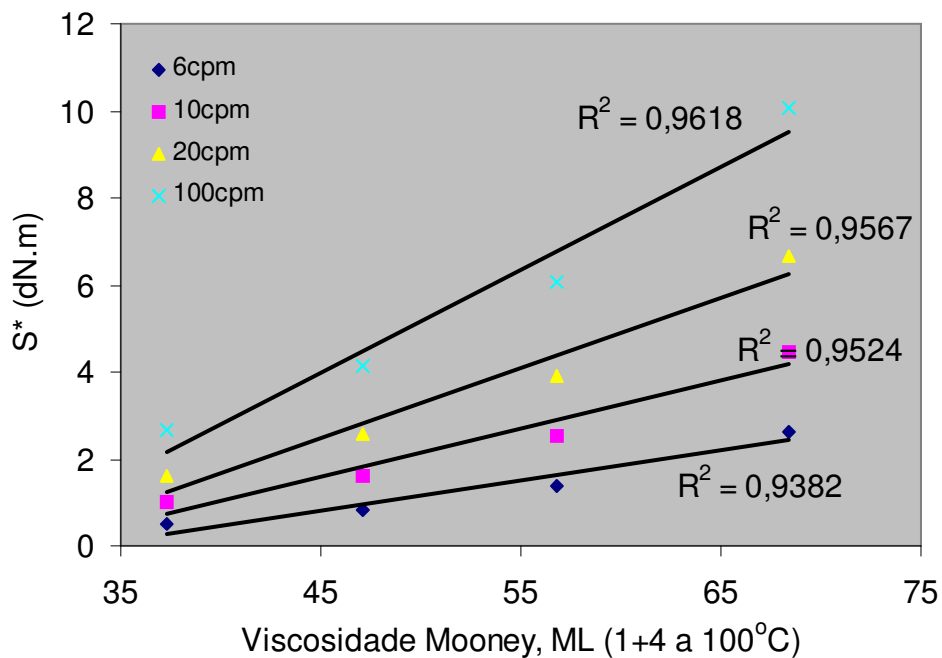
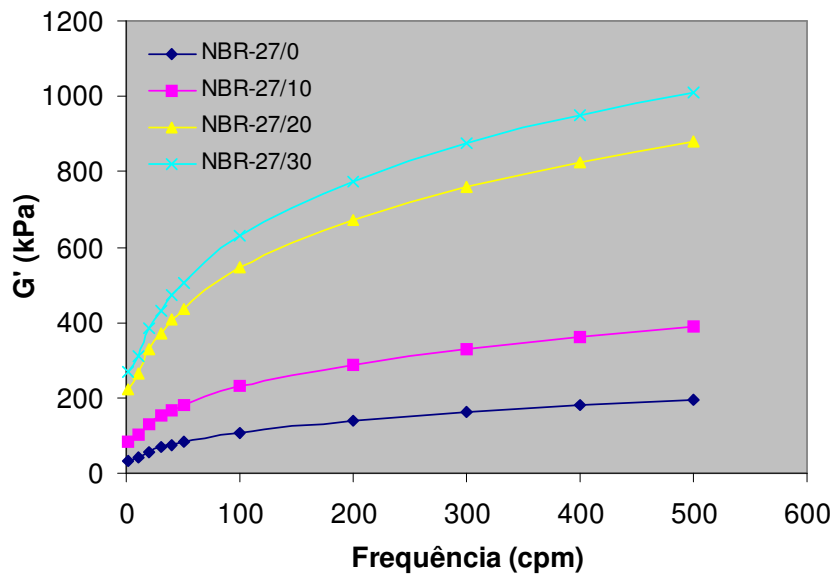
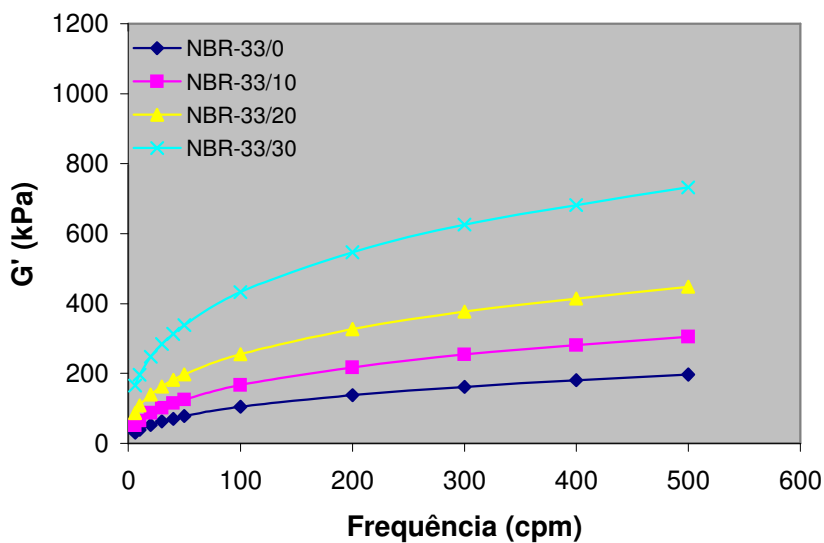


Figura 46—Torque complexo *versus* viscosidade Mooney das misturas NBR-33/Cel II  
Coeficiente de correlação

Sendo o torque elástico diretamente proporcional ao módulo elástico de cisalhamento como visto anteriormente, o comportamento do módulo elástico em função da frequência é semelhante ao do torque elástico (Figura 47 e 48), sendo os valores de módulo elástico para as misturas com NBR-27 superiores aos das misturas com NBR-33. Esta similaridade no comportamento do módulo e torque elásticos ocorre somente no caso da condição com variação de frequência.

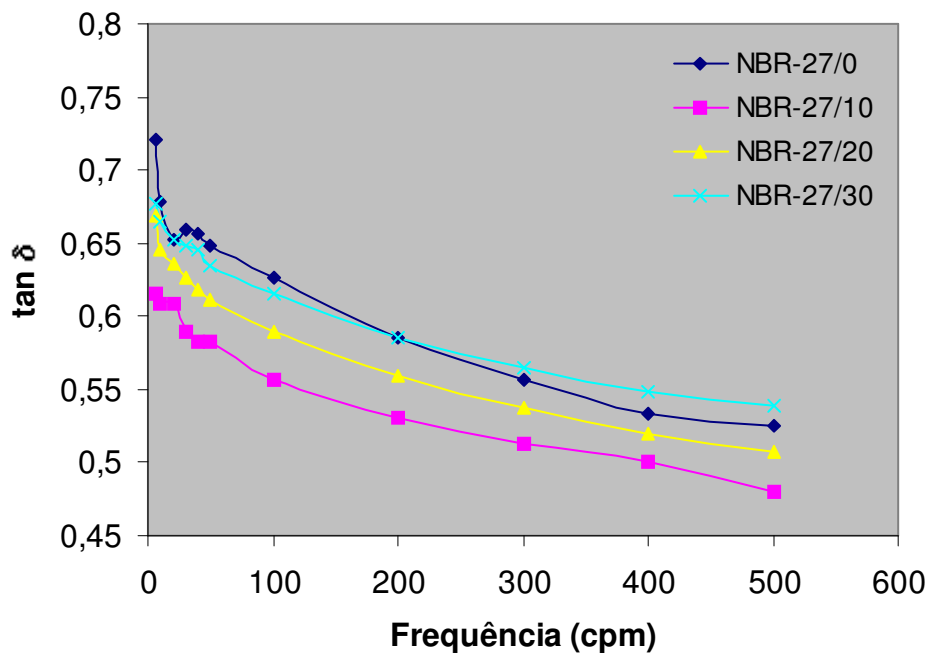


Figuras 47 – Módulo elástico *versus* frequência das misturas NBR-27/Cel II a 100°C;  
0,5°

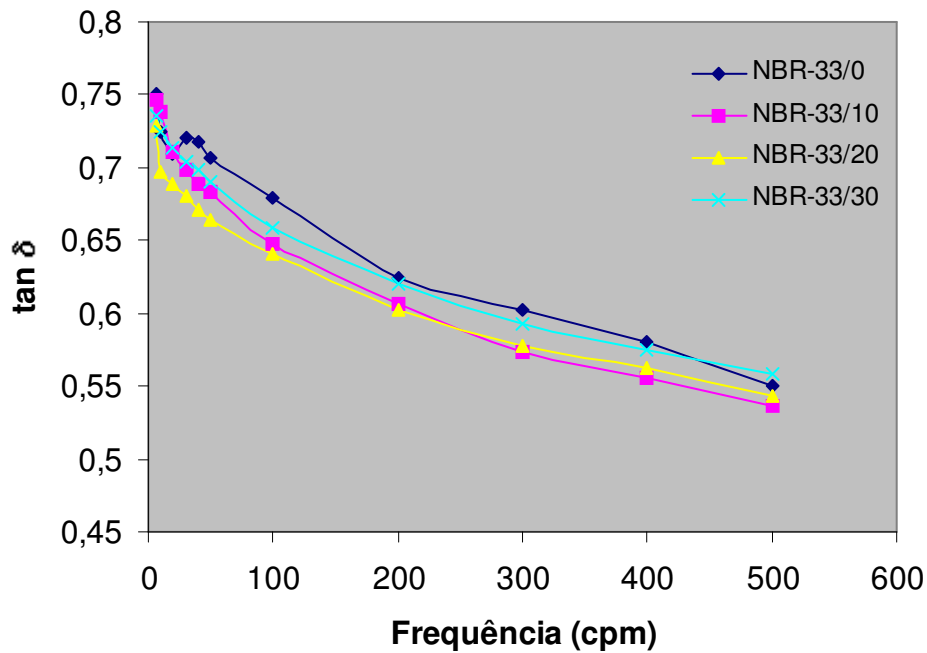


Figuras 48 – Módulo elástico *versus* frequência das misturas NBR-33/Cel II a 100°C;  
0,5°

As respostas de  $\tan \delta$  à variação de frequência para os dois tipos de mistura são mostradas nas Figuras 49 e 50. Sendo a  $\tan \delta$  a razão  $G''/G'$  ou  $S''/S'$ , esta tende a decrescer com o aumento da frequência, pois, se de um lado, ocorre aumento do torque elástico com a adição da celulose II na matriz de NBR, do outro, o torque viscoso tende a uma certa estabilidade a partir de uma determinada frequência em diante. Os valores de  $\tan \delta$  para as misturas NBR-27 são menores do que os das misturas NBR-33, como era de se esperar, pelo maior aumento do torque elástico para as composições NBR-27 devido a uma melhor dispersão ou distribuição de celulose II na matriz elastomérica, aumentando a viscosidade do material. É observada uma maior diferença entre as curvas relativas as diferentes misturas de NBR-27 em relação às NBR-33, o que confere uma influência maior da adição gradual do componente celulósico na matriz elastomérica com maior teor de butadieno (NBR-27).



Figuras 49– Tan delta *versus* frequência das misturas NBR-27/Cel II a 100°C; 0,5°.



Figuras 50 – Tan delta *versus* frequência das misturas NBR-33/Cel II a 100°C; 0,5<sup>o</sup>.

As deformações que podem ser exploradas em uma análise de RPA podem ser divididas em dois grupos: a baixas deformações, que correspondem a uma região viscoelástica linear; e a altas deformações, que correspondem a uma região viscoelástica não linear [35,119].

A viscoelasticidade linear ocorre quando a razão tensão:deformação é função somente do tempo e da temperatura e esta razão não é uma função da magnitude da própria deformação. Para polímeros, este comportamento ocorre normalmente abaixo de uma deformação particular denominada deformação crítica [35,119].

Na região viscoelástica não linear acredita-se na ocorrência de um movimento irreversível do material, devido a deformação ter excedido um valor crítico. A viscoelasticidade não linear é observada quando o módulo, ou seja a razão tensão/deformação varia com uma varredura de deformação sobre condições constantes de frequência e temperatura [119].

A maioria das aplicações industriais de processamento são realizadas na região viscoelástica não linear, tanto para borrachas cruas como para suas



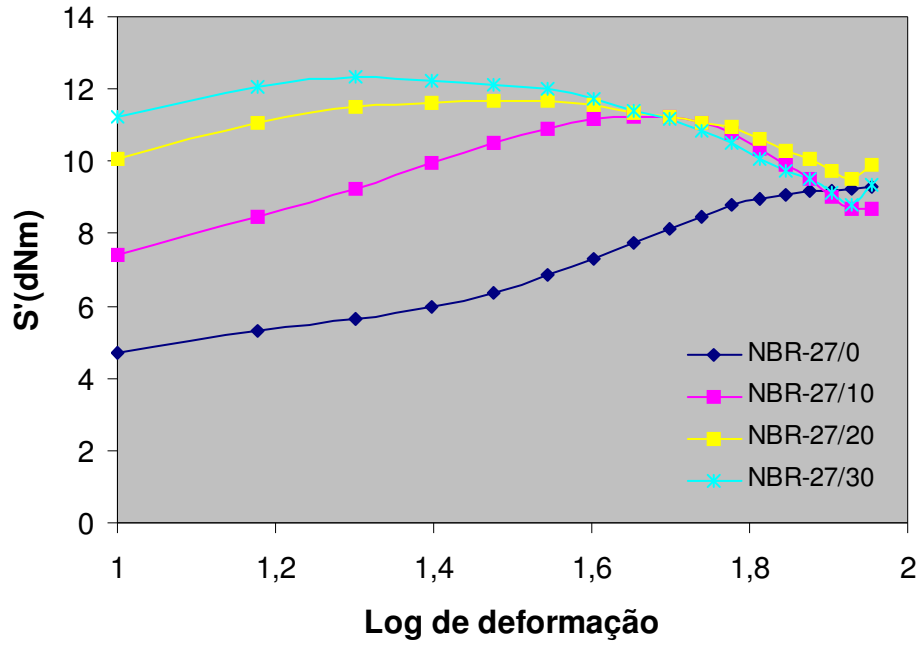
composições. Desta maneira, o comportamento reológico de polímeros na região não linear tem sua importância para se prever a processabilidade, por exemplo no processo de injeção [119].

A varredura de deformação utilizada nestas análises de RPA foi feita com variação de deformação de  $10^\circ$  a  $90^\circ$  (ou 140% a 1256%), 6cpm (ou 0,1Hz) de frequência e temperatura de  $100^\circ\text{C}$ .

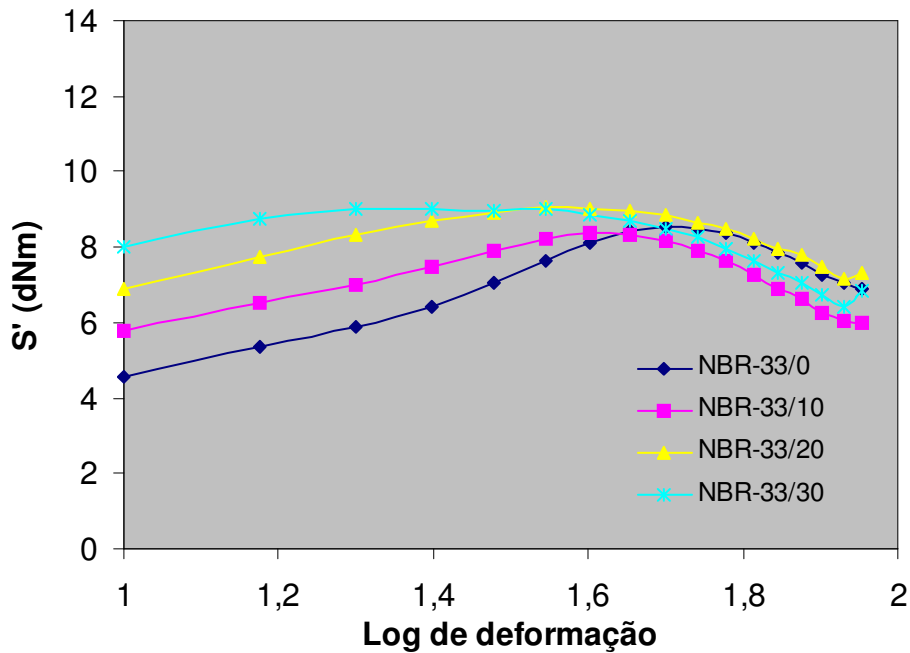
Nas Figuras 51 e 52 são mostrados os torques elásticos dos dois tipos de nanocompósitos desenvolvidos. Observa-se um aumento de torque elástico, em função da taxa de deformação, até um determinado nível que significa o limite entre estados linear/não linear. Pode-se observar a influência da celulose através do aumento do torque com a adição gradual da celulose II, sendo estes valores superiores para as misturas NBR-27 em relação a NBR-33. Os pontos de inflexão do torque em função da deformação são menores para as composições contendo celulose II em relação aos das gomas puras, respectivamente. A adição gradual da celulose II na matriz elastomérica faz com que este ponto de inflexão ocorra a deformações mais baixas. O comportamento do módulo de cisalhamento é observado através dos gráficos de  $G'$  versus Log da deformação ilustrados nas Figuras 53 e 54. A adição gradual de celulose II influencia no aumento do módulo elástico em todas as misturas desenvolvidas, o que evidencia a existência de interação matriz elastomérica-celulose II. Estes valores são superiores para as misturas de NBR-27, com teor maior em butadieno em sua estrutura e ocorre um decréscimo desta propriedade reológica a medida que se varia a deformação para valores mais altos, a frequência e temperatura constantes, e isto indica o comportamento viscoelástico não linear.

As Figuras 55 e 56 mostram o comportamento do torque viscoso com os dois tipos de mistura, em que se observa valores acima dos de torque elástico.

Desta forma, pode-se observar as diferenças entre as respostas de torque elástico ( $S'$ ) e módulo elástico ( $G'$ ) com o aumento da deformação e considera-se as respostas de  $S'$  e  $S''$  melhores para um estudo de variações reológicas que ocorrem a altas deformações.



Figuras 51– Torque elástico *versus* Log da deformação das misturas NBR-27/Cel II antes da vulcanização, a 100°C e 6 cpm (0,1 HZ)



Figuras 52– Torque elástico *versus* Log da deformação das misturas NBR-33/Cel II antes da vulcanização 100°C e 6 cpm (0,1 HZ)

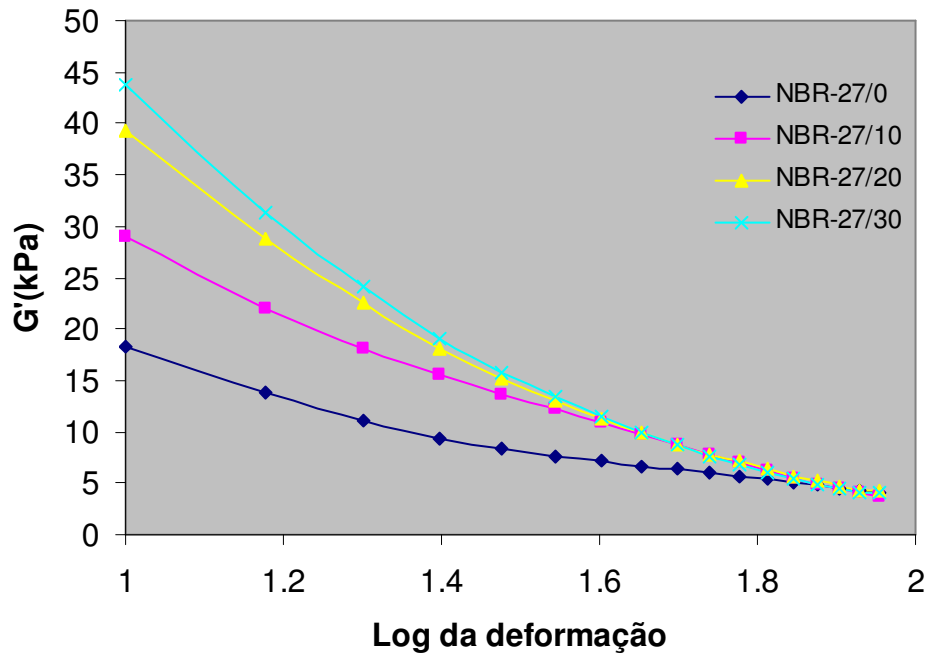


Figura 53 – Módulo elástico *versus* Log da deformação das misturas NBR-27/Cel II antes da vulcanização, a 100°C e 6 cpm (0,1 HZ)

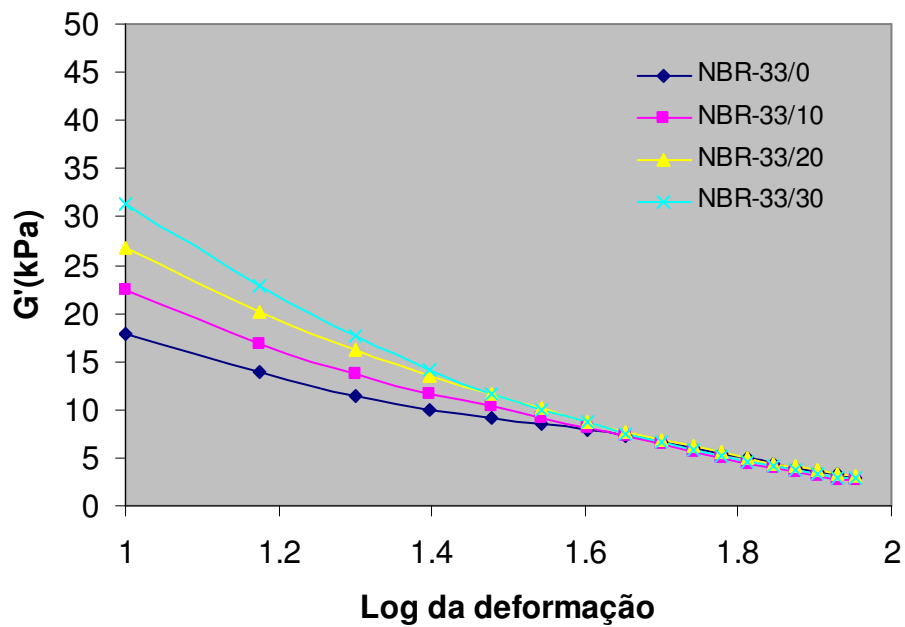
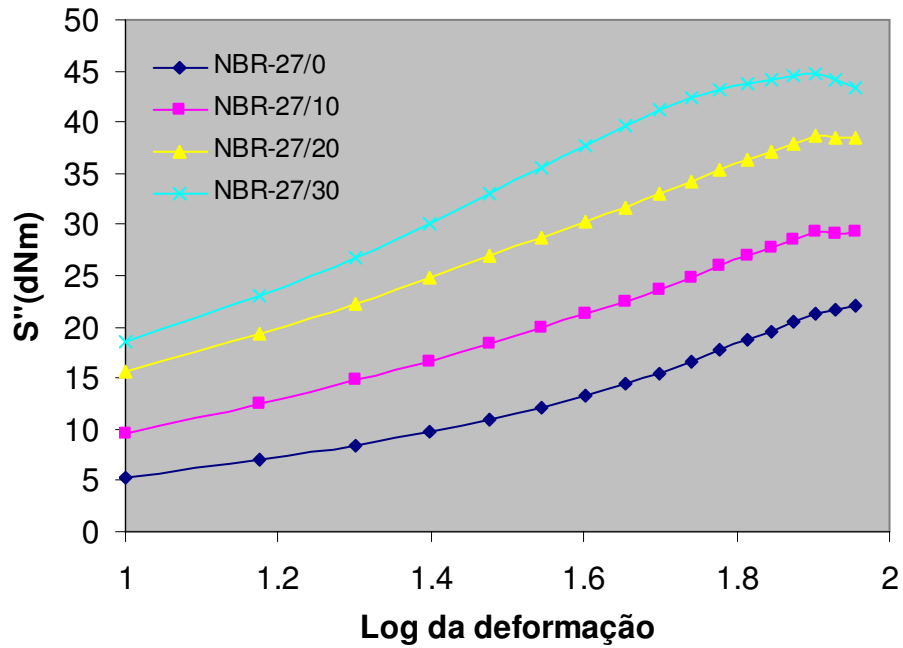
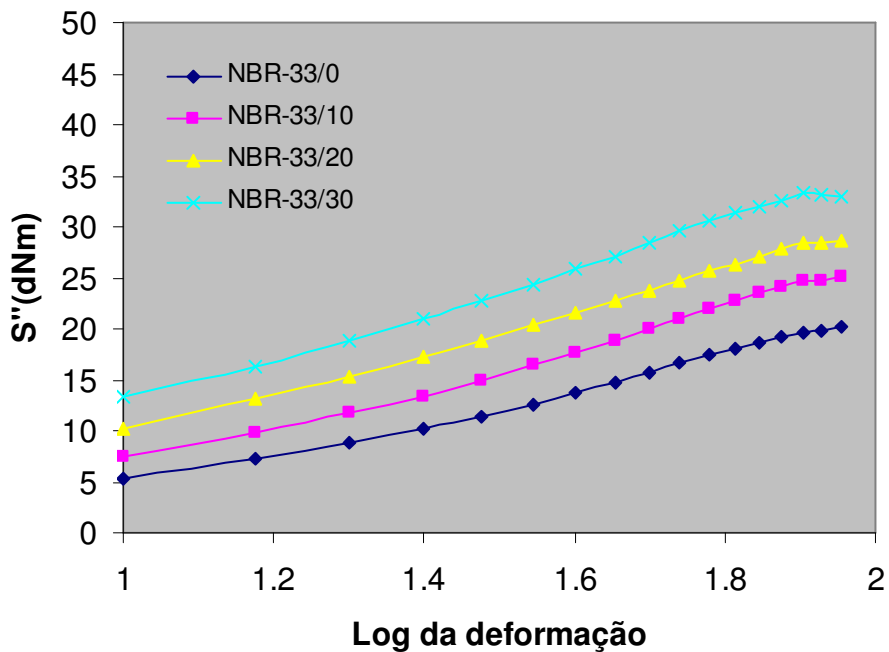


Figura 54 – Módulo elástico *versus* Log da deformação das misturas NBR-33/Cel II antes da vulcanização, a 100°C e 6 cpm (0,1 HZ)



Figuras 55 – Torque viscoso *versus* Log da deformação das misturas NBR-27/Cel II não vulcanizadas, a 100°C e 6 cpm (0,1 HZ)



Figuras 56 – Torque viscoso *versus* Log da deformação das misturas NBR-33/Cel II a 100°C e 6 cpm (0,1 HZ)

As Figuras 57 e 58 ilustram o comportamento da  $\tan \delta$  com a variação de deformação, onde pode-se observar um aumento desta propriedade à medida que a deformação cresce. Este resultado é esperado devido às respostas relativas aos torques elástico e viscoso, em que se verifica um aumento maior do torque viscoso em relação ao elástico.

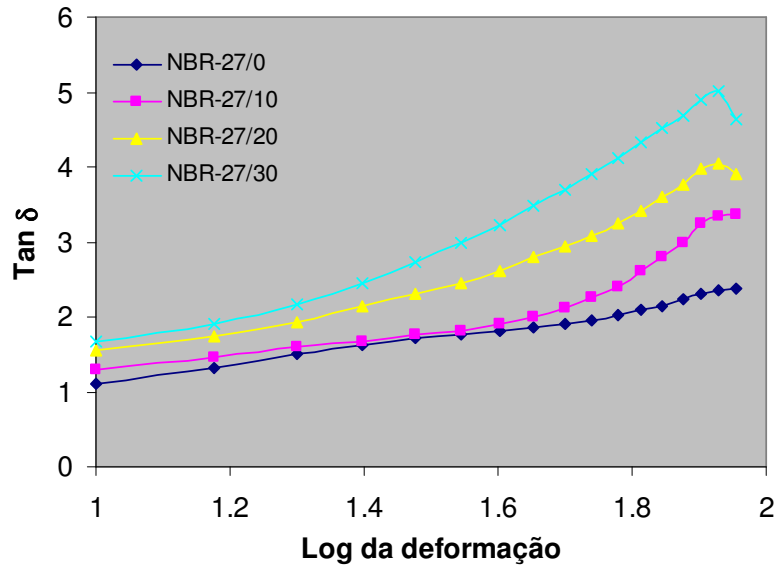


Figura 57– Tan delta *versus* Log da deformação das misturas NBR-27/Cel II antes da vulcanização, a 100°C e 6 cpm (0,1 HZ)

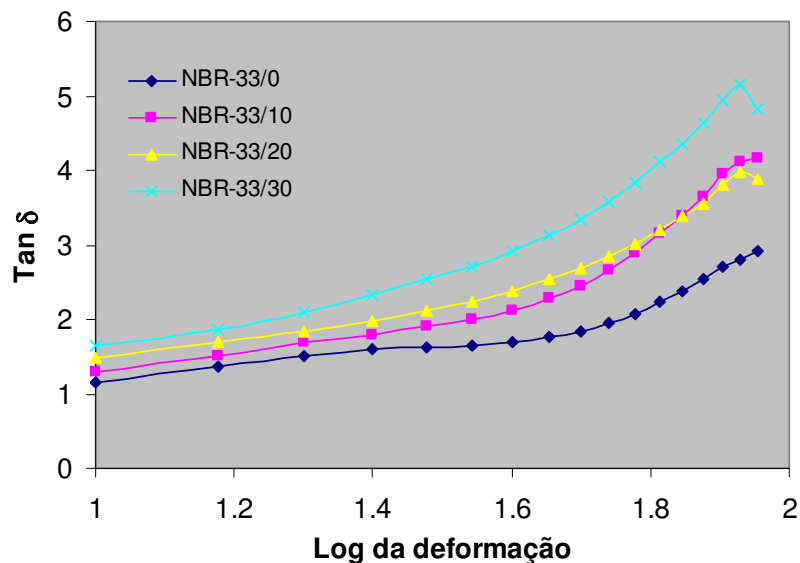


Figura 58– Tan delta *versus* Log da deformação das misturas NBR-33/Cel II antes da vulcanização, a 100°C e 6 cpm (0,1 HZ)

#### 5.4. – Análises Reométricas das composições vulcanizáveis NBR/Cel II

Com a finalidade de se determinar todos os parâmetros de vulcanização das composições NBR-Celulose II, foram realizadas curvas reométricas através de Reômetro de disco oscilatório das composições não vulcanizadas.

As Figuras 59 e 60 mostram que o sistema NBR-Cel II apresenta uma boa estabilização da curva após atingir a vulcanização máxima.

Analisando os parâmetros reométricos para as composições NBR/Cel II em função do conteúdo de celulose II (Figuras 61 a 64), algumas conclusões podem ser tiradas. Observa-se de maneira geral que para as duas composições sob análise, a adição gradual de celulose II aumenta os torques mínimo e máximo. Os valores de torque mínimo ( $M_L$ ) aumentam com a adição crescente de celulose II, o que indica o aumento da viscosidade dessas composições. Os torques máximos ( $M_H$ ) são também aumentados pelo conteúdo de celulose II como um indicativo do aumento de rigidez nas composições. A adição da celulose II causa um efeito maior na NBR-27, que tem um menor teor de acrilonitrila e maior teor de butadieno do que na NBR-33, principalmente a partir de 20 phr, conforme visto nas Figuras 61 e 62.

O processo de vulcanização é acelerado pela adição de celulose II, conforme ilustrado nas Figuras 63 e 64, sendo esta aceleração maior para as composições com NBR-27, principalmente com teores até 20phr. Este comportamento pode ser um indicativo de um limite ótimo de celulose II, o que vai corroborar os resultados de propriedades mecânicas discutidos no ítem 5.7.

Foi verificada uma certa aceleração no processo de vulcanização com a redução dos tempos de pré-vulcanização e de cura para todas as composições contendo o componente celulóxico, que é indicativo da influência da celulose II no processo de cura.

Os resultados do Reômetro de disco oscilatório para todas as composições encontram-se em Anexo 1.

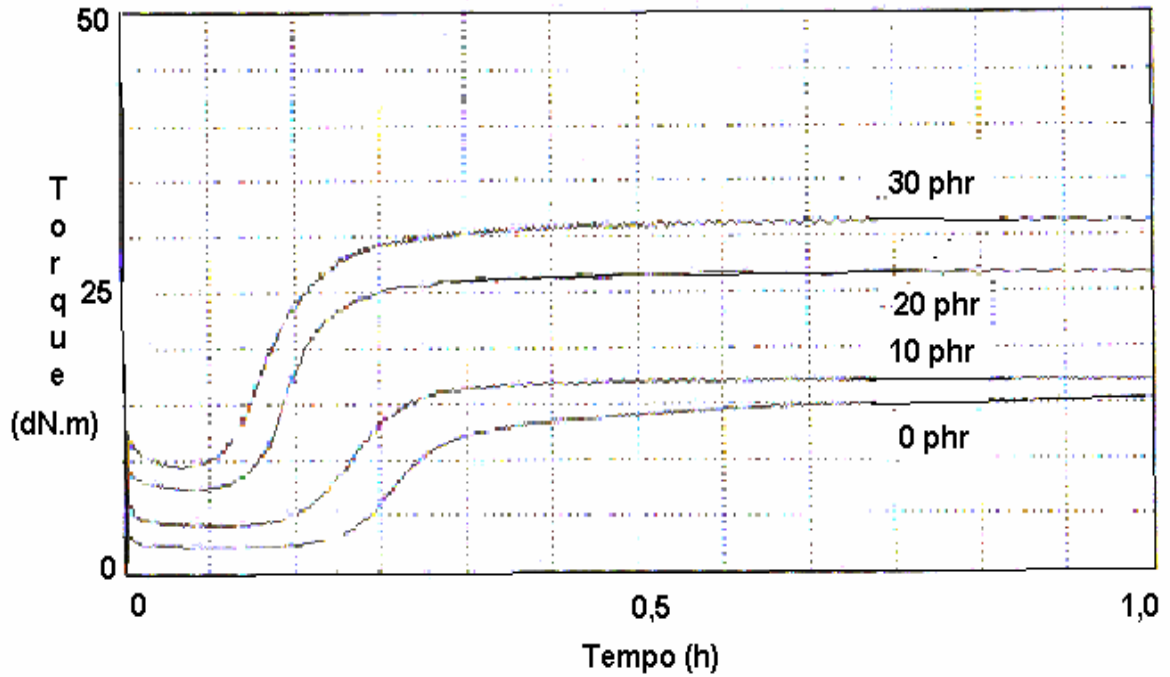


Figura 59 – Curvas reométricas das composições vulcanizáveis NBR-27/Cel II

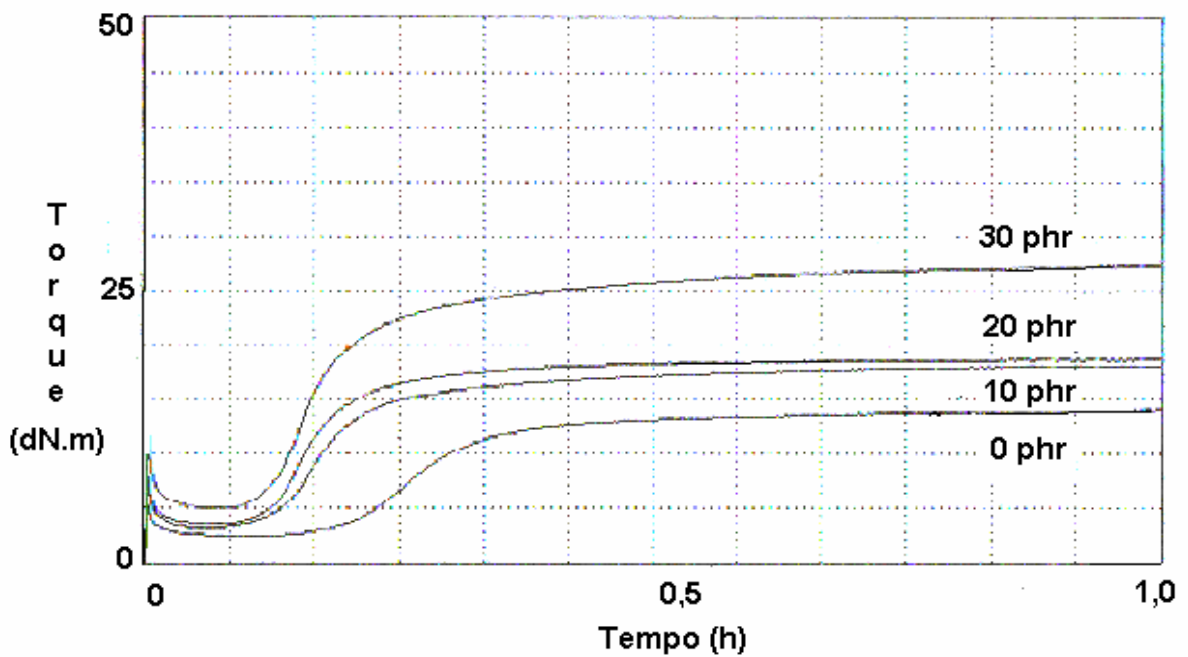


Figura 60 - Curvas reométricas das composições vulcanizáveis NBR-33/Cel II

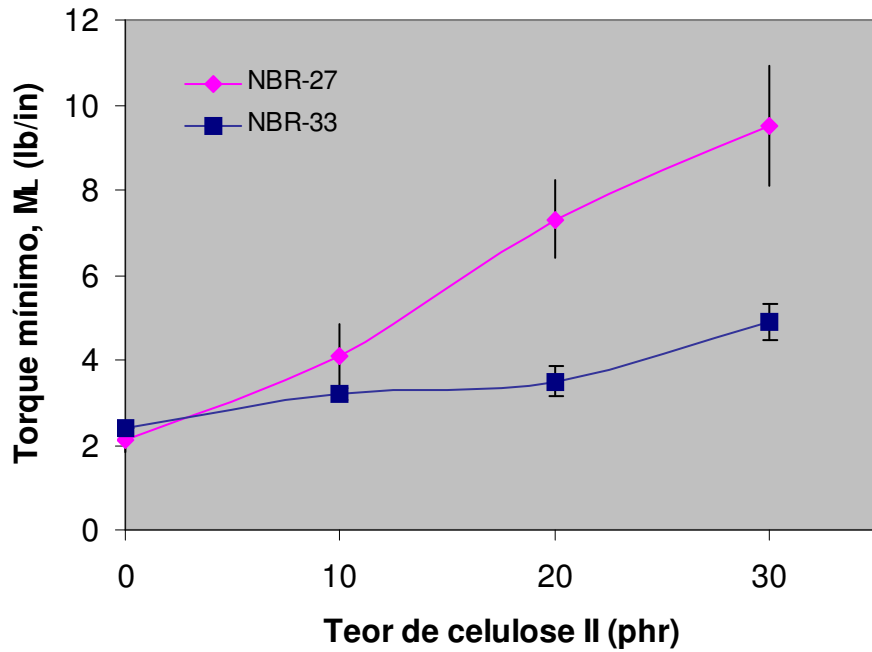


Figura 61 – Torque mínimo das composições NBR-Cel II

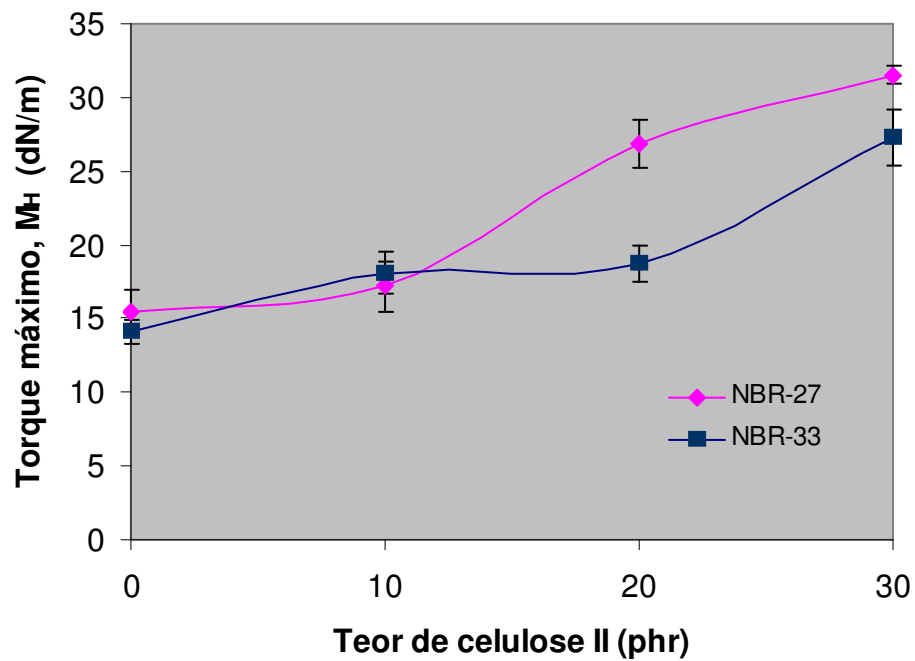


Figura 62 – Torque máximo das composições NBR-Cel II



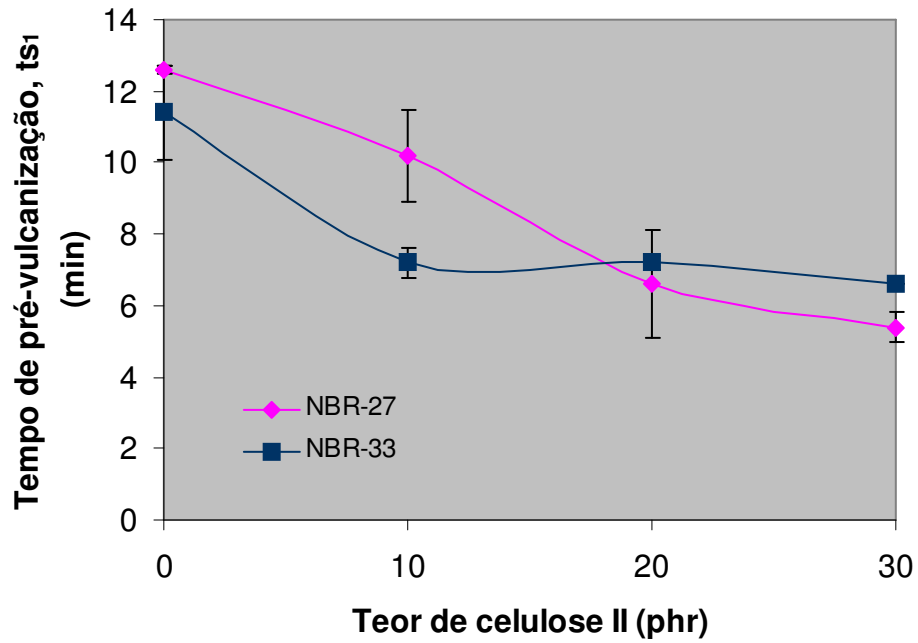


Figura 63 – Tempo de pré-vulcanização das composições NBR-Cel II

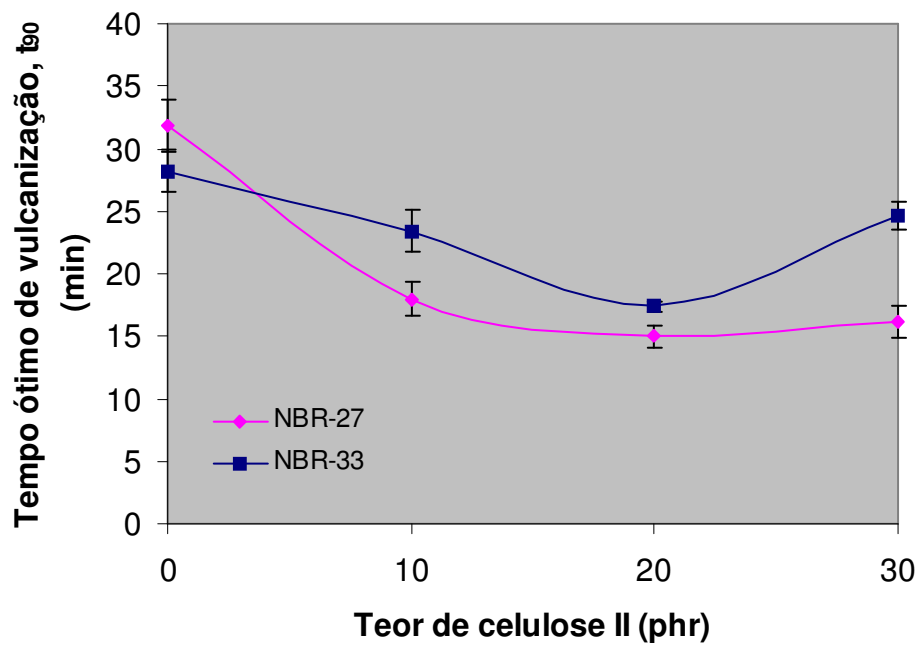


Figura 64 – Tempo ótimo de vulcanização das composições NBR-Cel II

Outra maneira de manipulação dos dados reométricos e a sua aplicação para o cálculo da cinética de vulcanização é através da seguinte equação:

$$dx/dt = k(a-x)^n \quad (16)$$

onde,  $k$  é a taxa constante de reação,  $a$  é a concentração inicial de reagente,  $x$  é o reagente consumido no tempo  $t$ , e  $n$  é a ordem da reação. A Equação 13 foi analisada por considerar a equação para a cinética de vulcanização como sendo a de uma reação química de primeira ordem [120-122], que pode também ser expressa pela Equação 14.

$$\ln(a-x) = -kt + \ln a \quad (17)$$

A velocidade na formação de ligações cruzadas é frequentemente obtida pela medida do torque desenvolvido durante a vulcanização. Se a mudança em uma propriedade física, tal como módulo, é mais propriamente medida do que a mudança na concentração de reagentes, a substituição seguinte pode ser considerada.

$$(a-x) = M_H - M_t \quad (18)$$

onde  $M_H$  é o torque máximo e  $M_t$  é o torque obtido no tempo  $t$ .

Nas Figuras 65 e 66 estão plotados os dados segundo a Equação 14 para o cálculo da cinética da reação de cura das composições NBR-27/Cel II e NBR-33/Cel II. A velocidade de cura é obtida pela inclinação da reta e, conforme esperado pela observação dos resultados dos tempos de pré-cura e ótimo de vulcanização, a velocidade de cura aumenta com a adição da celulose para todas as composições, sendo maior para as composições contendo 20phr de celulose II, decrescendo a partir de 30 phr. O resultado indica um limite máximo de celulose II (20phr) que favorece uma melhor interação entre a matriz elastomérica e a celulose II.

A utilização da Equação 13 para a cinética de vulcanização é válida para o cálculo da velocidade de cura, considerando que os torques no tempo  $t$  ( $M_t$ ) foi retirado da inclinação mais íngreme da curva reométrica.

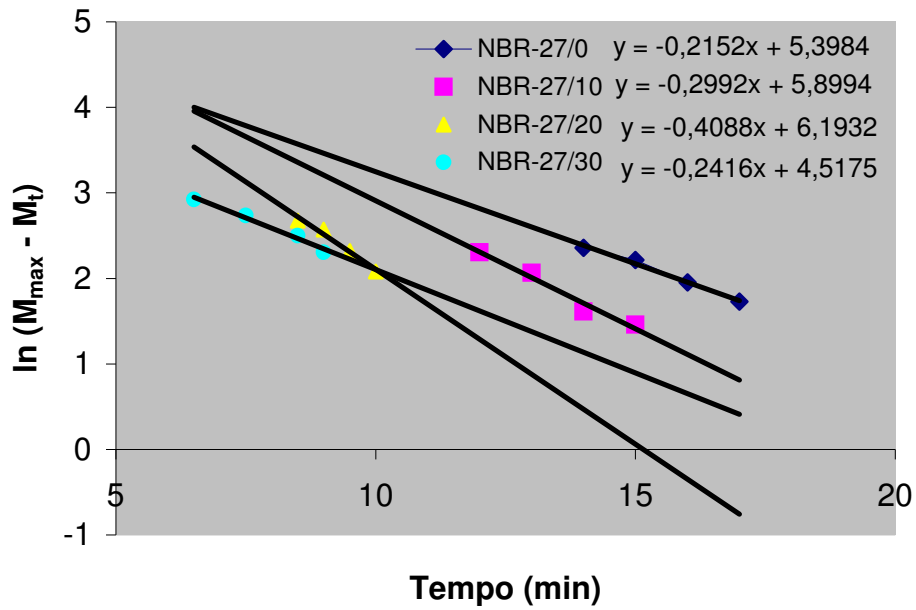


Figura 65 – Curvas cinéticas para reação de cura das composições NBR-27

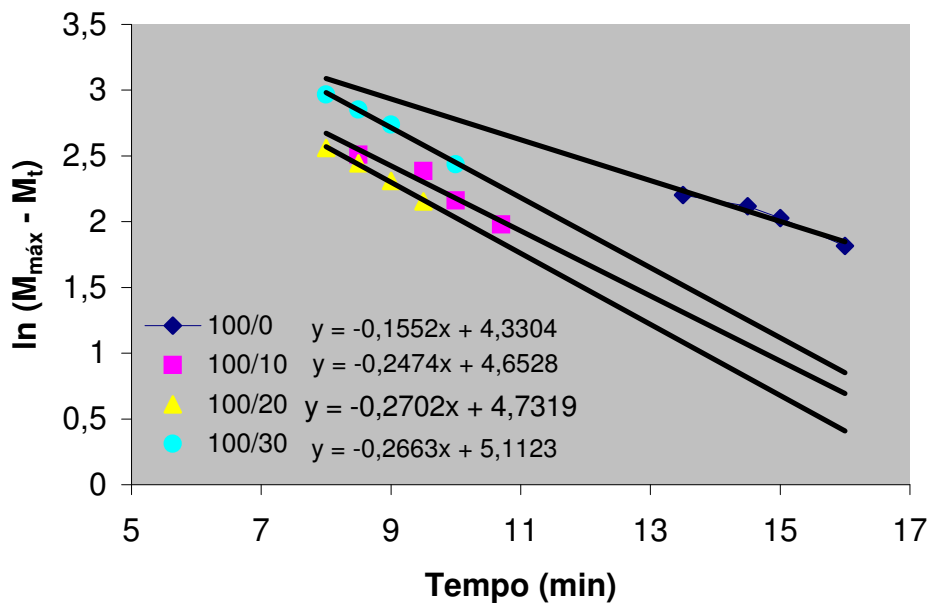


Figura 66 - Curvas cinéticas para reação de cura das composições NBR-33

Uma outra alternativa de utilização dos parâmetros da análise reométrica é baseada nas investigações de Wolff [123-124], em que através de uma expressão matemática é possível caracterizar as estruturas de carga presentes em vulcanizados de borracha.

Quando uma carga é incorporada em uma composição, a variação de torque,  $\Delta M^c = M^c_{\text{máx}} - M^c_{\text{mín}}$ , observada no curômetro durante a vulcanização, aumenta. A razão entre  $\Delta M^c$  e  $\Delta M^g$ , a variação de torque da composição com carga ( $\Delta M^c$ ) e sem carga ( $\Delta M^g$ ), é diretamente proporcional ao teor de carga. Assim, através de um gráfico onde o torque relativo varia em função do teor de carga, uma linha reta é obtida e a inclinação é definida por Wolff como  $\alpha_F$ . O aumento relativo no torque devido a adição de X phr de carga é expresso pela seguinte equação:

$$\frac{[\Delta M^c]}{[\Delta M^g]} - 1 = \alpha_F \cdot \frac{m_c}{m_p} \quad (19)$$

onde  $m_p$  é a massa do polímero na composição;  $m_c$  é a massa da carga presente; e  $\alpha_F$  é uma constante específica da carga, a qual é independente do sistema de cura e intimamente relacionada com a morfologia da carga. O parâmetro  $\alpha_F$  representa a estrutura final da carga, ou seja, como ela se encontra no vulcanizado após todas as possíveis “quebras” de estrutura terem ocorrido durante o processamento e a vulcanização [123-128].

A aplicação da Equação de Wolff permite definir uma constante específica para a carga, relacionada com a sua estrutura, além de prever se a densidade de ligações cruzadas é afetada ou não pela presença de carga, através da linearidade do modelo [123-128].

Se uma relação linear é admitida para cada composição em particular, então isto implica em considerar que  $\alpha_F$  independe do teor de carga e que as estruturas presentes na matriz de borracha permanecem constantes em toda faixa investigada, e se uma relação não linear é obtida, a carga deve afetar a vulcanização. As composições, tanto com NBR-27 quanto com NBR-33 exibem desvios consideráveis

de linearidade. Isso indica a influência direta da celulose II sobre o processo de vulcanização como discutido anteriormente.

Na Figura 67, a equação de Wolff é aplicada para as composições das duas borrachas nitrílicas com diferentes conteúdos de celulose, para estimar o fator  $\alpha_F$ . As composições estudadas neste trabalho exibem dois valores de  $\alpha_F$ , o mais baixo para as composições com NBR-27, como uma indicação que neste elastômero, a celulose parece ser menos empacotada do que na matriz NBR-33 (com maior teor de acrilonitrila). Como os resultados de  $\alpha_F$  são muito próximos (Tabela 5), nós podemos concluir que as dispersões do material celulósico na matriz são bem similares, sendo que a matriz elastomérica NBR-33 tenha uma certa tendência a aglomerar mais que a NBR-27. Pode-se prever através da não linearidade da relação de Wolff que a celulose promove uma interação com a matriz elastomérica de forma a ter uma boa distribuição e dispersão na matriz polimérica.

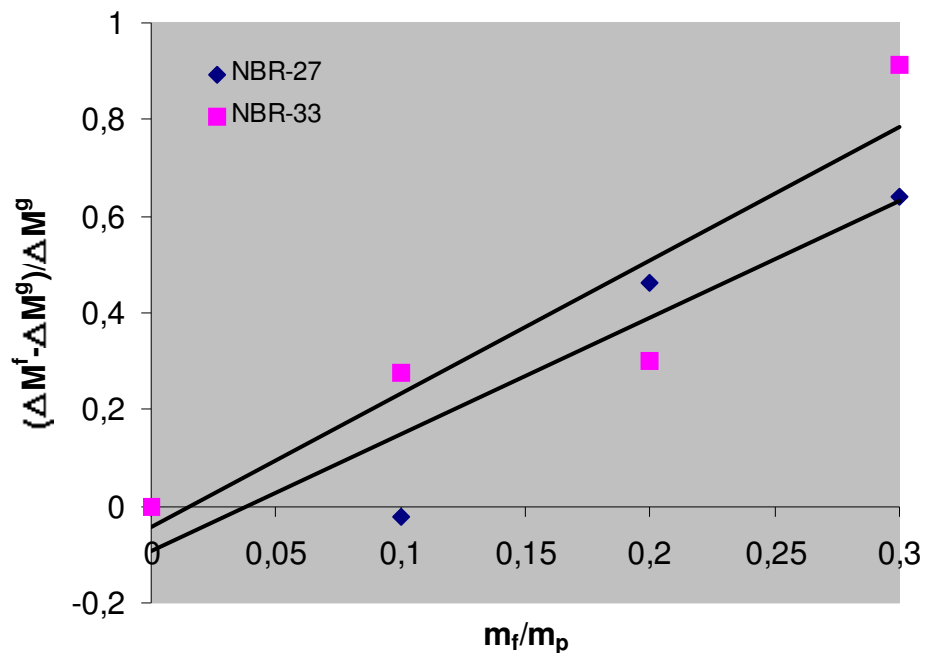


Figura 67 – Relação de Wolff em função da fração em peso de celulose II

Tabela 5: Variação do fator  $\alpha_F$  com o tipo de matriz nitrílica

<b>NBR/Cel II</b>	<b><math>\alpha_F</math></b>	<b>Coefficiente de correlação</b>
<b>NBR-27/Cel II</b>	<b>2,41</b>	<b>0,8704</b>
<b>NBR-33/Cel II</b>	<b>2,77</b>	<b>0,8563</b>

### 5.5 – Processabilidade das composições NBR-Cel II

No desenvolvimento de compósitos poliméricos uma das características tecnológicas é a processabilidade, que sofre influência do tipo, quantidade e morfologia de cada componente. Estes componentes (ou aditivos), tais como: cargas, plastificantes, óleos, e outros reagentes químicos específicos, são adicionados não somente para modificar as propriedades mecânicas, mas também para facilitar o processamento e/ou reduzir o custo das composições [106-108].

O conhecimento dos parâmetros de processamento de formulações elastoméricas (antes da vulcanização) é de grande interesse tecnológico nas operações de manufatura de um determinado artefato, principalmente quanto à mistura, extrusão, injeção, calandragem e moldagem. Como algumas das operações citadas envolvem altas taxas de cisalhamento, os reômetros de torque podem fornecer informações efetivas sobre os compostos elastoméricos durante o processamento [107-109].

O processamento das composições desenvolvidas foi realizado no Reômetro de Torque Haake que fornece curvas de torque *versus* tempo, tendo como constantes a temperatura e a velocidade dos rotores. Nas Figuras 68 e 69 estão ilustrados os resultados obtidos das composições realizadas. O torque máximo é registrado logo no início, mas com o cisalhamento contínuo e a estabilização da temperatura do teste, o torque cai e atinge um valor de torque estacionário, que indica a homogeneidade da composição que é mantida constante, sendo considerado nesta Tese 9 min de teste.

Pode-se observar a influência da celulose II no processamento das composições com NBR-27 e NBR-33, que já no início apresenta um torque máximo superior para as composições contendo celulose II, em relação a goma pura. Após a adição de todos os aditivos nas misturas NBR/Cel II, as curvas se mantêm similares e apresentam a mesma tendência de decréscimo gradual do torque, o que diferencia um pouco da composição tipo goma pura.

Os resultados obtidos pelo processamento das misturas estão apresentados em tabela (Anexo 2) e nas Figuras 70 a 72.

Através das equações desenvolvidas, foi possível estudar o processamento das composições, quanto a influência da celulose II. Os torques estacionários das composições de NBR-27 são superiores aos das composições NBR-33, o que corrobora os resultados dos testes reológicos por RPA relativos ao torque elástico com variação de deformação. Pode observar através das Figuras 70 e 71, uma redução no torque estacionário e no torque totalizado entre 10 e 20phr de celulose II. Conseqüentemente, os valores da energia mecânica específica apresentam a mesma tendência, e para as composições contendo celulose II, esta energia apresenta uma certa redução em torno de 20 phr. Este fato sugere que as composições contendo celulose II em torno de 20 phr apresentam uma maior facilidade de processamento.

A utilização da Equação 13 para o estudo da cinética de vulcanização é válida para o cálculo da velocidade de cura, considerando que os torques em um determinado tempo  $t$  foram retirados das inclinações mais íngremes das curvas reométricas.

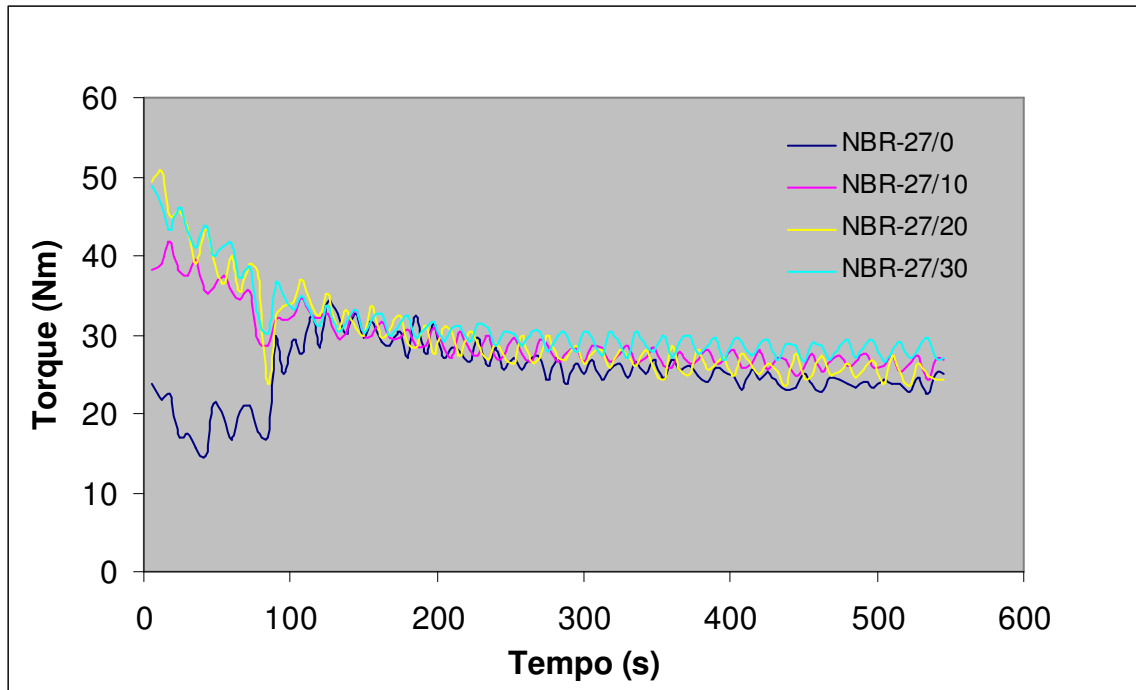


Figura 68 - Torque *versus* tempo das composições NBR-27/Cel II

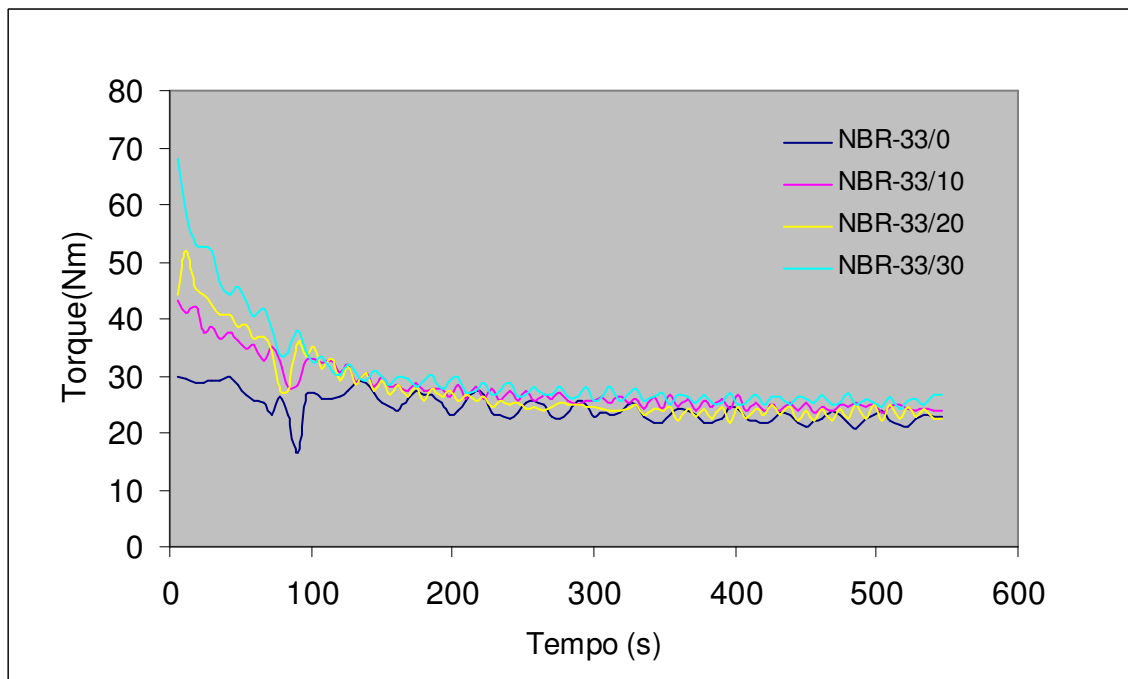


Figura 69 – Torque *versus* tempo das composições NBR-33/Cel II



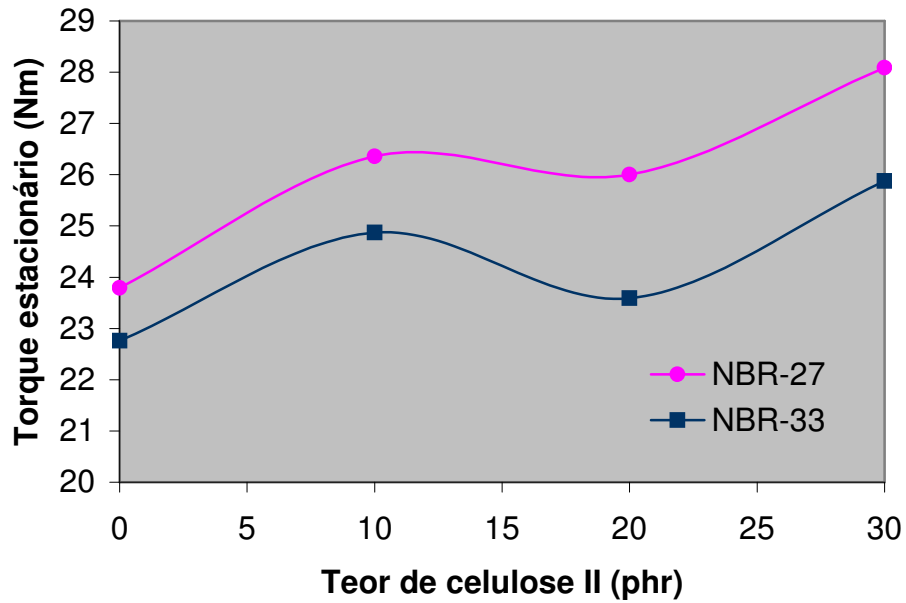


Figura 70 – Torque estacionário *versus* teor de celulose II de todas as composições

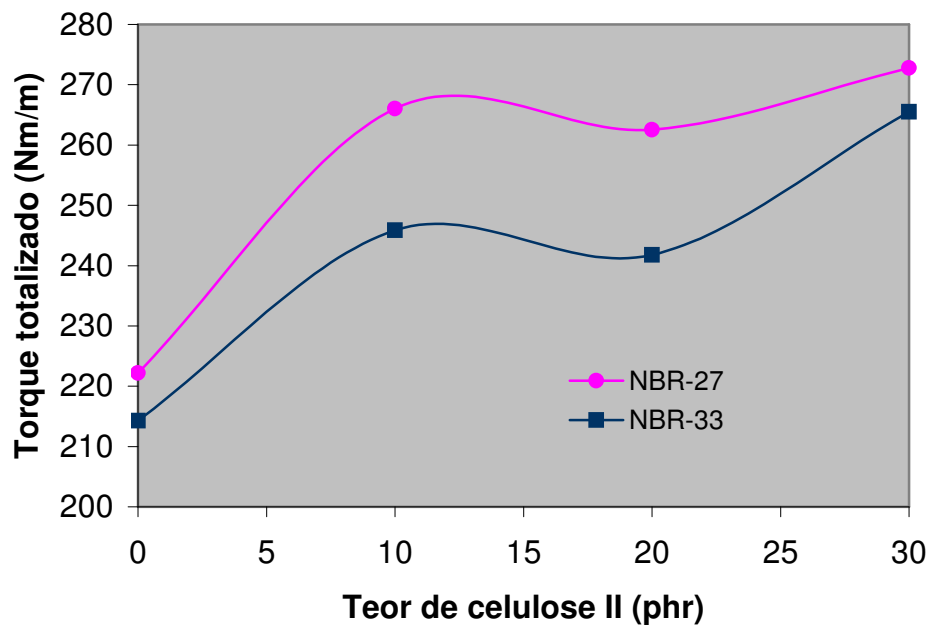


Figura 71 – Torque totalizado *versus* teor de celulose II de todas as composições

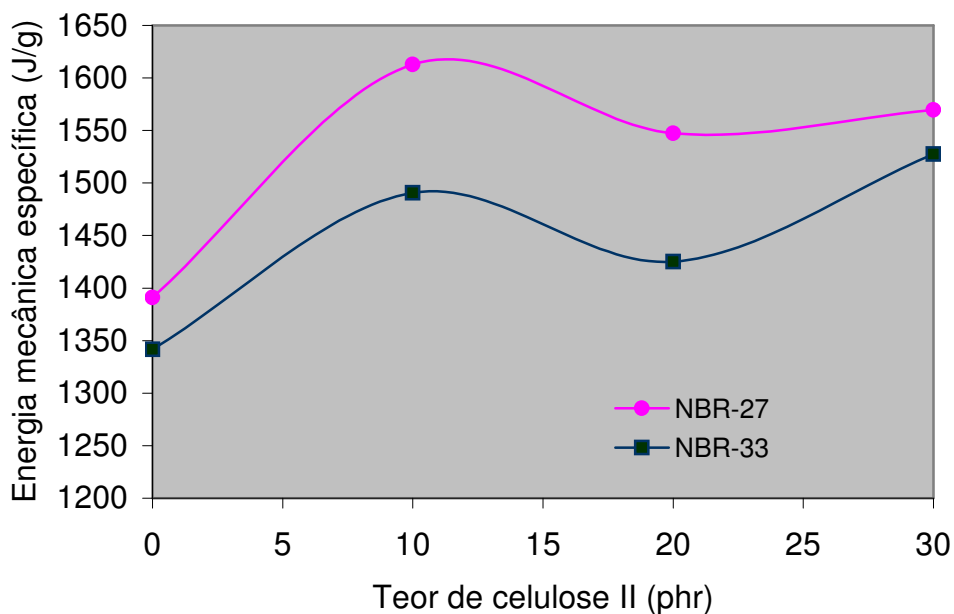


Figura 72 – Energia mecânica específica *versus* teor de celulose II de todas as composições

#### 5.6 – Determinação da densidade de ligações cruzadas

Todos os elastômeros absorvem líquidos com um maior ou menor grau e esta absorção provoca um aumento no volume da borracha ou “inchamento”. Os elastômeros crus são completamente solúveis em determinados líquidos, diferentemente das borrachas vulcanizadas que são insolúveis. As ligações cruzadas químicas são ligações fortes entre as cadeias dos elastômeros, que evitam que as moléculas do elastômero sejam completamente dispersas no líquido e, desta forma, as ligações cruzadas também restringem a deformação do elastômero [129-130].

O inchamento de borrachas através de líquidos é um processo de difusão, onde no início, a superfície elastomérica contém uma alta concentração de líquido, enquanto que no interior de sua massa a concentração de líquido é zero. Posteriormente, as moléculas do líquido vão se difundindo para o interior da massa elastomérica. Como o processo de difusão prossegue, as dimensões do elastômero vulcanizado aumenta até a concentração do líquido se tornar uniforme por todo o

vulcanizado e assim, o inchamento no equilíbrio é atingido. A quantidade de um determinado líquido que difundirá no elastômero até alcançar o equilíbrio vai depender do número de ligações cruzadas por unidade de volume, onde comprimentos mais curtos de cadeias entre ligações cruzadas fornecem um grau de inchamento mais baixo. O grau de inchamento pode ser expresso pelo aumento percentual no volume ou pela fração de volume da borracha no inchado [129,131].

O grau de inchamento depende da compatibilidade da borracha com o solvente numa escala molecular. Isto também dependerá do teor e tipo de componente presente na matriz elastomérica. Ocorre uma redução muito pronunciada no inchamento da matriz elastomérica com determinados componentes, como cargas por exemplo, quando a adição desses é crescente [129].

Um dos métodos para a determinação da densidade de ligações cruzadas, proposto por Flory [114], se baseia na técnica do inchamento no equilíbrio de materiais compósitos elastoméricos, após ação de solventes, por períodos suficientemente longos para se atingir o equilíbrio [114-116]. Os solventes são escolhidos com base na solubilidade da borracha antes da vulcanização, que depende dos níveis de energia livre, no estado sólido e em solução. O número de cadeias que participam efetivamente do retículo,  $\nu$ , é avaliado em termos de volume de inchamento em mol/cm<sup>3</sup> através da equação de Flory-Rehner [114]

$$\nu = - \frac{\ln(1-V_r) + V_r + \mu V_r^2}{V_o(V_r^{1/3} - V_r/2)} \quad (20)$$

Onde:  $V_r$  – é a fração em volume da borracha na rede inchada, dada pela razão volume inicial/volume do inchado;  $\mu$  é o parâmetro de interação entre a borracha e o solvente;  $V_o$  é o volume molar do solvente (cm<sup>3</sup>/g.mol).

O termo  $V_r$  depende do poder de inchamento do solvente, isto é, quanto mais alto o poder de inchamento, tanto mais baixo será  $V_r$ . Depende também da densidade de ligações cruzadas. Densidade de ligações cruzadas mais altas

significa maior concentração de reticulação, resultando em menor inchamento, isto é, mais alto valor de  $V_r$  para o mesmo solvente [116,128].

Nesta Tese o solvente escolhido foi a acetona com volume molar,  $V_o = 73,4$   $\text{cm}^3/\text{g.mol}$  e o parâmetro de interação NBR-acetona,  $\chi_{\text{NBR-acetona}} = 0,345$  (é o mesmo para os dois tipos de elastômeros nitrílicos, cujos parâmetros de solubilidade para NBR-33 e NBR-27 são similares [116,132-135],  $\delta = 9,36$   $(\text{cal}/\text{cm})^2$ )

Com base na técnica do inchamento no equilíbrio dos nanocompósitos desenvolvidos, pode-se verificar, de maneira geral, que os valores de  $V_r$  são sempre crescentes, conforme Tabela 6, com o aumento da celulose II, tomando como valores iniciais os relativos às borrachas sem carga. Estes valores são superiores para as composições contendo NBR-27. Pela teoria do inchamento no equilíbrio, se nenhuma interação houvesse, os dados deveriam permanecer constantes com o aumento de celulose II. Os resultados indicam que ocorre interação entre a borracha nitrílica e a celulose II, sendo mais intensa com as composições contendo como matriz a NBR-27.

Tabela 6 – Densidade de ligações cruzadas das composições NBR/Cel II

NBR/Cel II	$V_r$	$v(\text{mol}/\text{cm}^3)$ ( $\times 10^{-4}$ )
NBR-27/0	0,305±0,002	702
NBR-27/10	0,335±0,005	885
NBR-27/20	0,402±0,004	1431
NBR-27/30	0,412±0,005	1531
NBR-33/0	0,263±0,001	490
NBR-33/10	0,278±0,001	560
NBR-33/20	0,293±0,0002	634
NBR-33/30	0,349±0,0005	983

O aumento dos valores de  $V_r$  com a crescente incorporação de celulose II significa menor grau de inchamento devido a presença do componente celulósico, e sugere densidades crescentes de ligação cruzada, o que é confirmado pela ilustração das Figuras 73 e 74. Como pode ser visto, a presença de celulose II induz um aumento significativo na densidade de ligação cruzada das composições, principalmente para composições com teor a partir de 20 phr de celulose II. Além disso, os resultados de densidade de ligação cruzada estão de acordo com as diferenças entre torques máximo e mínimo obtidos do reômetro de disco oscilatório ( $\Delta M$ ), e sugerem uma boa interação borracha-celulose II

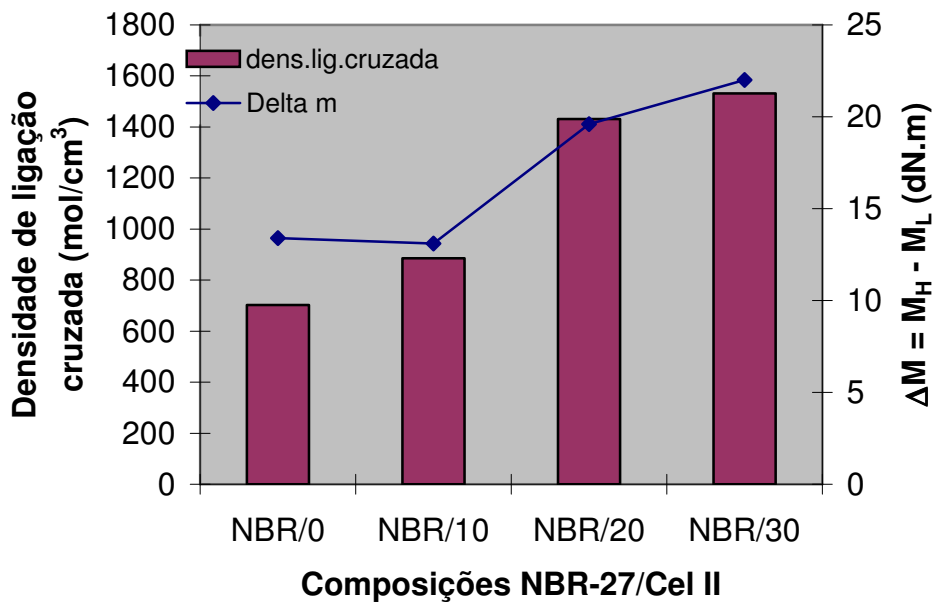


Figura 73 – Densidade de ligação cruzada das composições NBR-27/Cel II

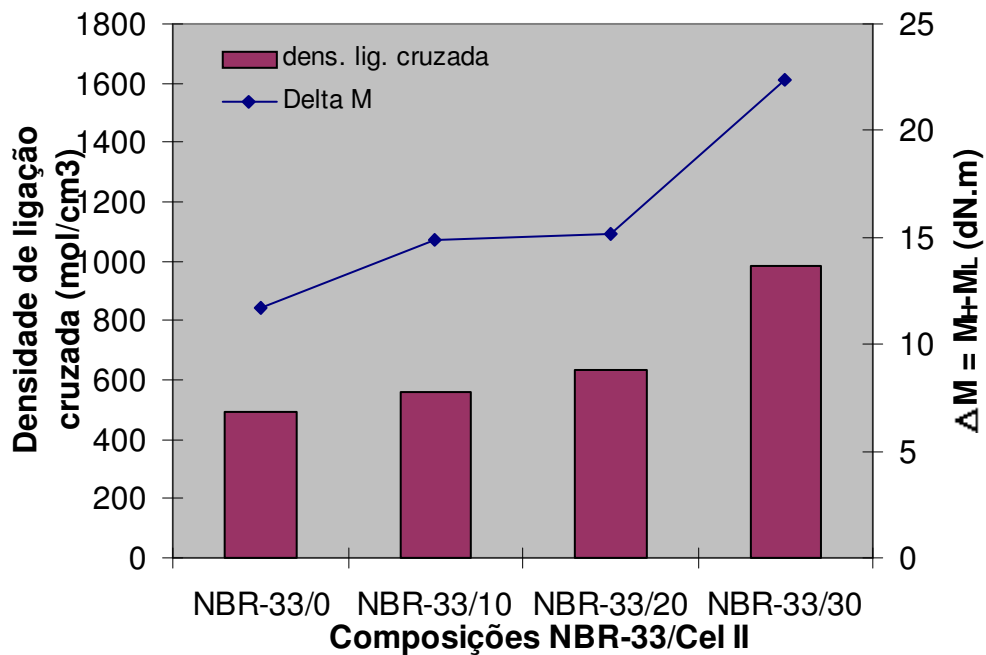


Figura 74 – Densidade de ligação cruzada das composições NBR-33/Cel II

Através da técnica de inchamento no equilíbrio de elastômeros vulcanizados é possível avaliar a interação polímero-carga, utilizando as equações de Kraus [136-137] e Cunnen-Russel [138]. Conforme observado por Kraus, em um vulcanizado contendo cargas aderentes, haverá sempre uma restrição ao inchamento na matriz, que dificultará o acesso do solvente às ligações cruzadas. Kraus [136] desenvolveu um modelo matemático que permite calcular este efeito em compósitos, principalmente com negro-de-fumo, considerando que a camada de polímero adsorvida pela superfície da carga pode somente inchar na direção radial, decrescendo o efeito em função da distância a que estão as moléculas do polímero da superfície da carga.

Essa condição é traduzida pela Equação:

$$V_{r0}/V_{rf} = 1 - m(\phi/(1-\phi)) \quad (18)$$

onde:  $V_{r0}$  é a fração em volume de borracha na rede inchada da composição vulcanizada sem carga;  $V_{rf}$  é a fração em volume da borracha na rede inchada da composição com carga;  $\phi$  é a fração de volume de carga (volume da carga/volume da mistura) e  $m$  é a inclinação da reta.

Desta forma,  $m$  descreve o quanto o inchamento está restrito em decorrência de um dado volume da fração da carga, quantificando a interação polímero-carga durante o processo de inchamento. Se  $m=0$ , não haverá efeito da quantidade de carga no grau de inchamento dos vulcanizados. Isto também acontece aparentemente em solventes de baixo poder de inchamento, isto é, alto  $V_{r_0}$ . Um vulcanizado contendo cargas idealmente não aderentes tem exatamente o mesmo aumento de volume, como se a carga fosse uma borracha sólida.

A Figura 75 ilustra bem as curvas para as diferentes composições NBR/Cel II com NBR-27 e NBR-33, onde se percebe que as composições obedecem a Equação 18. Os valores numéricos se encontram na Tabela 7, onde os valores de  $m$  para as diferentes composições são superiores para as composições com NBR-27/Cel II, indicando mais uma vez uma melhor interação da celulose II com a matriz elastomérica NBR-27. De qualquer maneira, a interação ocorre com a matriz nitrílica, independente do teor de acrilonitrila, pois a interação é detectada para todas as composições, nas faixas estudadas, quando a razão  $V_{r_0}/V_{r_f}$  é inferior a 1.

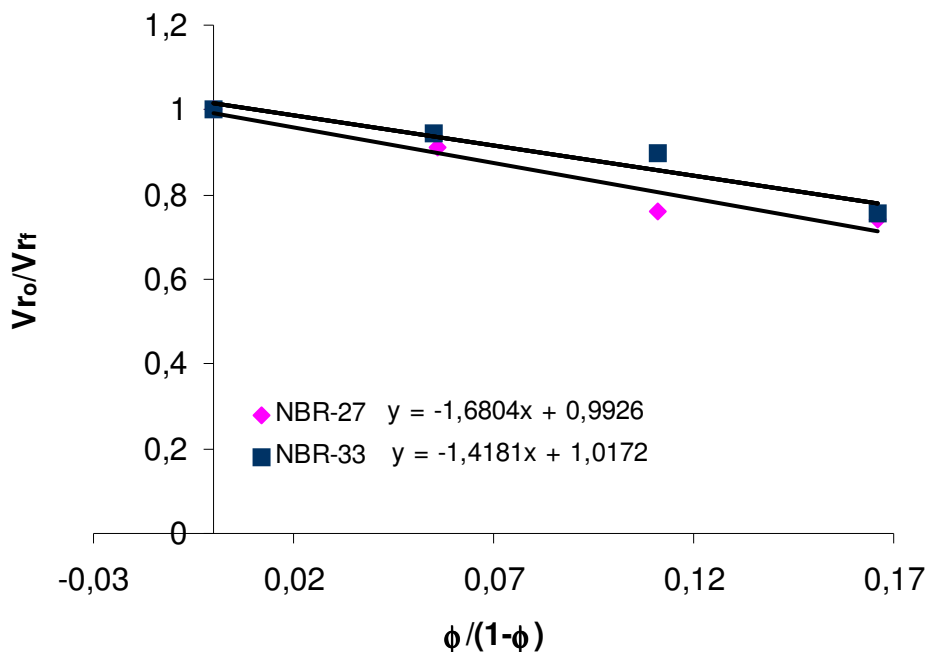


Figura 75 – Correlação entre as frações em volume de borracha inchada e celulose

Tabela 7 - Valores relativos ao inchamento no equilíbrio em composições NBR/Cel II segundo Equação de Kraus

NBR/Cel II	$V_{r_o}/V_{r_f}$	$\phi$	$\phi(1-\phi)$	m
NBR-27/Cel II				1,6804
NBR-27/0	1	-	-	
NBR-27/10	0,911	0,053	0,056	
NBR-27/20	0,759	0,998	0,111	
NBR-27/30	0,741	0,142	0,166	
NBR-33/cel II				1,4181
NBR-33/0	1	-	-	
NBR-33/10	0,946	0,054	0,055	
NBR-33/20	0,898	0,997	0,111	
NBR-33/30	0,754	0,142	0,166	

Outro tipo de análise gráfica, utilizando a razão  $V_{r_o}/V_{r_f}$ , se baseia na equação desenvolvida por Cunneen e Russel [138], em estudos de inchamento no equilíbrio com compósitos elastoméricos, tendo como carga negro-de-fumo:

$$V_{r_o}/V_{r_f} = ae^{-z} + b \quad (19)$$

Onde, z é a fração em peso da carga (peso da carga/peso da mistura); a e b são constantes características de cada sistema.

As retas obtidas descrevem as interações polímero-carga através dos valores de a e b; altos valores de a e baixos de b indicam forte interação no sistema estudado. A Figura 76 vem confirmar mais uma vez a interação dos dois casos de composição, sendo que a composição contendo NBR-27 possui valores superiores do coeficiente angular, apesar de que a interação ocorre nos dois casos. Os valores estão ilustrados na Tabela 8.



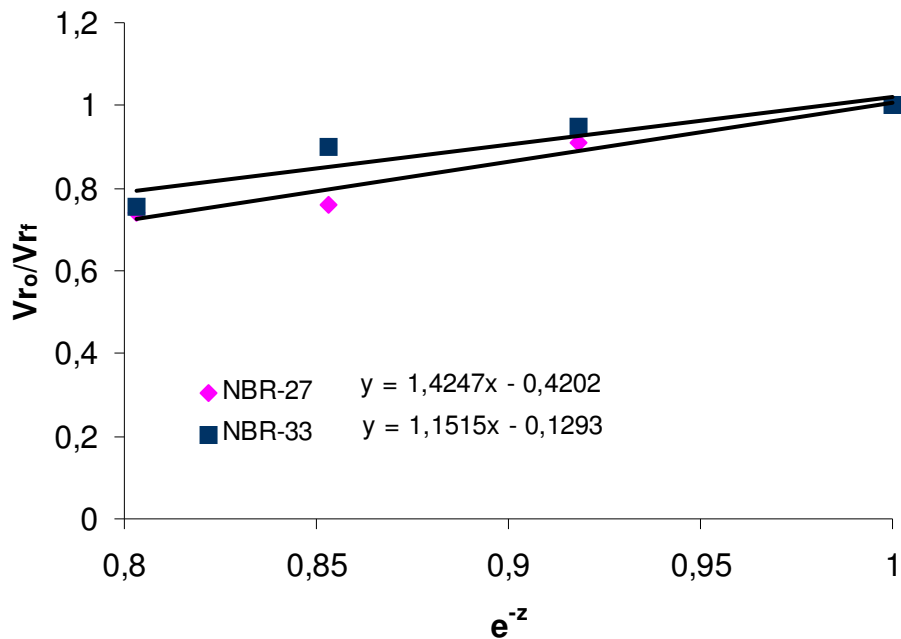


Figura 76 – Correlação entre fração em volume de borracha inchada e concentração em peso de celulose II

Tabela 8 - Valores relativos ao inchamento no equilíbrio em composições NBR/Cel II segundo a Equação de Cunneen e Russel

NBR/Cel II	$Vr_o/Vr_f$	$z$	$e^{-z}$	$a$	$b$
NBR-27/Cel II				1,4247	0,4202
NBR-27/0	1	0	1		
NBR-27/10	0,911	8,3	0,918		
NBR-27/20	0,759	15,3	0,853		
NBR-27/30	0,741	21,4	0,803		
NBR-33/cel II				1,1515	0,1293
NBR-33/0	1	-	1		
NBR-33/10	0,946	8,3	0,918		
NBR-33/20	0,898	15,3	0,853		
NBR-33/30	0,754	21,4	0,803		

### 5.7. Determinação das propriedades mecânicas das composições NBR/Cel II

O estudo das propriedades mecânicas dos nanocompósitos vulcanizados de NBR/Cel II foi realizado através dos seguintes ensaios: Resistência à tração, Resistência ao rasgamento, Dureza, Resiliência e Abrasão. Todo o detalhamento sobre os valores obtidos está apresentado nos Anexos . As análises gráficas das diferentes propriedades para as diferentes composições são feitas através das Figuras 77 a 84.

A borracha nitrílica é um copolímero que não sofre cristalização, portanto, quando vulcanizada sem carga reforçante, tem baixa resistência à tração quando comparada com a borracha natural, policloropreno e borracha butílica [139-140].

Nas Figuras 77 e 78 são ilustrados os comportamentos de Tensão *versus* Deformação das composições NBR-27 e NBR-33 com 0-30phr de celulose II, respectivamente. Pode-se observar, nos dois casos, que conforme o aumento do teor de celulose II até 20 phr, na matriz elastomérica NBR, são obtidos valores maiores de tensão na ruptura em relação a goma pura, sendo este valor reduzido com um teor de 30 phr. O alongamento na ruptura é reduzido de forma acentuada para teores de celulose II acima de 20 phr. É interessante notar que a celulose II reforça as composições vulcanizadas da borracha nitrílica sem alterar significativamente o alongamento na ruptura, em quantidade até 10 phr para as composições NBR-27 e até 20phr para as composições NBR-33. Isto pode ser relacionado ao aumento da densidade de ligações cruzadas, discutido no ítem 5.6 (Tabela 7), que é mais pronunciado para as composições NBR-27, com teor do componente celulósico entre 10 e 20 phr, do que para as composições NBR-33. Isto mostra que existe um certo valor de número de densidade de ligações cruzadas suficiente que promove um aumento na tração na ruptura sem ocorrer queda no alongamento [141]

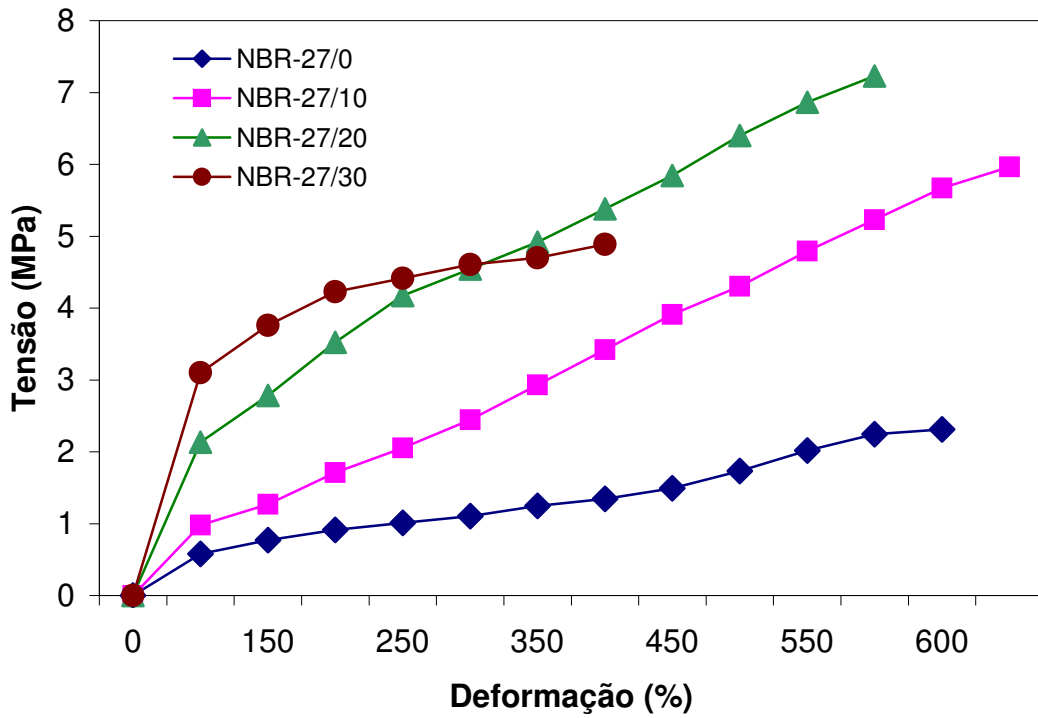


Figura 77– Curvas Tensão *versus* Deformação das composições NBR-27

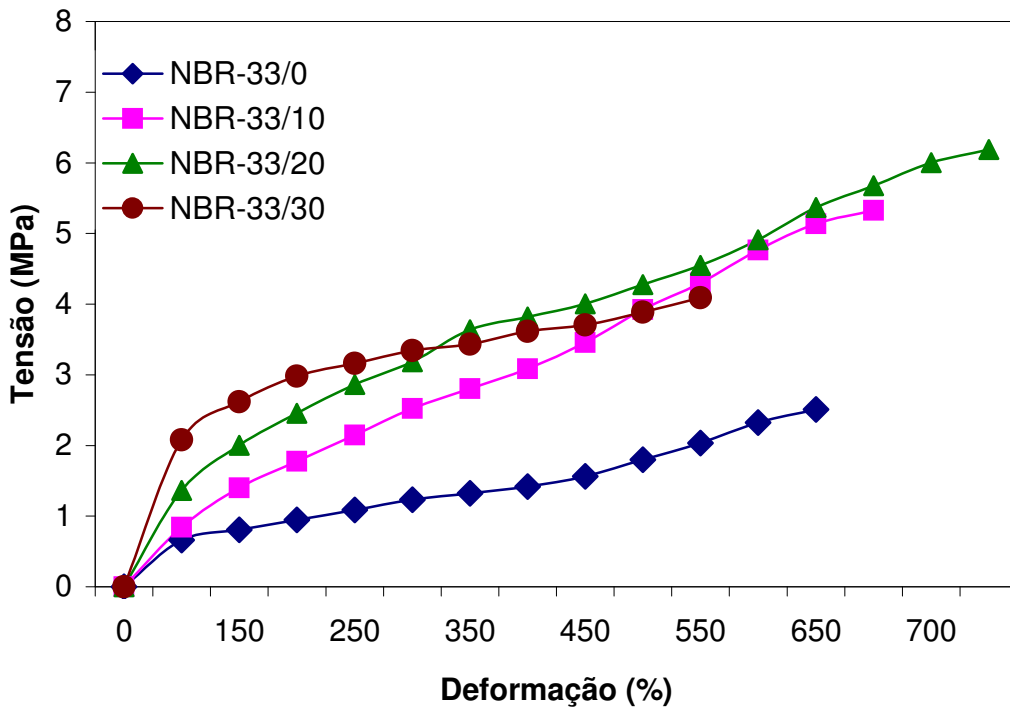


Figura 78 – Curvas Tensão *versus* Deformação das composições NBR-33

Os gráficos a seguir (Figuras 79 e 80) resumem os resultados mecânicos quanto a tensão na ruptura e resistência ao rasgamento em que se verifica a ocorrência de um teor ótimo de celulose para as duas propriedades estudadas, onde esse limite se encontra em torno de 20 phr, com exceção da resistência ao rasgamento para a composição NBR-33, que apresenta resultados crescentes até a quantidade máxima de celulose II. Este comportamento é atribuído, como discutido no parágrafo anterior, a um determinado aumento de densidade de ligações cruzadas, conforme estudado no item 5.6 (Tabela 7). Os resultados de tração na ruptura e resistência ao rasgamento foram superiores para as composições NBR-27, indicando uma melhor acomodação e/ ou distribuição do componente celulósico na borracha nitrílica com maior teor de butadieno.

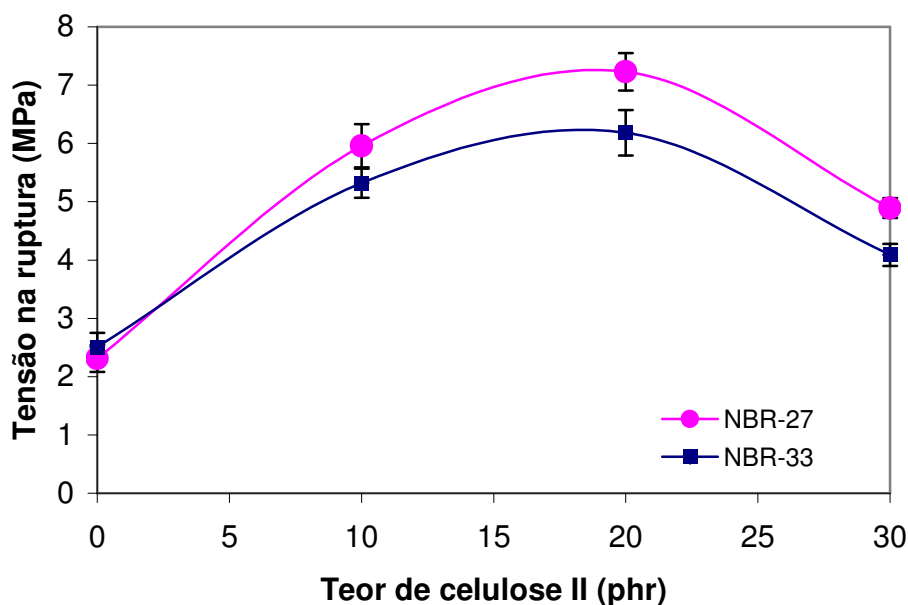


Figura 79 – Tensão na ruptura das composições NBR/Cel II

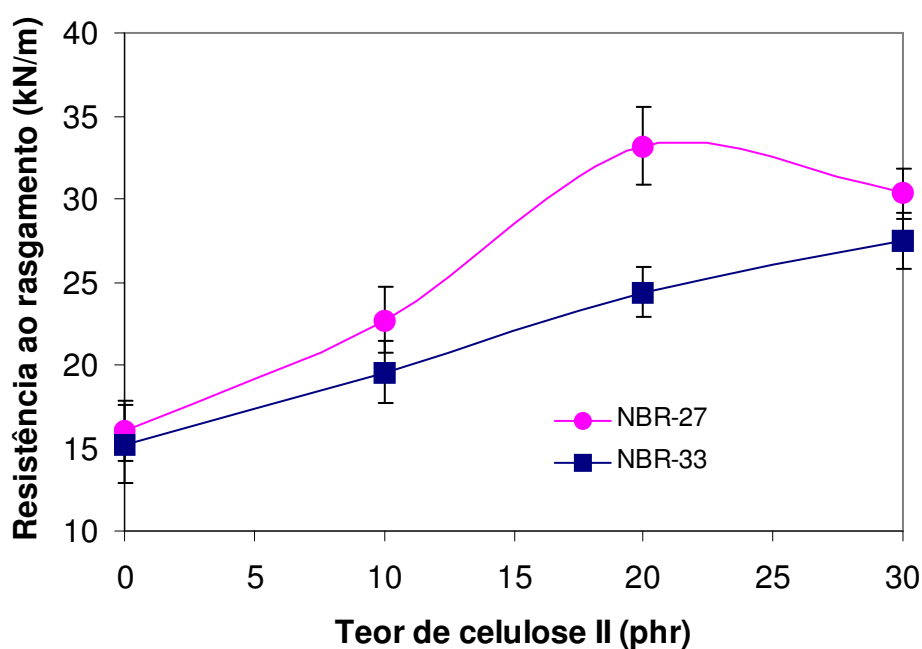


Figura 80 – Resistência ao rasgamento das composições NBR-Cel II

A resiliência é definida como a relação entre a energia devolvida na recuperação de uma dada deformação e a energia necessária para produzir esta deformação, sendo normalmente, expressa em % sobre a energia consumida [141].

Propriedades ligadas à elasticidade dos compósitos mostraram uma influência significativa da celulose II na matriz elastomérica NBR, onde foi observado que a resiliência decresce com a adição gradual de celulose II (Figura 81). Os resultados de resiliência para as composições NBR-27 apresentam-se levemente superiores aos resultados referentes as composições NBR-33, apesar de serem muito próximos e considerando o cálculo do desvio padrão para os resultados obtidos. Esse leve aumento pode estar relacionado com o maior teor de butadieno na matriz.

Nas Figuras 82 e 83 são mostrados valores de módulo a 100% e dureza em relação a adição dos diferentes teores de componente celulósico nos elastômeros NBR-27 e NBR-33. Tanto o módulo à 100% como a dureza são duas propriedades mecânicas relacionadas com a resistência à baixa deformação. Os valores obtidos referem-se a rigidez dos nanocompósitos, e no caso da incorporação de celulose II, tanto o módulo à 100% quanto a dureza têm valores crescentes com a adição

gradual da celulose. Comparando os resultados das diferentes composições, verifica-se valores mais elevados do módulo a 100% e dureza para as composições de NBR-27 contendo um teor a partir de 20 phr, o que corrobora os resultados de torque máximo discutido no ítem 5.4 (Figura 62), que também estão relacionados à quantidade de ligações cruzadas formadas.

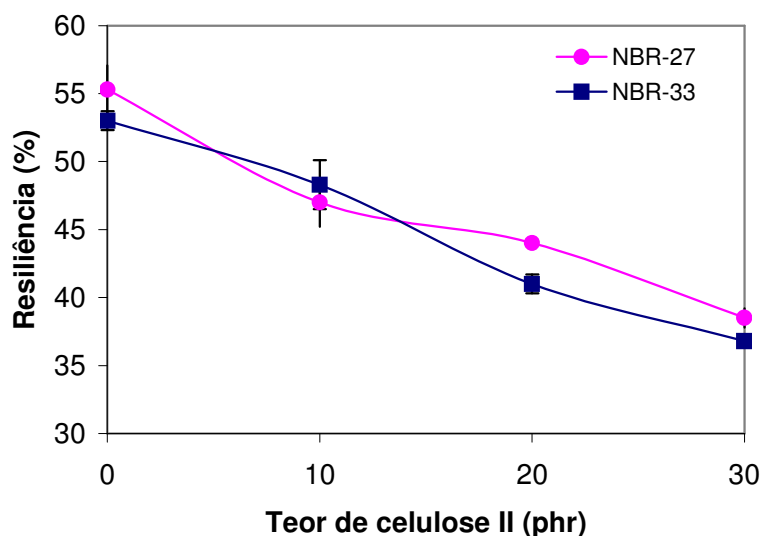


Figura 81 - Resiliência das composições NBR-Cel II

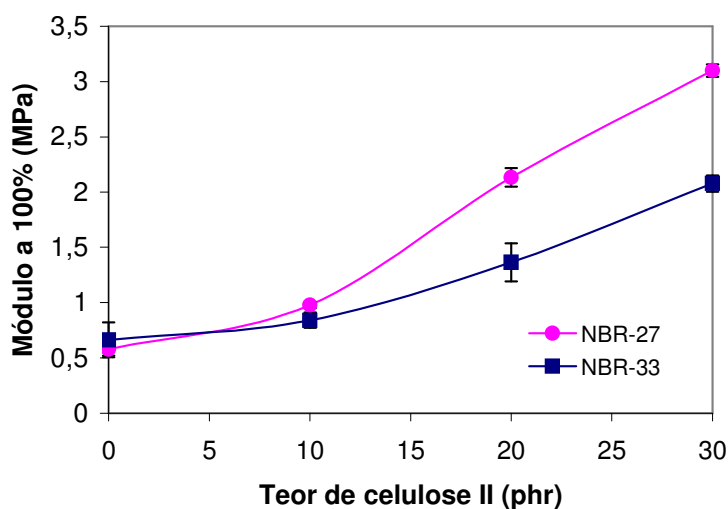


Figura 82 – Módulo a 100% das composições NBR-Cel II

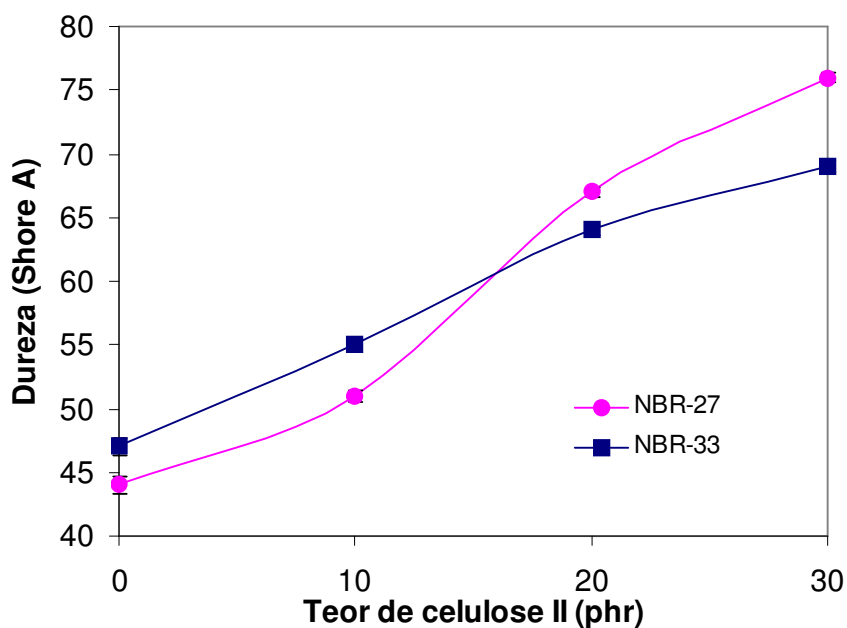


Figura 83 - Dureza das composições NBR-Cel II

A perda por abrasão é aumentada com a adição de teores crescentes de celulose II e não se observa uma diferença significativa entre as diferentes borracha contendo até 20 phr de celulose II. Esta diferença torna-se significativa para as composições contendo 30 phr da celulose regenerada, em que se observa uma maior perda por abrasão para as composições NBR-33/cel II (Figura 84).

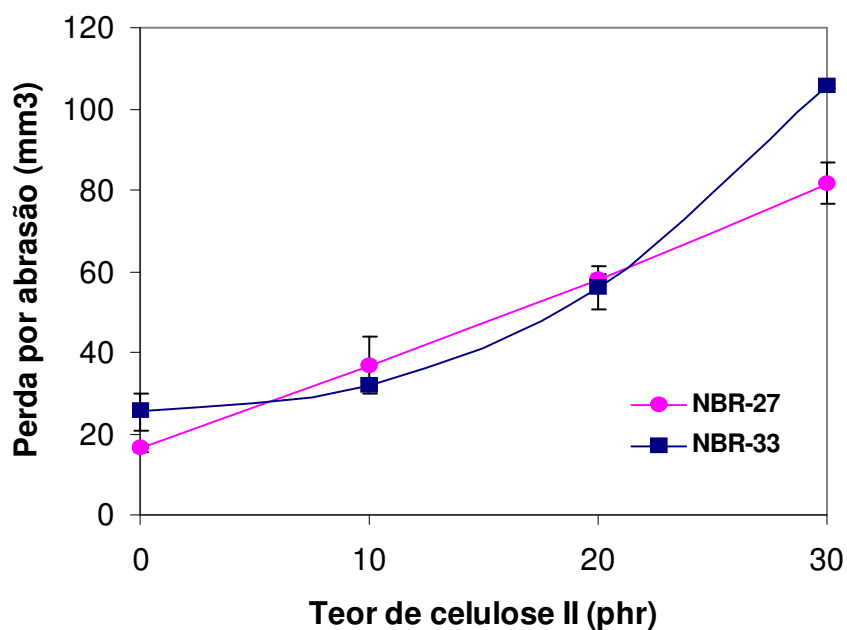


Figura 84 – Perda por abrasão das composições NBR-Cel II

### 5.8. Avaliação das propriedades físico-mecânicas após envelhecimento acelerado

Uma propriedade muito investigada nos polímeros é a sua resistência a oxidação. Esta propriedade é maior em macromoléculas saturadas, isto é, contendo apenas ligações simples entre átomos de carbono, como é o caso das borrachas nitrílicas hidrogenadas (HNBR's). Nos polímeros insaturados, isto é, aqueles que apresentam dupla ligação entre átomos de carbono, e como exemplo a NBR, a oxidação ocorre através destas insaturações, rompendo as cadeias, diminuindo seu tamanho e conseqüentemente, a resistência mecânica do material [142].

O método de ensaio de envelhecimento em presença de oxigênio, consiste em submeter as amostras cujas propriedades físico-mecânicas foram previamente determinadas ao efeito de uma pressão de oxigênio, sob temperatura também elevada, por períodos de tempo especificados, de modo a verificar as variações sofridas pelas propriedades de referência que são normalmente a tensão e deformação [142].

Sob a influência simultânea de calor e ar (termooxidação), a resistência de compósitos com NBR é reduzida drasticamente. A estrutura de NBR é atacada pelo oxigênio, inicialmente nos átomos de carbono metilênico na posição relativa à ligação dupla, formando radicais. Os radicais que iniciam a termooxidação são hidroperóxidos, que derivam da reação direta de oxigênio na dupla ligação. A cisão de cadeia pode resultar da quebra de hidroperóxidos da borracha ou talvez radicais, no caso da NBR. A ligação cruzada surge, principalmente, da união de radicais de borracha, ou de sua reação com ligações duplas [142-144].

É importante considerar que a cisão de cadeia leva ao decréscimo da viscosidade, enquanto a reticulação torna o material mais rígido; e a combinação de ambos os fenômenos resulta na formação de microfissuras. [145].

Com o objetivo de se estudar os diferentes nanocompósitos NBR/Celulose II quanto ao envelhecimento, procedeu-se ao condicionamento em ar durante 96 horas



à 100°C, cujos resultados obtidos das propriedades físico-mecânicas estão mostrados nas Figuras 85 a 94 e o detalhamento dos resultados em anexo.

Nas Figuras 85 e 86 são mostradas os gráficos de tensão na ruptura após envelhecimento. Foi observado que o envelhecimento causou uma redução nos resultados de tensão na ruptura para ambas as composições contendo entre 0 e 10 phr de celulose II. Esta redução mostra-se um pouco mais intensa para as composições NBR-27, devido a presença de um maior teor de butadieno e consequentemente de insaturações o que torna o ataque do oxigênio na dupla ligação mais suscetível nestas composições. Para as composições contendo teor de 20 phr de celulose II foi observado que para as composições NBR-33, ocorre ainda uma certa redução desta propriedade, e para a NBR-27, a tensão na ruptura se mantém, indicando que para esta propriedade o envelhecimento não ocorreu. Com relação as composições contendo 30 phr foi observado um leve aumento desta propriedade. Pode-se notar que a celulose II tem uma influência positiva nas matrizes elastomérica quando se utiliza um teor acima de 20 phr , ou seja, o teor limite que favorece um aumento na formação de ligações cruzadas, já discutido. Este aumento obtido após o envelhecimento não é suficientemente alto de forma a reduzir a tensão na ruptura.

As densidades de ligações cruzadas após envelhecimento para as duas composições desenvolvidas nesta Tese estão ilustradas nas Figuras 87 e 88. Pode ser visto um grande aumento desta propriedade para todas as composições estudadas. Este aumento pode ser explicado pelas reações de pós-cura e reticulação oxidativa [146]. Consequentemente este aumento na densidade de ligações cruzadas promove um maior enrijecimento das composições e, desta forma, produzindo uma redução brusca no Alongamento e aumento na Dureza, conforme esperado (Figuras 89 a 92).

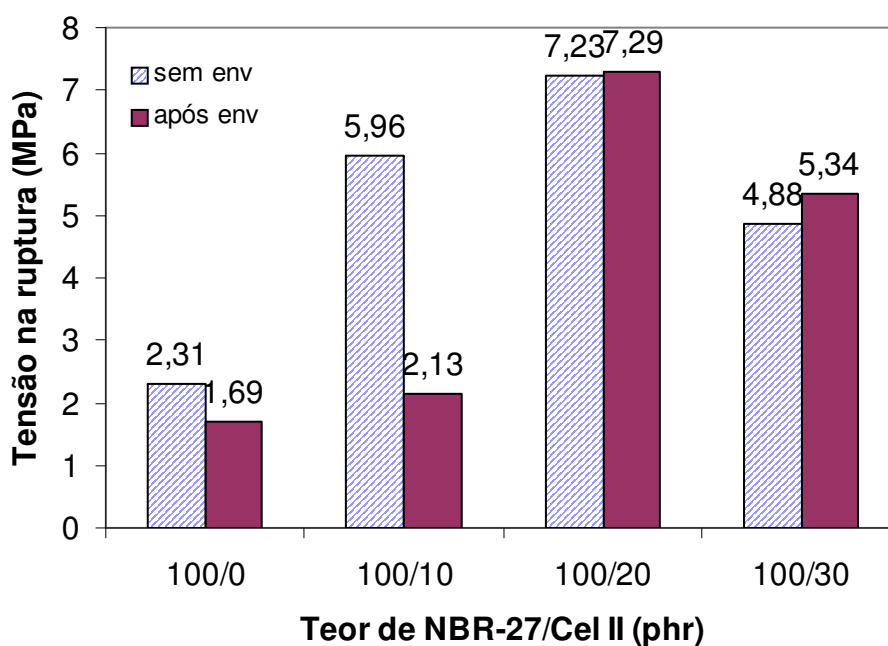


Figura 85– Tensão na ruptura antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-27/Cel II

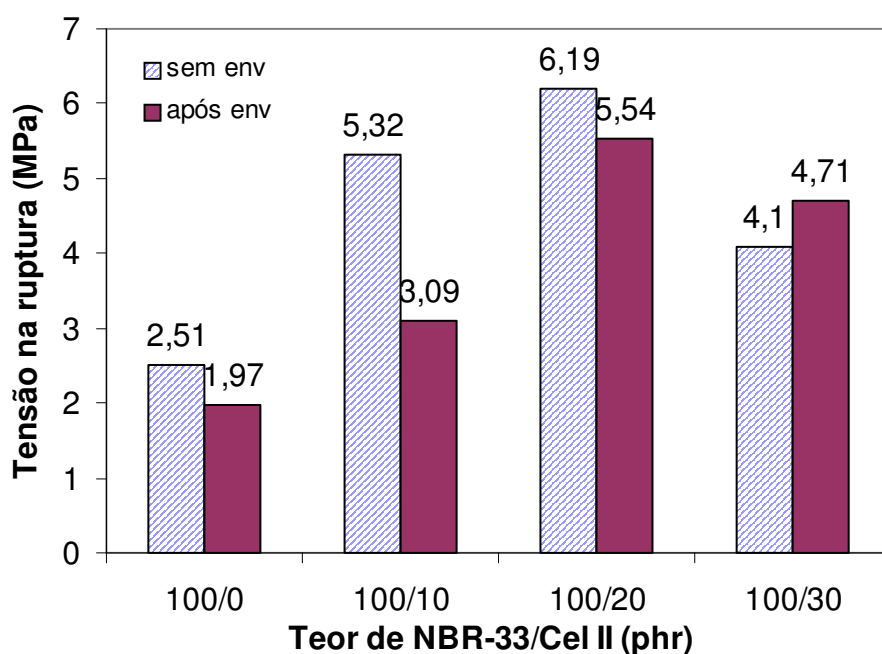


Figura 86– Tensão na ruptura antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-33/Cel II

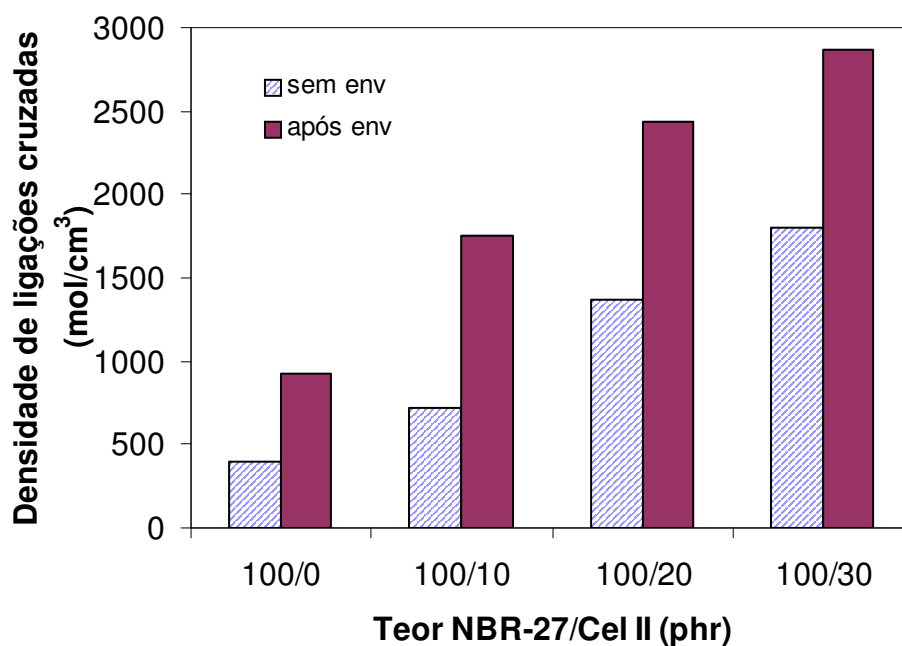


Figura 87– Densidade de ligações cruzadas antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-27/Cel II

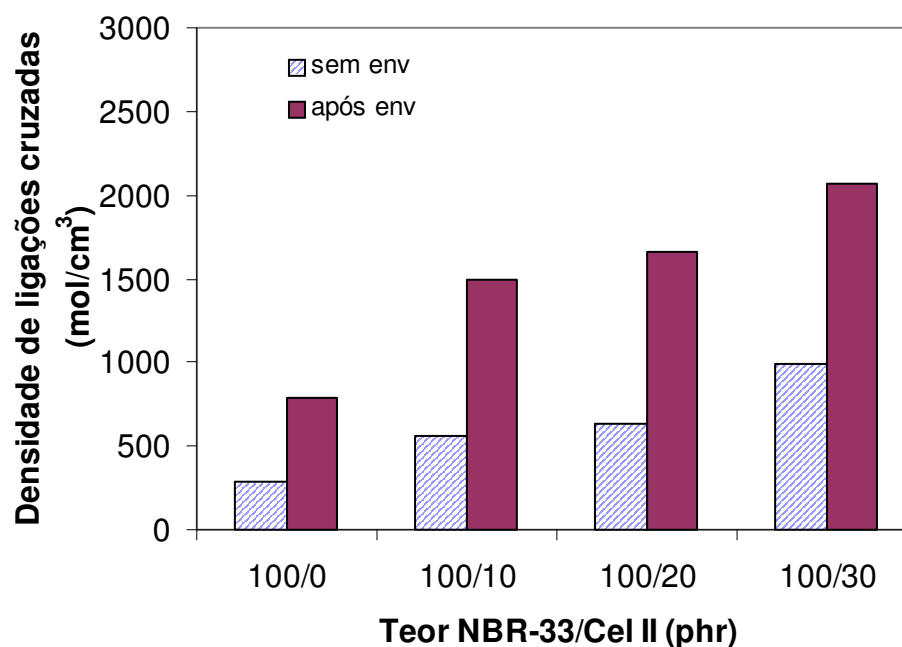


Figura 88– – Densidade de ligações cruzadas antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-33/Cel II

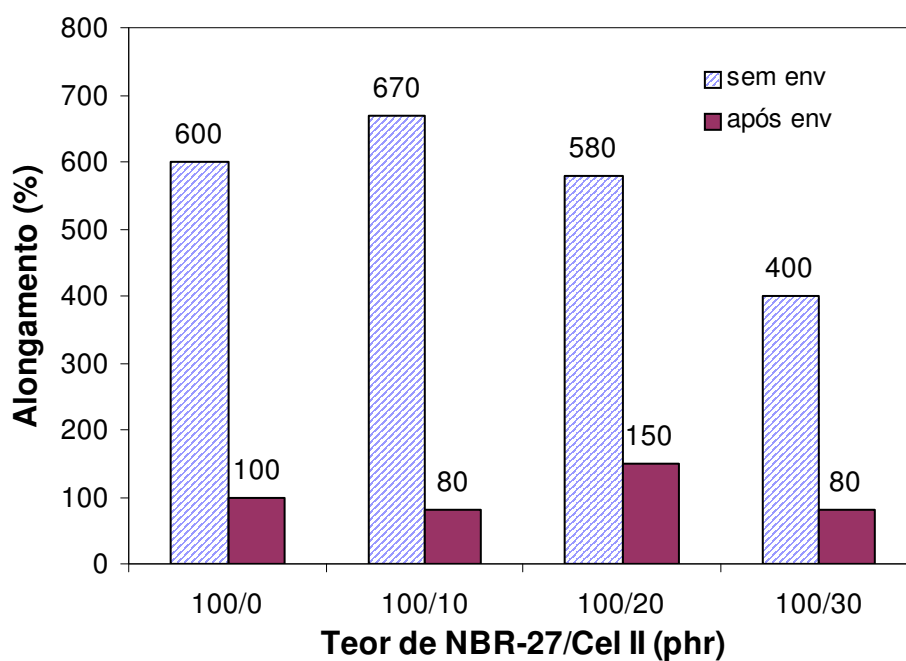


Figura 89- Alongamento antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-27/cel II

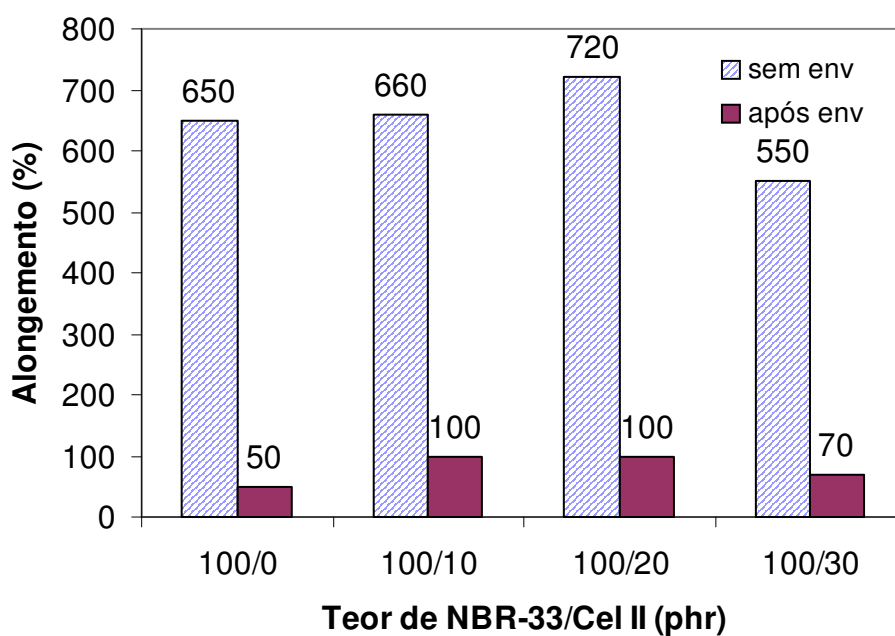


Figura 90– Alongamento antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-33/Cel II

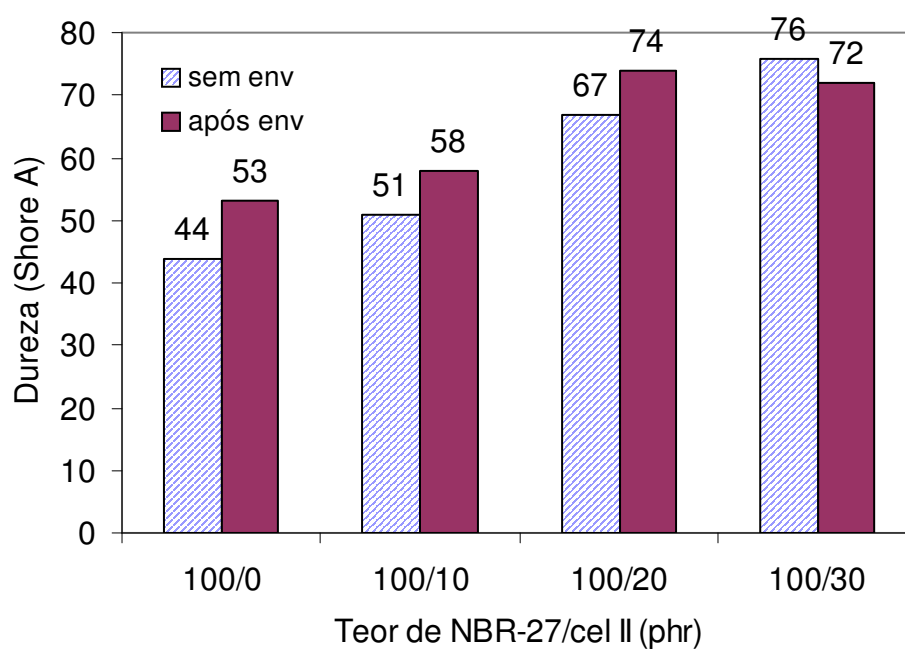


Figura 91– Dureza antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-27/Cel II

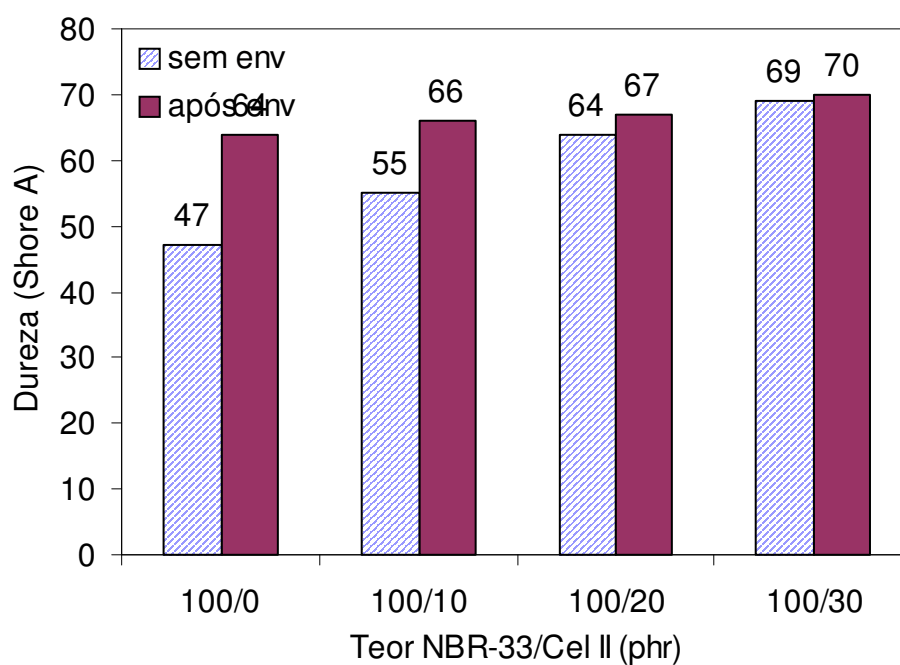


Figura 92– Dureza antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-33/Cel II

As Figura 93 e 94 mostram a perda por abrasão em função do teor de celulose II após o teste de envelhecimento para as composições NBR-27/cel II e NBR-33/cel II. Verificou-se que a perda por abrasão aumenta para ambas as composições. Entretanto estas perdas são relativamente menores, quando comparadas às da borracha sem celulose, ou seja, a adição da celulose II está favorecendo uma certa resistência ao envelhecimento dos compósitos desenvolvidos.

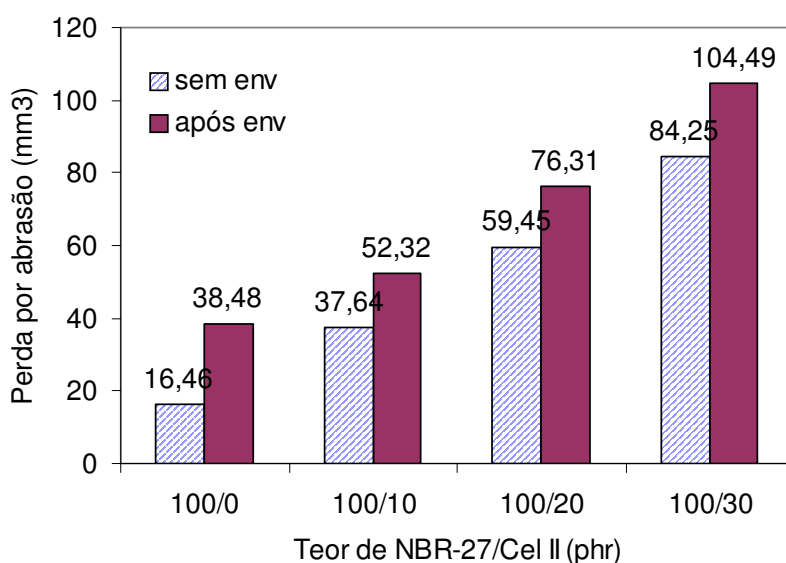


Figura 93 – Perda por abrasão antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-27/cel II

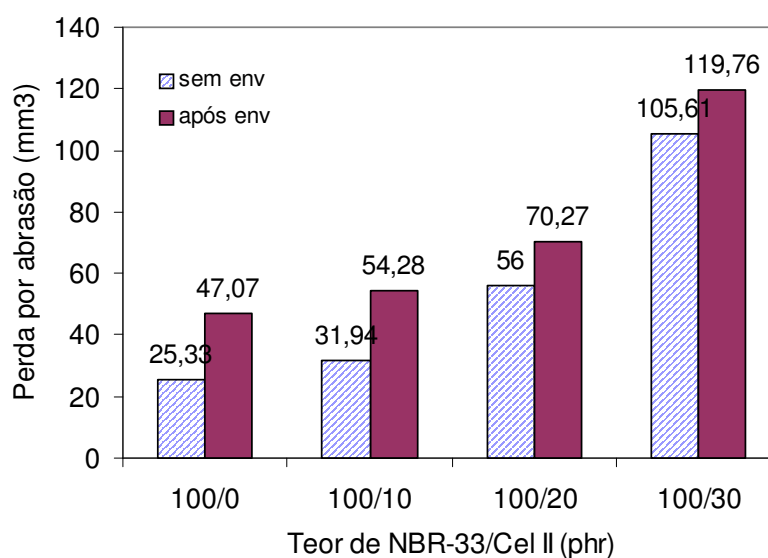


Figura 94 – Perda por abrasão antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-33/Cel II

As Figuras 95 e 96 ilustram a retenção de propriedades físico-mecânicas como tração na ruptura, alongamento, dureza e densidade de ligações cruzadas em que se observa uma maior retenção de propriedade, como tensão na ruptura, para as composições NBR-27 a partir das composições contendo 20 phr. Em relação a densidade de ligações cruzadas, este aumento é maior para as composições NBR-33 pela possibilidade de ocorrer, nesta matriz, uma maior quantidade de reações pós-cura, devido a uma menor quantidade de ligações cruzadas formadas.

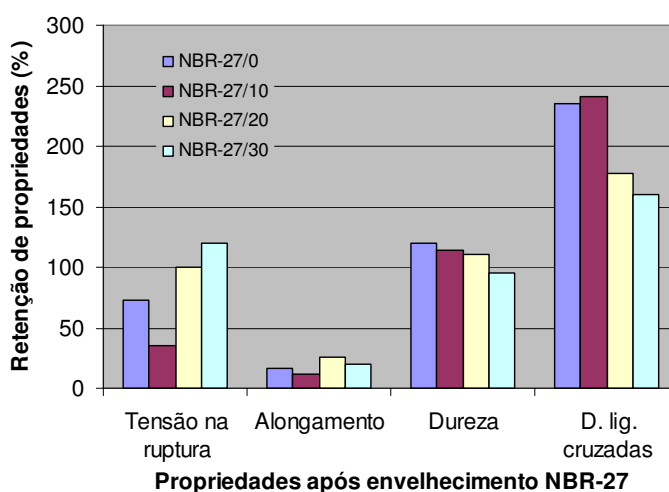


Figura 95 – Retenção de propriedades após envelhecimento das composições NBR-27/Cel II

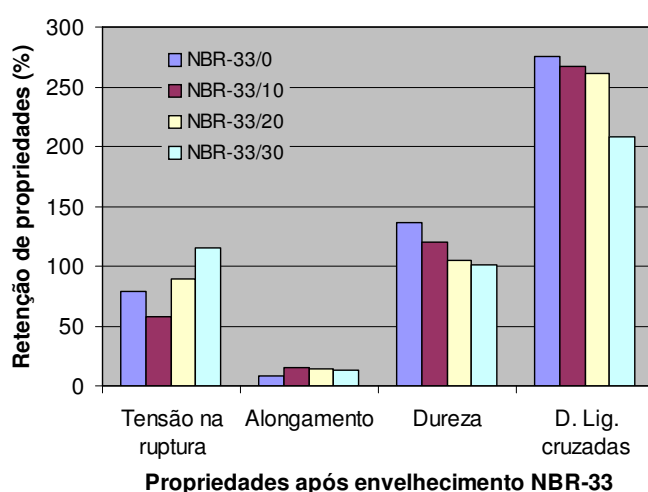


Figura 96 - Retenção de propriedades após envelhecimento das composições NBR-33/Cel II

### 5.9. Análise Termogravimétrica –TGA

Quando fibras celulósicas são aquecidas, uma série de modificações químicas e físicas ocorrem. As propriedades físicas afetadas incluem entalpia, peso, cor, resistência, cristalinidade e orientação, enquanto as reações químicas envolvidas podem ocorrer em etapas. Uma delas ocorre abaixo de 300°C e resulta na decomposição de unidades glicosil da celulose por evolução de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CO e formando eventualmente resíduos carbonizados. Outra reação ocorre entre 300 e 600°C e facilita a despolimerização da molécula por clivagem das unidades glicosil para formar, principalmente, 1,6-anidro-β-D-glucopiranosose. Esta reação é acompanhada pela decomposição do polímero original tão bem como de produtos açúcar anidro. Em temperaturas ainda mais altas ocorre uma fissão direta do substrato e de produtos intermediários, formando produtos gasosos de baixo peso molecular, incluindo óxidos de carbono, água, hidrocarbonetos e gás hidrogênio o que não pode ser muito bem detectado porque estas reações se sobrepõem [147].

A curva termogravimétrica da celulose II usada nesta Tese está ilustrada na Figura 97, onde é mostrada a degradação em duas etapas: numa primeira etapa ocorre a perda de peso abaixo de 100°C, que é atribuída a evaporação de água e uma segunda em torno de 260 °C, que é resultante da decomposição de unidades glicosídicas [147].

As Figuras 98 e 99 mostram as curvas termogravimétricas das composições NBR sem celulose II. Foi observado que a degradação ocorre em três etapas: numa etapa inicial ocorre degradação em torno de 300°C, que corresponde à degradação térmica de antioxidante que participa do processo de obtenção do látex nitrílico. Em uma segunda etapa entre 300 e 400°C, ocorre a decomposição de aditivos presentes na formulação como enxofre, ácido esteárico e o acelerador utilizado (TBBS), que volatilizam antes da decomposição do elastômero nitrílico. E por último, numa terceira etapa ocorre o início da degradação da borracha nitrílica a partir de 400°C. [148]



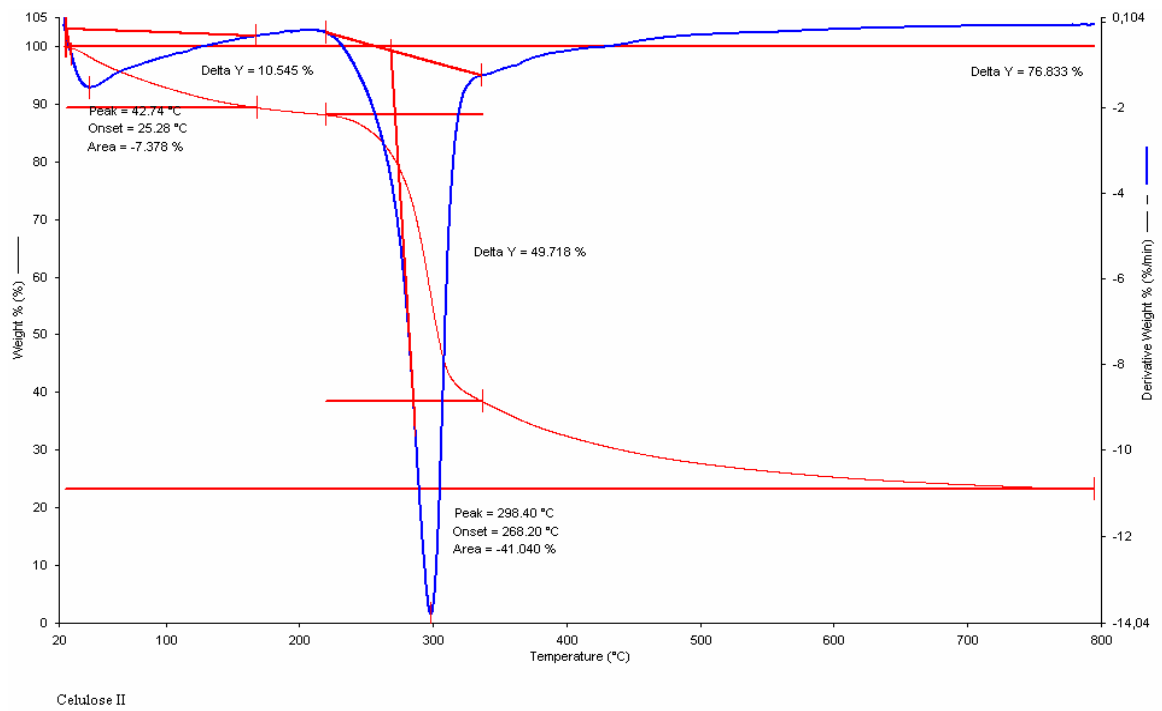


Figura 97 – Curva termogravimétrica da celulose II

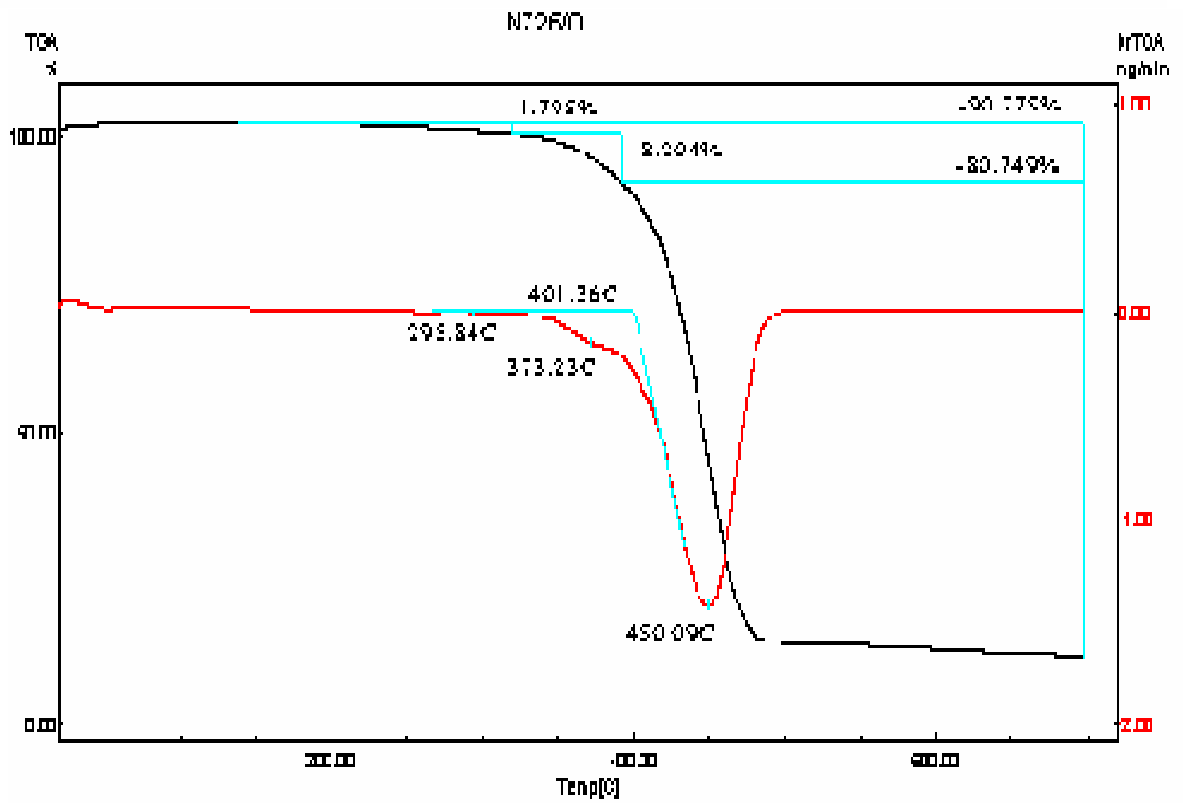


Figura 98 - Curva Termogravimétrica da composição NBR-27/0

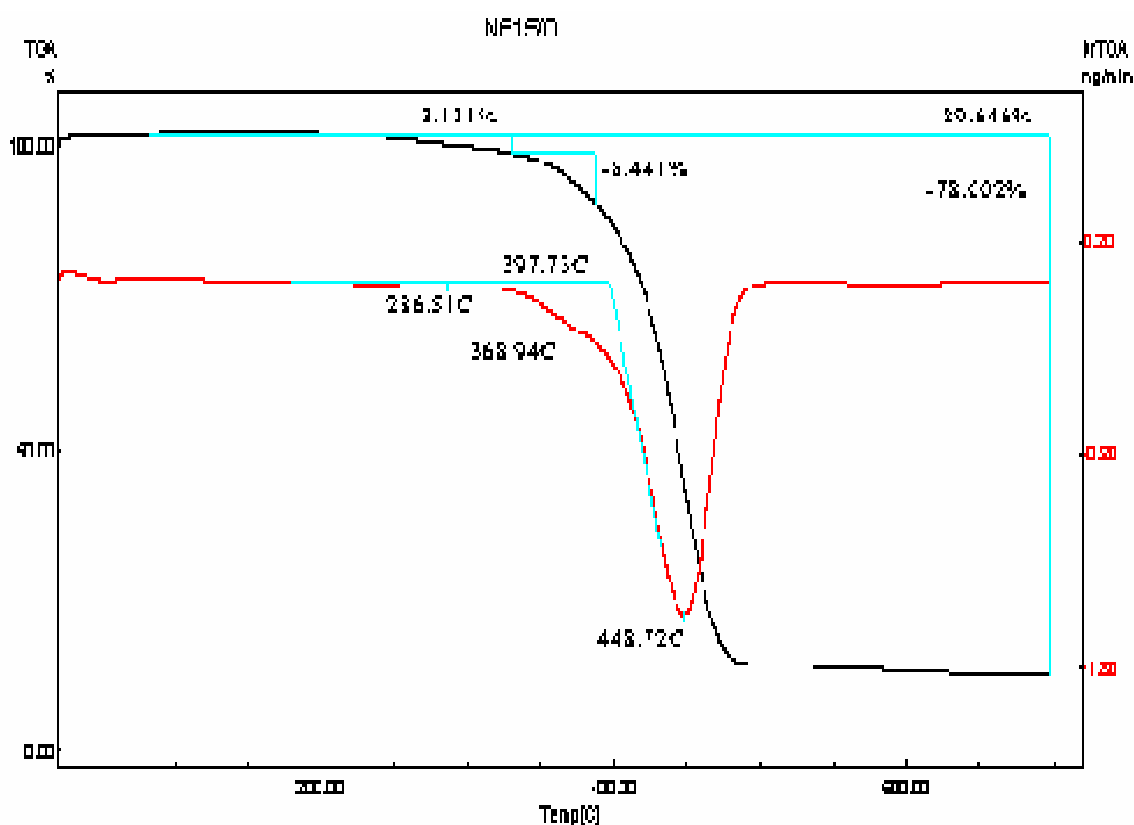


Figura 99 - Curva Termogravimétrica da composição NBR-33/0

No caso das composições com celulose, as degradações das composições NBR/Cel II são analisadas através das Figuras 100 a 105. Foi verificado que as composições degradam em três etapas e que numa primeira etapa, além dos picos de degradação da NBR pura descritos acima, ocorre a decomposição das unidades glicosídicas, que são constitutivas da celulose. Em uma segunda etapa, ocorre clivagem de unidades glicosil para formação de 1,6-anidro- $\beta$ -D-glucopirranose

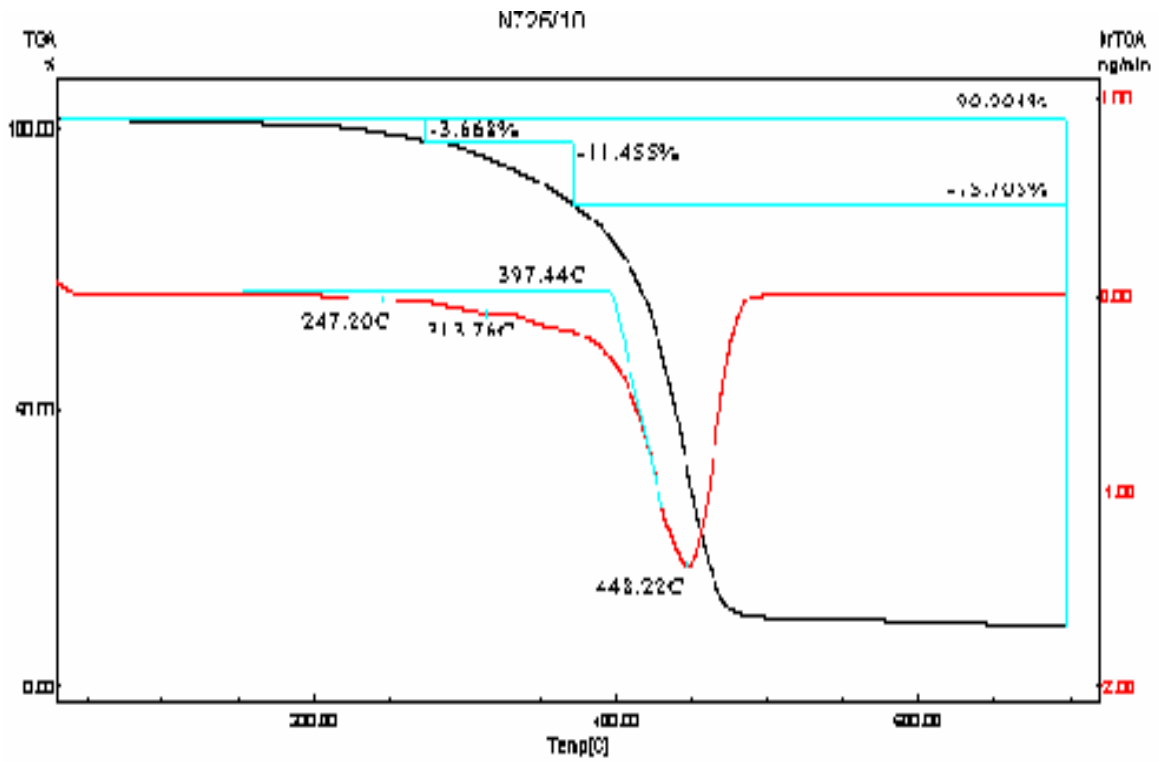


Figura 100 - Curva Termogravimétrica da composição NBR-27/10

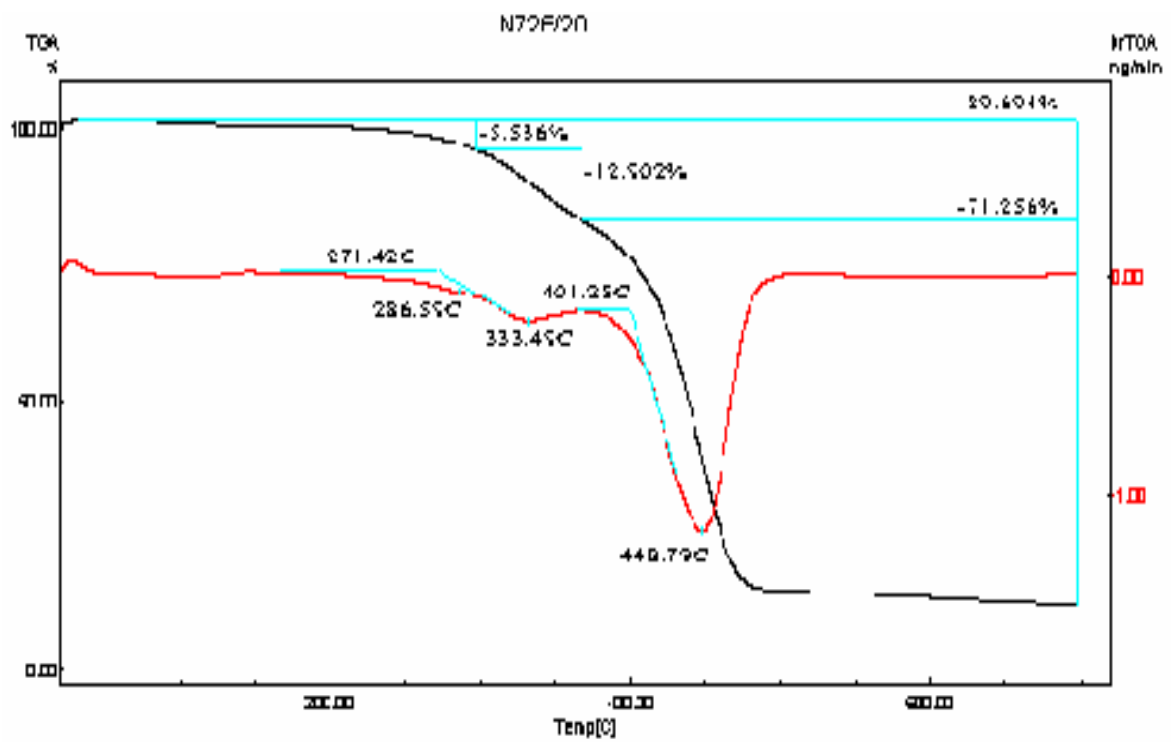


Figura 101 - Curva Termogravimétrica da composição NBR-27/20

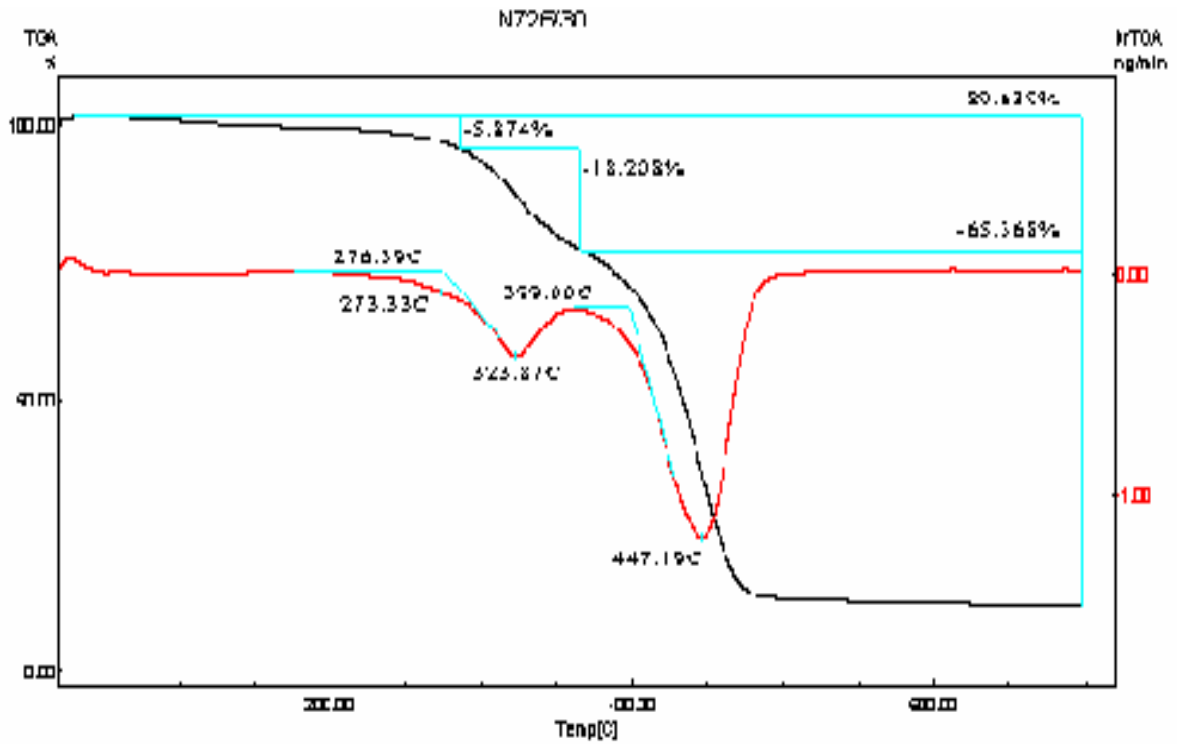


Figura 102 - Curva Termogravimétrica da composição NBR-27/30

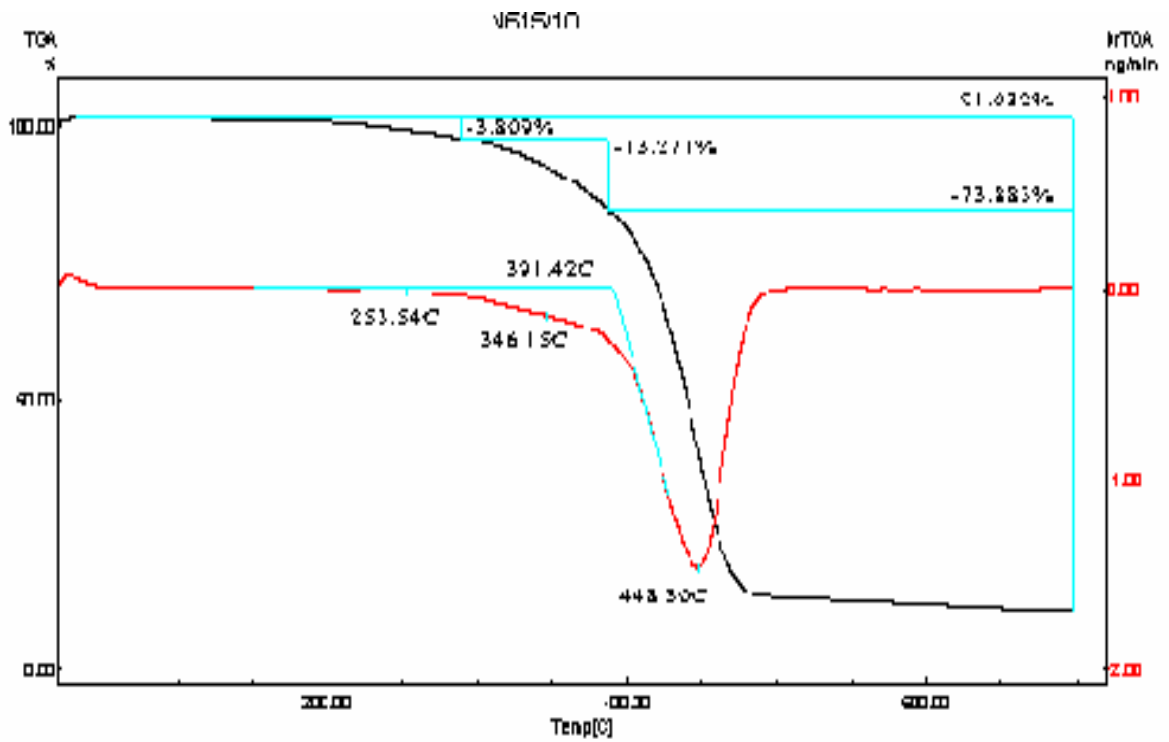


Figura 103 - Curva Termogravimétrica da composição NBR-33/10

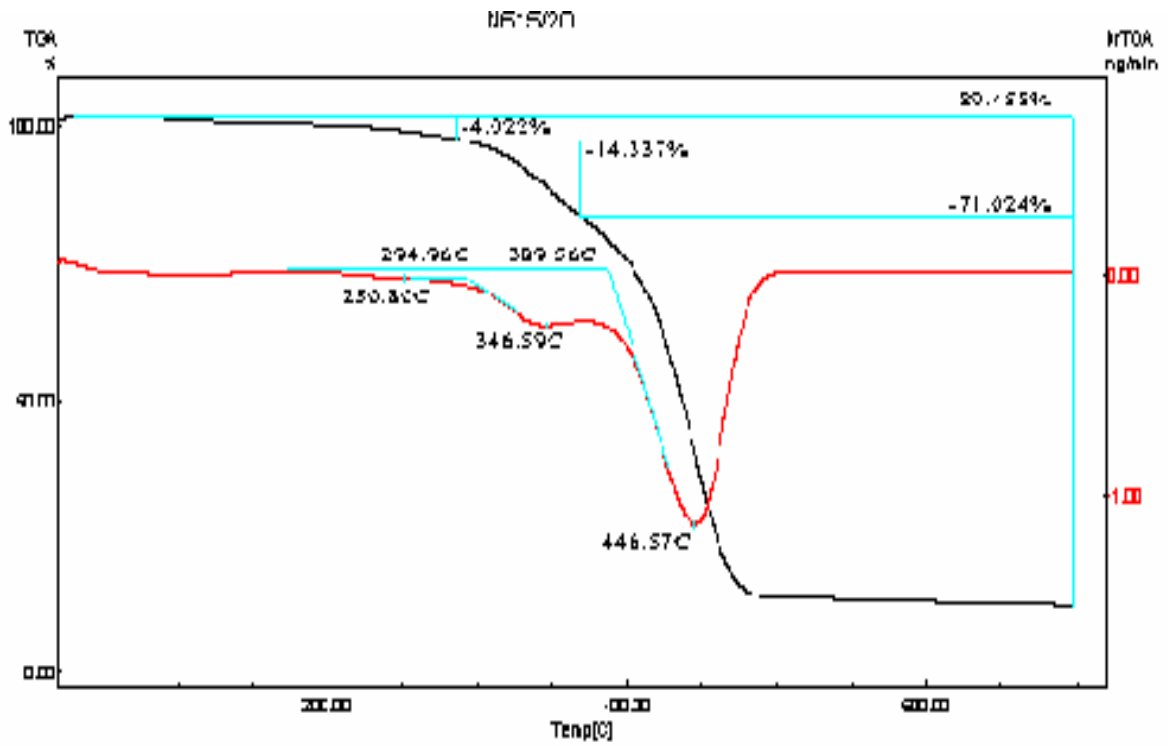


Figura 104 - Curva Termogravimétrica da composição NBR-33/20

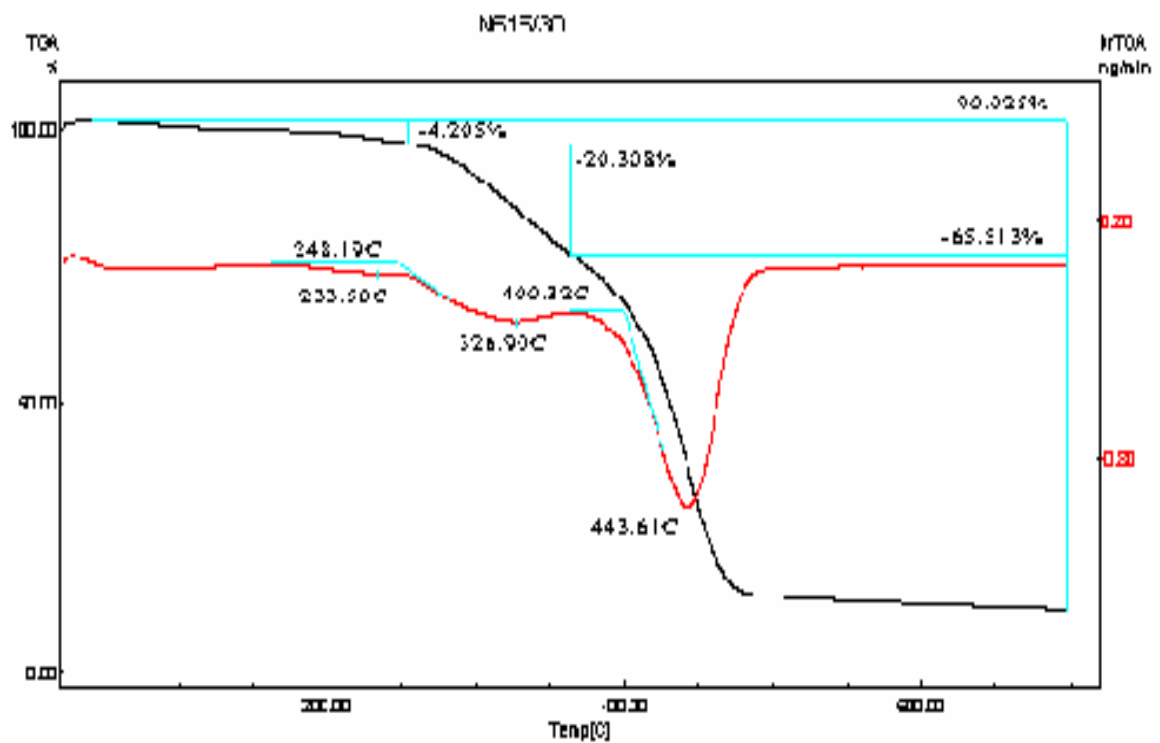


Figura 105 - Curva Termogravimétrica da composição NBR-33/30

Na tabela 9 são mostradas as temperaturas dos picos das derivadas de degradação das etapas referentes a degradação da celulose II e da borracha nitrílica de todas as composições NBR/Cel II. Pode-se verificar que a estabilidade térmica das duas composições NBR-27 e NBR-33 não é afetada com a incorporação da celulose II.

Tabela 9 – Temperaturas dos picos das derivadas de degradação referentes a celulose II pura e dos nanocompósitos NBR-27/Cel II e NBR-33/Cel II

Composição	Temperatura do pico da derivada de degradação - Celulose II	Temperatura do pico da derivada de degradação - NBR
Celulose II pura	298,4	
NBR-27/0		450,09
NBR-27/10	313,76	448,22
NBR-27/20	333,49	448,79
NBR-27/30	323,87	447,19
NBR-33/0		448,72
NBR-33/10	346,15	448,30
NBR-33/20	346,59	446,57
NBR-33/30	326,90	443,61

#### 5.10. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica da Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC, pode ser utilizada para estudar a vulcanização de elastômeros. Quando uma mistura não vulcanizada, contendo todos os ingredientes de vulcanização, é submetida à análise de DSC, onde a temperatura varia a uma velocidade constante, obtém-se uma exoterma na região de 150 a 260°C. A entalpia de vulcanização representa a soma das entalpias associadas às reações de formação de ligações cruzadas, às reações secundárias que não conduzem a ligações cruzadas, às reações de recombinação do enxofre e as reações de degradação das reações polissulfídicas. Portanto, é atribuído ao total de reações em série e consecutivas no processo de vulcanização. As reações de

envelhecimento e a cinética da reação também podem ser estudadas. O estudo cinético baseado sobre esta exoterma é dificultado pelo número e complexidade das reações. No entanto, alguns parâmetros cinéticos aparentes podem ser obtidos permitindo, por exemplo, o estudo da influência dos componentes das misturas sobre a vulcanização [149-150].

Os resultados contido no Anexo 6 (a-l) ilustram todas as curvas de análises térmicas obtidas no DSC para as diferentes velocidades de aquecimento. Para o termograma referente a composição de NBR sem a adição de celulose II, pode-se observar na curva referente a primeira corrida um pico endotérmico em torno de 70 a 110°C, que é atribuído a fusão dos aditivos da composição como enxofre, TBBS e estearato de zinco (resultante da reação de óxido de zinco e ácido esteárico), antioxidante presente no elastômero nitrílico [70]. O pico exotérmico em torno de 150 a 250°C é atribuído ao total de reações em série e consecutivas no processo de vulcanização como discutido acima. Na curva relativa a segunda corrida, é observado que não ocorre o surgimento do pico exotérmico novamente e isto significa que o processo de vulcanização foi completo.

Analisando os termogramas referentes às composições contendo celulose II (Anexos 6(b-l)), ocorre que para as composições a partir de 10 phr começa a ocorrer um pronunciamento da curva entre 70 e 130°C, em que se atribui uma sobreposição de reações endotérmicas como a fusão de celulose residual em torno de 80 a 110°C; fusão dos aditivos da composição de 100 a 110°C e fusão de antioxidante em torno de 70°C. Como no caso da celulose pura, existe uma modificação da linha base com aumento da curvatura, isto é verificado para as composições contendo celulose II (Anexos 6)

Um termograma de DSC é o resultado de todas as reações ocorridas na faixa de temperatura estudada. Quando uma composição elastomérica é aquecida, ocorrem muitas reações competitivas e assim é difícil medir a entalpia para uma reação específica. A soma de todas as reações durante a vulcanização é a exoterma total por quantidade de enxofre adicionada na formulação. A entalpia de vulcanização é linearmente proporcional ao conteúdo de enxofre inicial e mesmo que a adição de aceleradores tenda a deslocar o termograma para temperaturas

mais baixas, a entalpia total é independente da quantidade de acelerador. Desta forma pode-se correlacionar a variação da entalpia total,  $\Delta H$ , com a cinética de vulcanização em termos do grau de vulcanização,  $\alpha$ , que é a razão  $H_p/\Delta H$ , onde  $H_p$  é o calor liberado até um tempo  $t$ , assumindo que a vulcanização é uma reação de primeira ordem [150]:

$$(d\alpha/dt) = k(1-\alpha) \quad (20)$$

Na Equação (20), a variável tempo pode ser trocada pela diferença de temperatura utilizando uma velocidade da varredura,  $\beta = dT/dt$ , e juntamente com a equação de Arrhenius a uma velocidade constante:

$$\ln(\beta d\alpha/dT) = \ln k_0 - (E_a/RT) + \ln(1-\alpha) \quad (21)$$

A Equação (21) representa a forma teórica do termograma de DSC e a energia de ativação pode ser estimada a partir da inclinação do gráfico  $\ln(\beta d\alpha/dT)$  *versus*  $1/T$ . Assumindo que  $d\alpha/dT$  nessa equação é aproximadamente, na temperatura do pico de vulcanização, independente da velocidade de varredura, a equação (21) é reduzida à equação de Kissinger [150]:

$$\ln \beta = Z - (E_a/RT_p) \quad (22)$$

onde,  $T_p$  é a temperatura do pico.

As energias de ativação estimadas pela equação de Kissinger para as composições de borracha nitrílica (NBR-27) estudadas nesta Tese são mostradas na Figura 106 e Tabela 10.



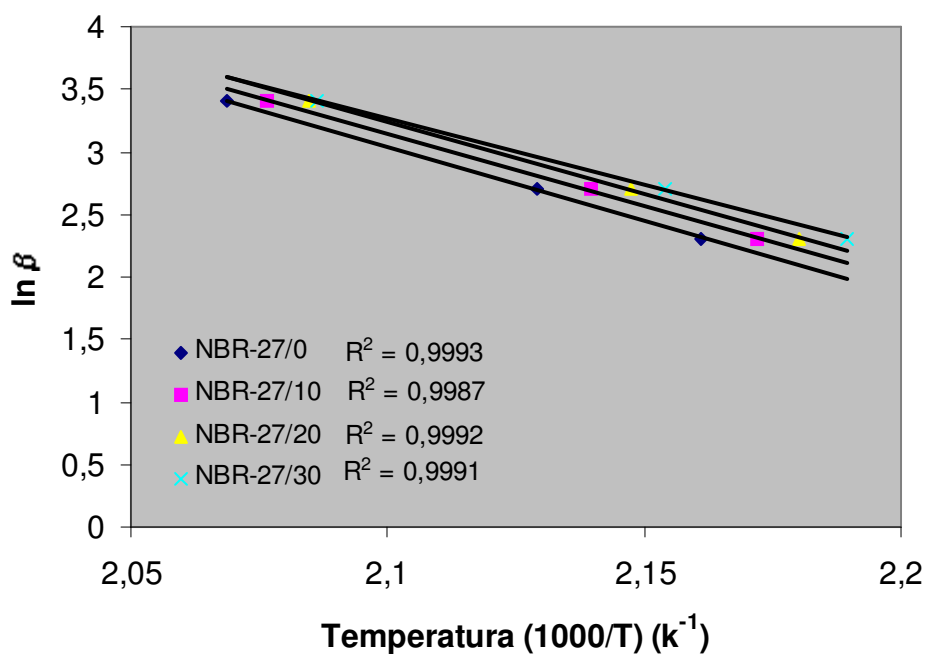


Figura 106 – Plot de Kissinger para as composições NBR-27/Cel II por DSC

Tabela 10 – Parâmetros de vulcanização das composições NBR-27/Cel II por DSC

Composição NBR/Cel II (phr)	Velocidade Aquecimento (°C/min)	Temperatura do pico (°C)	$\Delta H$ (J/g)	Energia de ativação, $E_a$ (kJ/mol)
NBR-27/0	10	189,73	17,06	98,218
	15	196,67	16,75	
	30	210,43	14,70	
NBR-27/10	10	187,43	22,44	95,284
	15	194,34	21,50	
	30	208,54	17,31	
NBR-27/20	10	185,71	28,39	95,458
	15	192,69	25,03	
	30	206,65	25,42	
NBR-27/30	10	183,73	29,76	87,902
	15	191,22	28,32	
	30	206,35	22,99	

A Tabela 10 apresenta a temperatura e a entalpia de vulcanização de todas as composições obtidas por DSC, e as curvas calorimétricas se encontram nos Anexos 6(a-e). Conforme dito acima, as curvas calorimétricas em anexo apresentam exotermas na região de 150 a 260°C, em que a entalpia referente a estas exotermas vai aumentando a medida que ocorre a adição de celulose II. A temperatura correspondente ao pico de vulcanização foi a utilizada para aplicação da equação de Kissinger.

Analisando a Tabela 10, pode ser verificado que as temperaturas do pico de vulcanização são deslocadas para valores maiores à medida que a velocidade de aquecimento aumenta, conforme esperado [150].

A energia de ativação ( $E_a$ ) pode ser analisada como uma barreira que precisa ser ultrapassada para que ocorra uma determinada reação. Na Tabela 10 são mostradas as energias de ativação na vulcanização calculadas para todas as composições NBR-27. Foi observado que com a adição gradual de celulose II ocorre uma redução da energia de ativação para essas composições em relação a goma pura. Estes resultados concordam com os parâmetros reométricos como os tempos de pré-vulcanização e tempos ótimos de cura e com os cálculos feitos para o estudo da cinética de vulcanização. Nesse estudo foram usados os parâmetros de cura do ítem 5.4 onde as composições NBR-27 contendo de 10 a 30 phr de celulose II apresentam um maior aumento da velocidade de cura em relação a composições sem o componente celulósico (goma pura). Os resultados mostram que com a redução da  $E_a$  ocorre o favorecimento de reatividade para formação de ligações cruzadas, ou seja, maior velocidade de reticulação.

### 5.11. Análise dinâmico mecânica (DMA)

A análise dinâmico mecânica permite investigar a utilidade de materiais sujeitos a solicitações mecânicas. Sua importância implica na ligação direta do experimento ao comportamento mecânico da amostra. A dificuldade desta técnica se encontra no entendimento de uma medida macroscópica em função da sua origem microscópica, ou seja, correlacionar as respostas macroscópicas à deformações das ligações microscópicas e às modificações de conformação molecular. As propriedades dinâmico-mecânicas são fortemente dependentes da temperatura, frequência, presença de cargas e da extensão da deformação se esta for grande. [118,151]

As propriedades viscoelásticas de polímeros são dependentes do tipo e do grau de ligação cruzada. Ligações cruzadas elevam a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , de um determinado polímero por introdução de restrições nos movimentos moleculares das cadeias. Baixos graus de ligações cruzadas, tais como, os encontrados em borrachas vulcanizadas, atuam de uma forma similar a nós físicos e provocam um pequeno aumento na  $T_g$  em relação ao polímero não reticulado. Entretanto, em termorrígidos, tais como resinas epóxi, a  $T_g$  é fortemente aumentada por reticulações. O módulo elástico nas temperaturas acima da  $T_g$  na região do platô elástico é também afetado pela densidade de ligações cruzadas e aumenta com ela [152].

A contribuição isolada de ligações cruzadas às propriedades viscoelásticas de estruturas heterogêneas, tais como, polímeros reforçados, polímeros semi-cristalinos e compósitos, é frequentemente encoberta por interações que possui em um efeito redutor na mobilidade da cadeia polimérica. Por exemplo, pigmentos e cristalitos influenciam as propriedades viscoelásticas de forma similar a ligações cruzadas, com um aumento no módulo e na  $T_g$ . Outros exemplos são os biomateriais, como a celulose, onde o arranjo estrutural desta é muito complexo [152].

A Figura 107 mostra a variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para as diferentes composições de NBR-27/Cell. O módulo de armazenamento diminui com o aumento da temperatura. Esta tendência é maior em

torno da região de transição vítrea devido ao aumento de mobilidade das cadeias poliméricas com a temperatura. Na região vítrea, em torno de  $-100$  a  $-30$  a mudança no módulo  $E'$  com as diferentes composições referentes a NBR-27 é pequena. No entanto esse efeito torna-se gradualmente mais pronunciado à medida que se aproxima das regiões de transição e borrachosa. É observado que a incorporação da celulose II promove um aumento no módulo elástico. Os valores de  $E'$  a  $30^{\circ}\text{C}$  estão no Anexo 8.

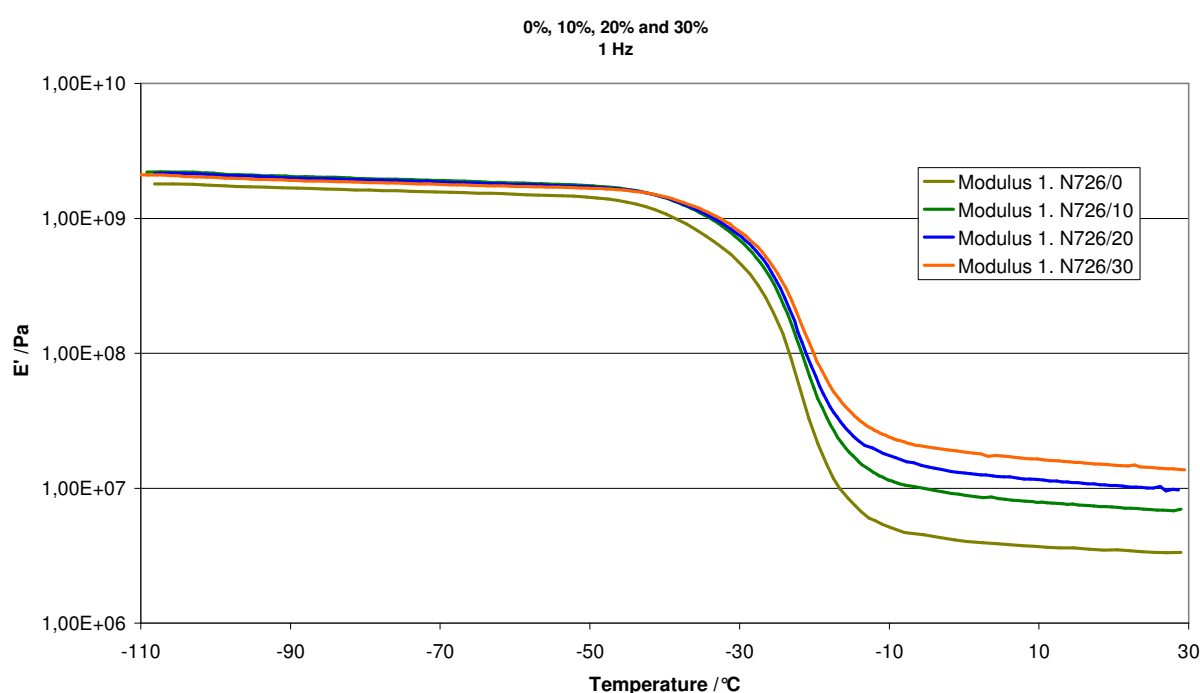


Figura 107 – Módulo elástico *versus* Temperatura das composições vulcanizadas NBR-27/Cel II

A Figuras 108 mostra a variação do fator de perda ( $\tan \delta$ ) na  $T_g$  em função da temperatura, para todas as composições NBR-27/Cel II desenvolvidas nesta Tese. Pode ser verificado que em temperaturas suficientemente baixas, a  $\tan \delta$  é muito reduzida. Isso porque a viscosidade da borracha é tão alta e o volume livre do polímero é tão pequeno, que o movimento dos segmentos poliméricos dificilmente irão tomar lugar na escala de frequência do experimento dinâmico. Isso resulta em pequena dissipação de energia, portanto baixa histerese. Sob essas condições, o polímero encontra-se no estado vítreo com alto módulo elástico ( $E'$ ). Com o aumento da temperatura, os movimentos dos segmentos poliméricos aumentam. Quando a

temperatura alcança um certo nível, o volume livre associado ao polímero aumenta mais rapidamente do que a expansão de volume das moléculas, facilitando o movimento dos segmentos. A partir desse ponto, o qual é conhecido como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a viscosidade do polímero diminui mais rapidamente e os ajustes das cadeias ocorrem mais facilmente, de forma que o módulo elástico diminui e a dissipação de energia aumenta resultando em elevada histerese (aumento da  $\tan \delta$ ) [153-154].

Pode-se verificar pela Figura 108 que as composições com teor de celulose II entre 10 a 30 de celulose II apresentam valores de  $\tan \delta$  mais baixos do que os encontrados para a goma pura e que estes valores são similares. Os valores da  $T_g$  encontram-se no Anexo 8.

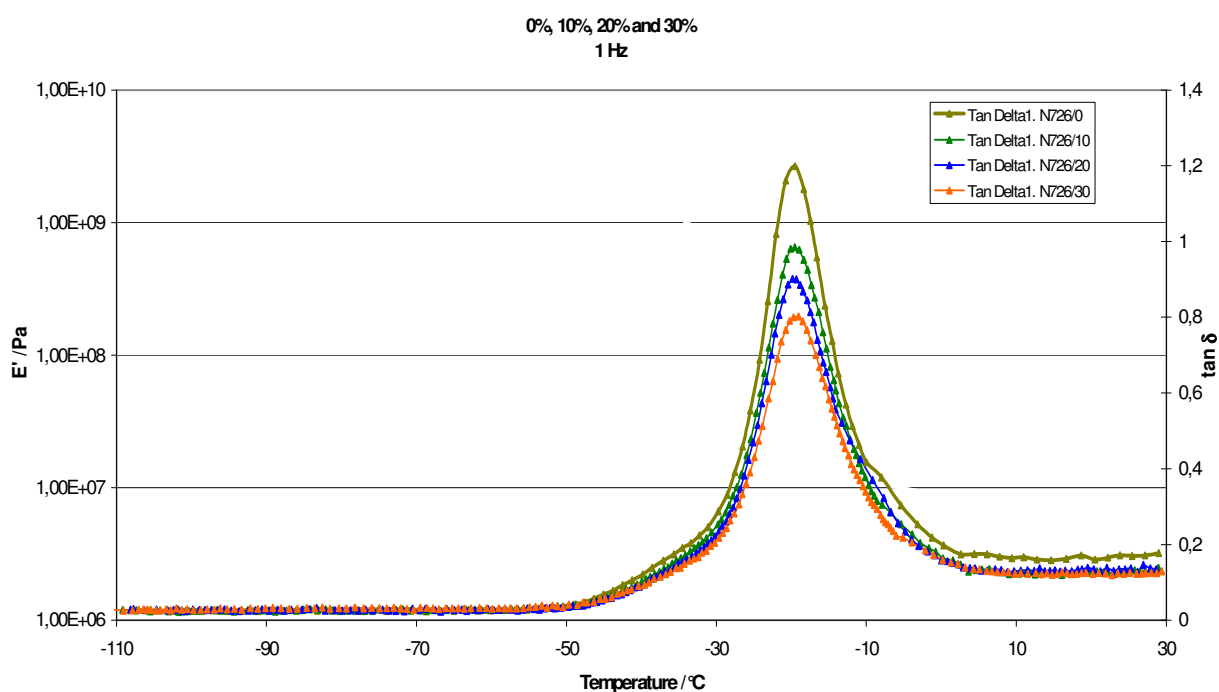


Figura 108– Tan delta *versus* Temperatura das composições vulcanizadas NBR-27/Cel II

Na Figura 109 foi analisado o comportamento do módulo elástico ( $E'$ ) com a variação de deformação de 0,01 a 10% a uma temperatura de 30°C e frequência de 1Hz. Observou-se que a adição gradual de celulose II na matriz de NBR-27 fornece maiores valores de módulo elástico o que indica interação polímero-celulose II. A

medida que a deformação vai aumentando é verificado um certo decréscimo do  $E'$  para as composições com 20 e 30 phr, o que mostra uma certa dependência com a deformação (Efeito Payne).

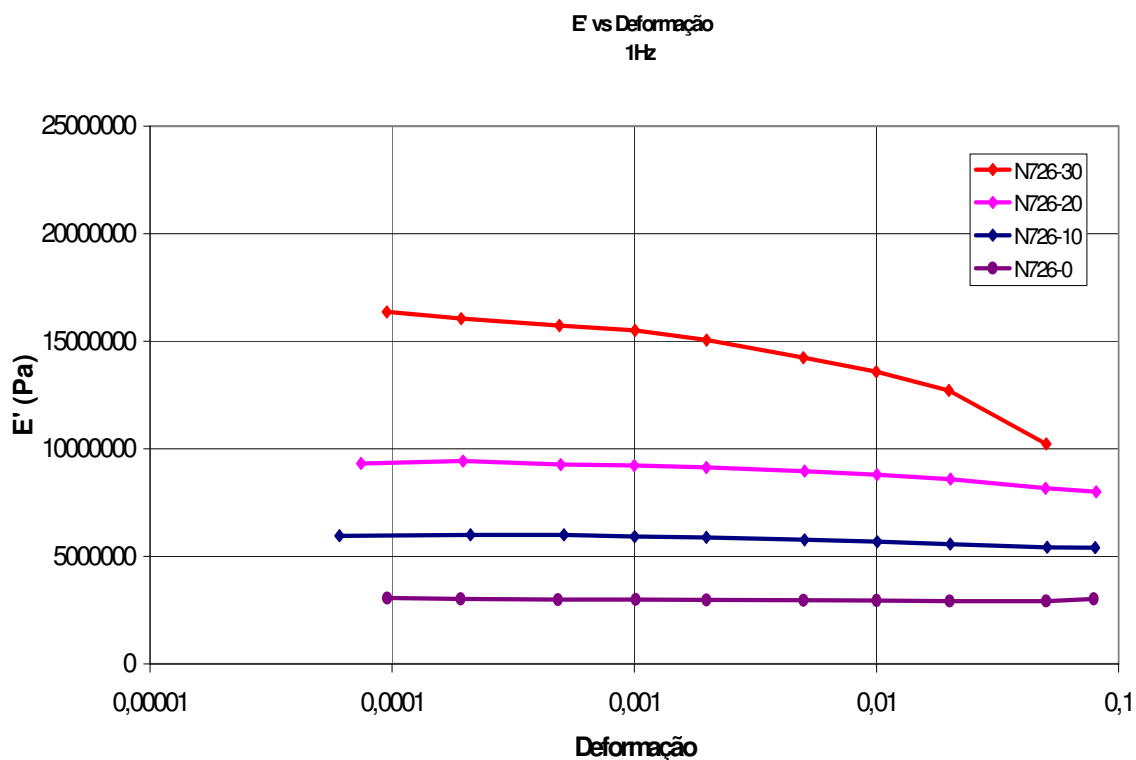


Figura 109 – Módulo elástico *versus* Deformação para as composições NBR-27/cel II a 30°C, 1 Hz

A Figura 110 mostra o efeito de histerese que pode ser considerado como uma previsão do envelhecimento nas amostras NBR-27/0 e NBR-27/30. Neste experimento foram obtidas as curvas do módulo contra a deformação entre 0,01 e 10% referentes a primeira e quinta corridas para as duas amostras (com e sem celulose II). Foi observado a queda do módulo com o envelhecimento tanto na goma pura como na composição com celulose II. Os valores correspondentes a este efeito se encontram na Tabela 11.

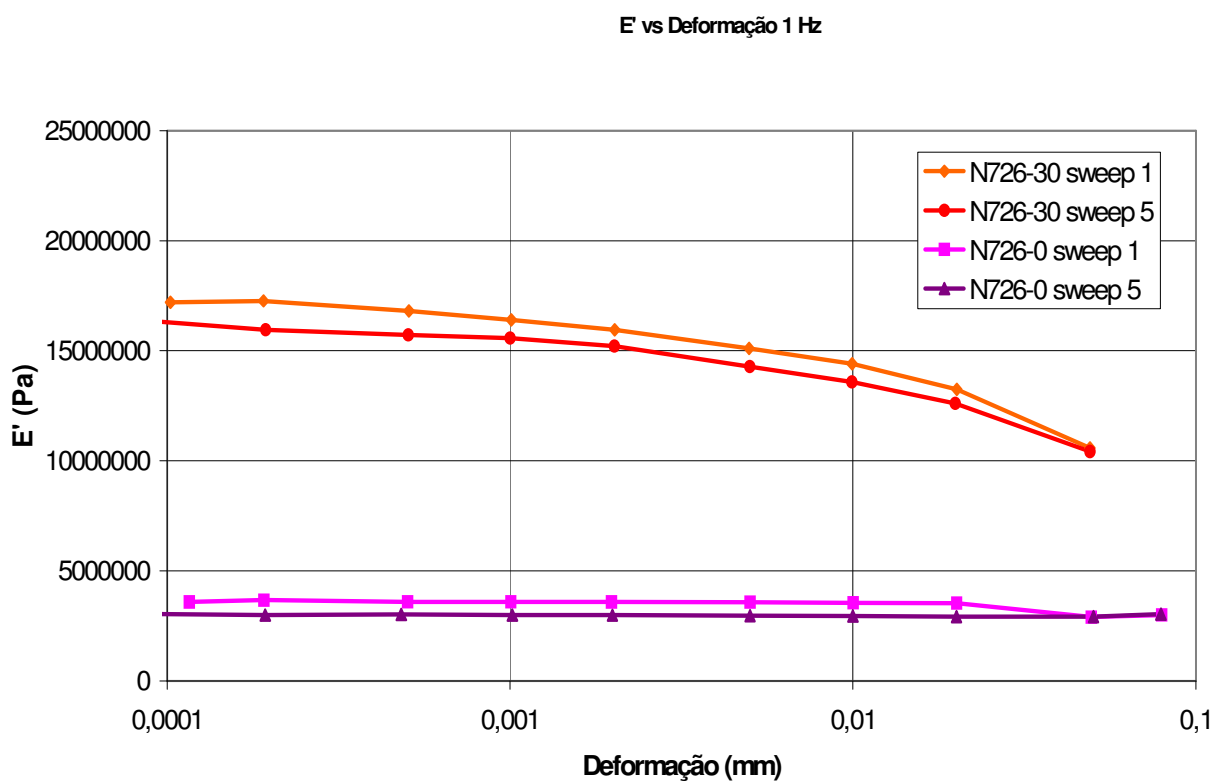


Figura 110- Módulo elástico *versus* Deformação para as composições NBR-27/cel II a 30°C, 1 Hz com primeira e quinta corridas

Tabela 11 – Módulo elástico em função da primeira e quinta varredura de deformação a 30°C e 1Hz

Deformação (mm)	0,0002	0,001	0,01
NBR/Cel II	E' (Pa)		
NBR-27/0 (1)	1,72 x 10 <sup>7</sup>	1,63 x 10 <sup>7</sup>	1,44 x 10 <sup>7</sup>
NBR-27/0 (5)	1,59 x 10 <sup>7</sup>	1,56 x 10 <sup>7</sup>	1,44 x 10 <sup>7</sup>
NBR-27/30 (1)	3,66 x 10 <sup>6</sup>	3,59 x 10 <sup>6</sup>	3,54 x 10 <sup>6</sup>
NBR-27/30 (5)	2,99 x 10 <sup>6</sup>	2,99 x 10 <sup>6</sup>	2,94 x 10 <sup>6</sup>

### 5.12. Propriedades reológicas das composições NBR/Cel II após a vulcanização

O comportamento reológico das composições vulcanizadas de NBR/Cel II estão ilustrados nas Figuras 111 a 112, onde fica evidenciado que na região viscoelástica não linear (a altas deformações), a contribuição da celulose II é dominante e assim pode-se evidenciar o Efeito Payne para as composições NBR-27 e NBR-33, principalmente com teores acima de 20 e 30 phr.

O Efeito Payne , conforme discutido no ítem 3.2, atribui aos altos valores do módulo elástico, sob baixas deformações, a contribuição das interações carga-carga que é sensível ao aumento de deformação. Foi verificado que através da redução do  $G'$  é alcançado um valor limite, sob uma deformação crítica, em que ocorre o rompimento dessas interações. Os valores mais altos de  $G'$  nesta deformação crítica, em comparação com o valor da goma pura, são o resultado da adesão celulose II-borracha .

Desta forma, considerando o  $G'_0$  correspondente a deformação de 10% e  $G'_{\infty}$  correspondente a deformação de 140%, podemos evidenciar o Efeito Payne mais significativo para as misturas contendo celulose II. Estes valores são maiores para as composições com teores de celulose II acima de 20 phr, principalmente para as composições NBR-27 (Tabela 12).

O módulo elástico ou complexo a altas deformações, neste caso  $G'$  a 140%, indica adesão celulose II-borracha. Isto é uma medida direta de borracha ocluída pela estrutura de carga (Tabela 12). Verifica-se, desta forma, que para as composições NBR-27 ocorre uma melhor adesão celulose II-borracha nitrílica.

Pode-se verificar que a interação carga-carga e polímero-carga são dois processos competitivos.



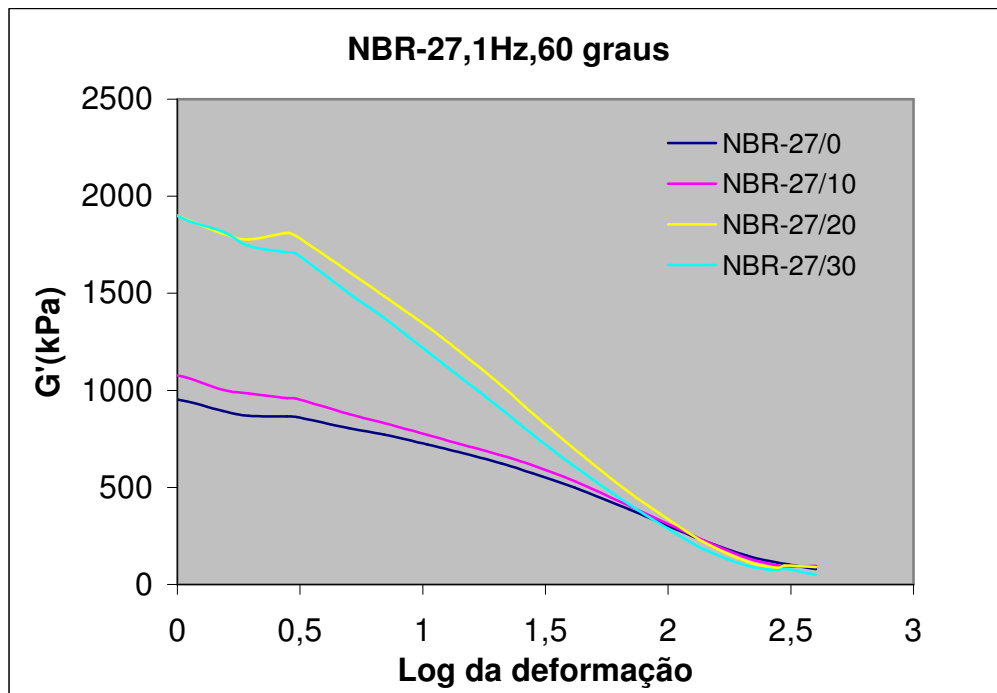


Figura 111 – Módulo elástico *versus* Log da deformação das composições NBR-27/Cel II vulcanizadas

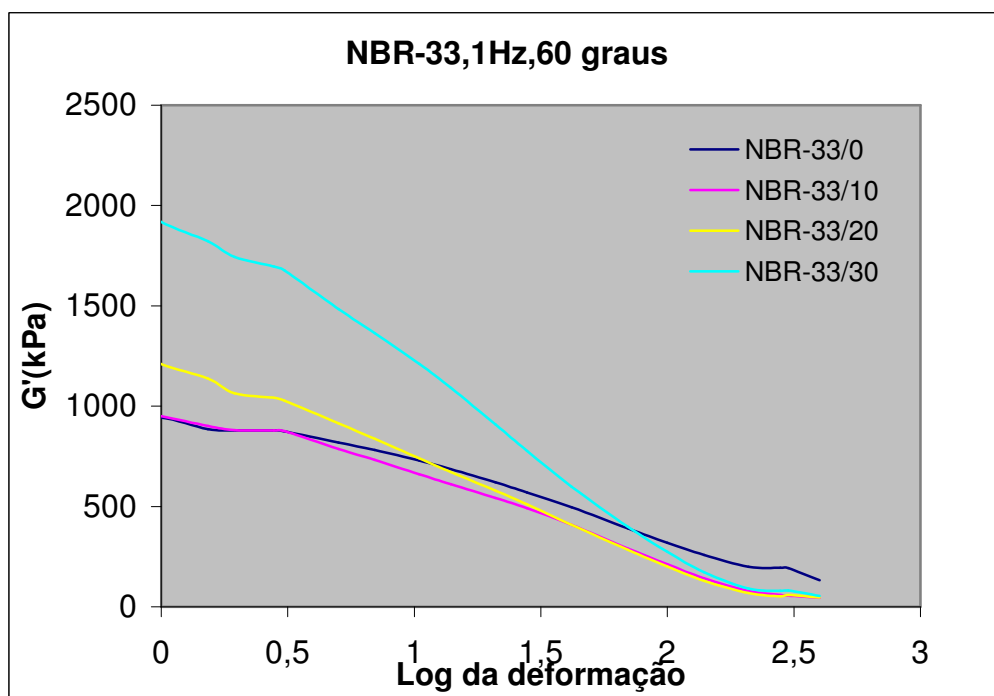


Figura 112 – Módulo elástico *versus* Log da deformação das composições NBR-33/Cel II vulcanizadas

Tabela 12 – Efeito Payne das composições NBR/Cel II ( $G'_o - G'_{oo}$ )

NBR/Cel II	$G'_o - G'_{oo}$ (kPa)	$G'$ a 140%
NBR-27/0	494,26	225,69
NBR-27/10	542,03	227,62
NBR-27/20	1107,98	218,92
NBR-27/30	1018,09	180,71
NBR-33/0	470,11	259,1
NBR-33/10	519,31	141,89
NBR-33/20	610,63	129,26
NBR-33/30	1038,63	171,77

### 5.13. Análise fractográfica por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

O exame por microscopia eletrônica de varredura em amostras poliméricas é, normalmente, realizado com duas finalidades: (i) determinação da morfologia do material; (ii) determinação do(s) micromecanismo(s) de fratura do material.

Na análise das superfícies de fratura de corpos de prova rompidos em ensaios mecânicos (tração, impacto, rasgamento etc.), procura-se identificar os aspectos topográficos das suas superfícies de fratura. A análise desses aspectos visa obter informações sobre o comportamento mecânico do material e sobre o mecanismo de fratura que ocasionou a falha do material. A maior ou menor rugosidade superficial das superfícies de fratura está relacionada com a maior ou menor plasticidade e/ou tenacidade apresentada pelo material. Estas propriedades são medidas, respectivamente, pelo alongamento e pela resistência ao impacto. A fractografia é o estudo das características topográficas, macroscópicas e microscópicas, das superfícies de fratura.

Com relação aos materiais poliméricos, foi observado que a fratura ocorre, normalmente, em níveis de tensão relativamente baixos, inferiores ao limite de resistência. Isto ocorre devido a dois fatores: existência de defeitos internos no material, provocados durante o processamento, e no decorrer da sua utilização, estes defeitos vão crescendo, levando a peça à fratura; e influência do ambiente,

que promove modificações em sua estrutura através da absorção de umidade, radiação térmica e irradiação ionizante [155-156].

É considerado que o processo de fratura ocorre através de três etapas: a) acúmulo de danos; b) início do surgimento de trincas no material e c) propagação da trinca seguida de fratura do material. O acúmulo de dano está associado às características do material, devido a sua estrutura atômica, reticulação, cristalinidade, contornos de grãos e forma de adição de cargas. Quando a resistência local ou a capacidade de deformação é excedida, forma-se uma trinca [157].

A fratura dos materiais, incluindo os poliméricos, pode ser classificada como dúctil ou frágil, de acordo com a intensidade da deformação plástica macroscópica a ela associada. A fratura dúctil mostra superfície rugosa, enquanto a frágil apresenta superfície lisa. Uma superfície de fratura pode exibir tanto regiões dúcteis quanto regiões frágeis e, em consequência, a fratura do ponto de vista da deformação plástica macroscópica pode ser também classificada como mista [155,158].

O mecanismo predominante na fratura de materiais influencia a morfologia das superfícies de fratura, que podem apresentar diferenças marcantes. Assim, a fractografia é usada largamente na análise pós-fratura de materiais com a finalidade de se identificar, a partir da aparência das superfícies de fratura, o local de início da trinca, como ocorreu a propagação, e qual o micromecanismo de fratura, se dúctil ou frágil. A observação da superfície de fratura, rugosa ou plana, dá uma indicação da tenacidade do material. Adicionalmente, a análise das superfícies de fratura pode fornecer indicações importantes sobre a distribuição (dispersão) dos componentes em misturas poliméricas [157].

A adição de cargas ativas em elastômeros é de grande importância comercial, devido ao melhoramento de várias propriedades dos produtos acabados. A eficiência de um componente reforçante que melhora as propriedades físico-mecânicas do sistema polimérico é sensível ao grau de dispersão na matriz polimérica. O reforço é alcançado pela adição de cargas em nanoescala,

especialmente negro de fumo e sílica. O resultado da estrutura morfológica tem uma grande influência no melhoramento do comportamento mecânico [98,159-160].

Análises fractográficas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (SEM) por observação direta da topografia da superfície de fratura dos corpos-de-prova após a realização de ensaios mecânicos como resistência à tração [99f] e rasgamento[99g].

Fotomicrografias típicas de SEM das superfícies de fratura dos corpos-de-prova submetidos aos testes de tração e rasgamento estão ilustradas nas Figuras 113 a 118. As imagens mostram que a incorporação de celulose II nas diferentes matrizes de borracha nitrílica (NBR-27 e NBR-33) modifica consideravelmente os mecanismos de fratura da borracha. Os diferentes aspectos topográficos corroboram os comportamentos mecânicos das diferentes composições NBR/Cel II.

Após os testes de resistência à tração foi observado que todos os corpos-de-prova mostram fratura normal (sem cisalhamento) e que para as amostras contendo celulose II ocorre o fenômeno de embranquecimento na região de fratura, sendo indicativo da ocorrência da plasticidade nestas composições.

Nas Figuras de 113 a 114, a um baixo aumento (x 35), é observado que a topografia das superfícies fraturadas das composições contendo 20 e 30 phr de celulose II foram modificadas. A mudança vai de uma superfície plana, de natureza borrachosa a uma superfície rugosa, de natureza plástica.

O conteúdo mais alto de celulose II induz a uma transição no mecanismo de fratura como pode ser melhor observado nas Figuras 115 a 116. A superfície de fratura apresenta-se mais rugosa para as composições contendo 20 e 30 phr de celulose II, sendo esta rugosidade mais significativa para as composições NBR-27/Cel II, que apresenta pedaços de partículas da borracha menores e mais dispersos do que os da composição NBR-33. As composições contendo 20 phr de celulose II tanto com NBR-27 e NBR-33 apresentam os maiores valores referentes aos resultados de resistência à tração, sendo que o efeito de plasticidade ou utilidade é maior nas composições NBR-27/20, o que é observado pelas Figuras

das fraturas das composições entre 10 e 20 phr que apresentam uma superfície mais rugosa do que as apresentadas por NBR-33, onde a diferença entre as composições com 10 e 20 phr são menos significativas, ou seja, apresentam uma região mista na superfície de fratura onde apresentam tanto regiões dúteis como frágeis. Este comportamento pode ser observado através do aparecimento de cristas de rasgamento e áreas de deformação plásticas caracterizando um comportamento parcialmente dúctil destes materiais. Já as composições contendo 30 phr de celulose II apresentam o mesmo mecanismo de fratura onde pode ser visto que a topografia nas superfícies apresentadas mostram um certo desprendimento de partículas de celulose II da matriz, onde se visualiza cristas e buracos que são próprios de um mecanismo plástico de fratura, donde se conclui que existe um limite ótimo de celulose II que, passando dele, ocorre um excesso do componente celulósico que contribui para a redução no reforço e conseqüentemente nos resultados de alongamento na ruptura.

É importante salientar que em nenhuma das composições contendo celulose II é observada separação de fases.

As Figuras 117 a 118 apresentam as fotomicrografias das superfícies de fratura após os ensaios de rasgamento. Com o aumento do teor de celulose II a aparência da fratura nas diferentes composições muda, de um rasgamento liso nas matrizes sem carga, a um rasgamento descontínuo para as composições com carga, sendo este efeito mais significativo para as composições contendo NBR-27.

Na Figura 117 referente a composição NBR-27/0 mostra a existência de uma superfície de fratura lisa, com uma linha de deslizamento principal, que é um aspecto característico de uma fratura tipicamente frágil. Este comportamento não é observado na composição contendo NBR-33. As composições contendo 10 phr de celulose II, conforme visto apresentam regiões superficiais mais rugosas, distribuídas em camadas e um aumento no número de linhas de rasgamento que se propagam através do processo anda-pára, onde requer uma energia mais alta. A superfície rugosa aumenta com a adição de 20 phr para as composições contendo NBR-27, mais do que com as composições com NBR-33. A ramificação das linhas de rasgamento indica que ocorre um desvio na fratura, contribuindo para a alta

resistência ao rasgamento apresentada pela composição com NBR-27, o que não é tão significativo para as composições NBR-33/20 .

O modo de fratura é significativamente modificado para as composições com 30 phr de celulose II. A superfície de fratura da composição NBR-27 (Figura 117) apresenta cristas e buracos devido a um determinado desprendimento de partículas de celulose II da matriz. Estes buracos atuam como concentradores de tensão e propiciam um caminho mais fácil para a propagação da fratura reduzindo, dessa forma, a resistência ao rasgamento do vulcanizado o que indica um limite ótimo de celulose II que promove um melhor desempenho para esta matriz elastomérica. No caso da composição NBR-33/30, a superfície apresenta uma aparência sem presença de buracos, o que pode-se sugerir que a quantidade de celulose não excede o limite permitido em que se prejudica esta propriedade.

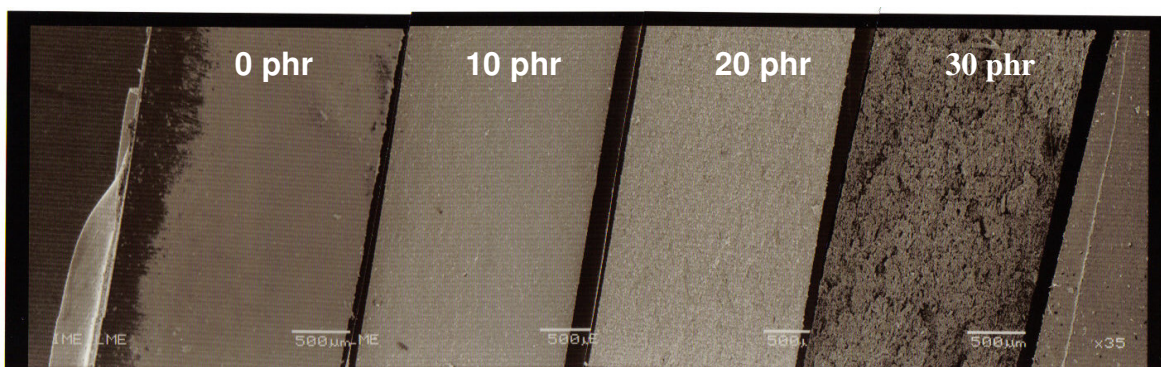


Figura 113 – Fotomicrografias das superfícies de fraturas das composições NBR-27 após ensaio de tração (x 35).

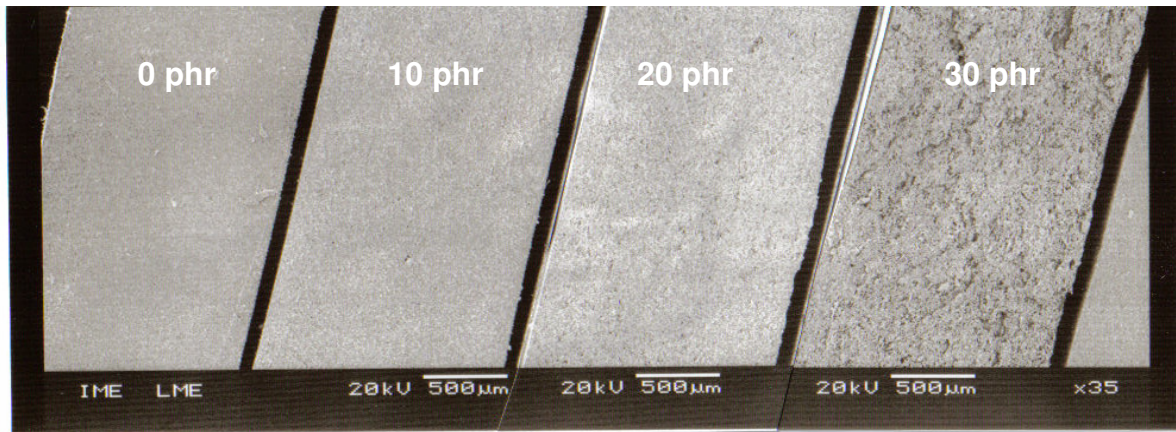


Figura 114 – Fotomicrografias das superfícies de fraturas das composições NBR-33 após ensaio de tração (x 35).

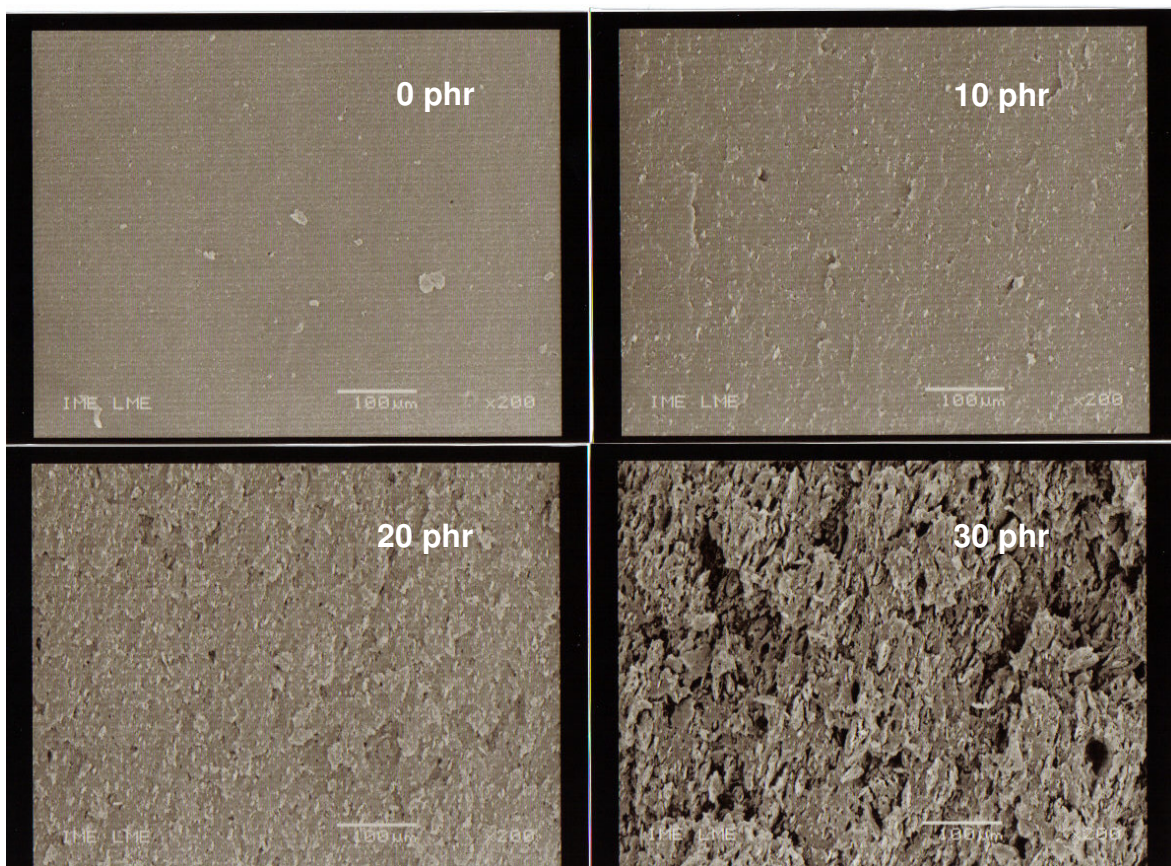


Figura 115 - Fotomicrografias das superfícies de fraturas das composições NBR-27 após ensaio de tração (x 200).

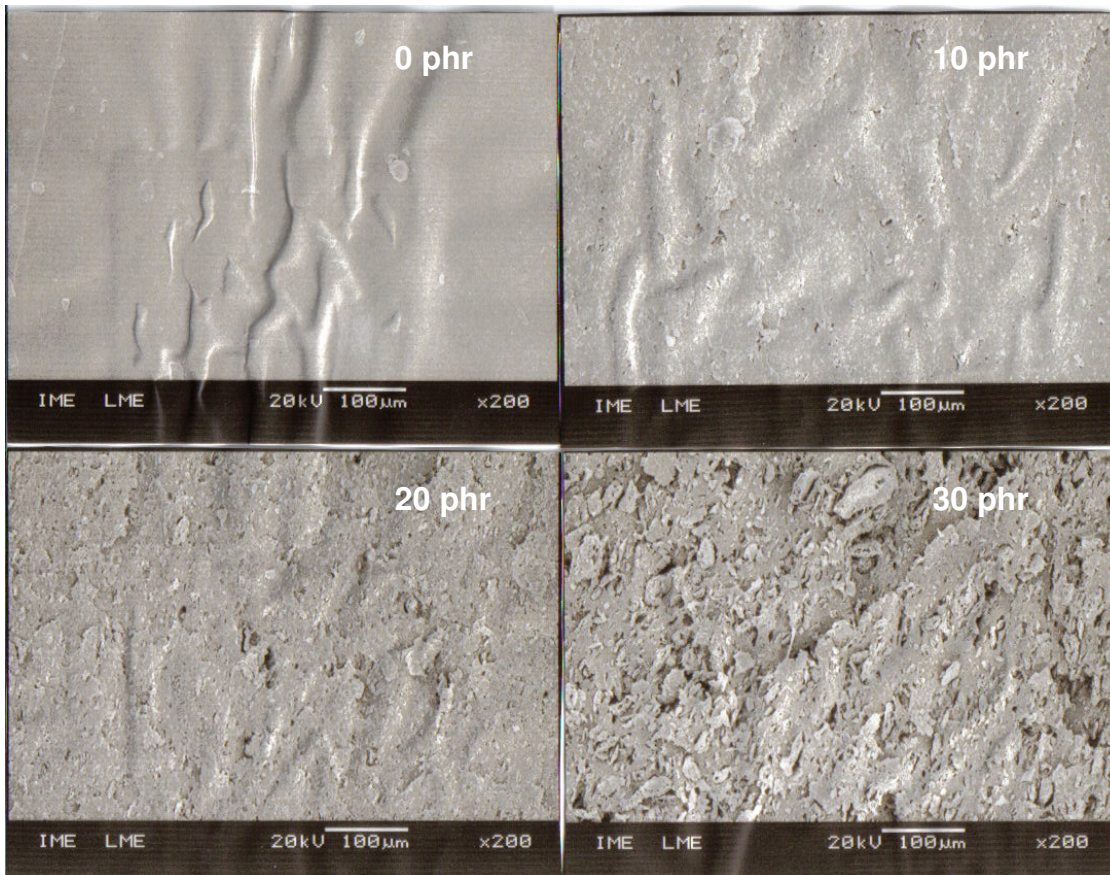


Figura 116 - Fotomicrografias das superfícies de fraturas das composições NBR-33 após ensaio de tração (x 200).



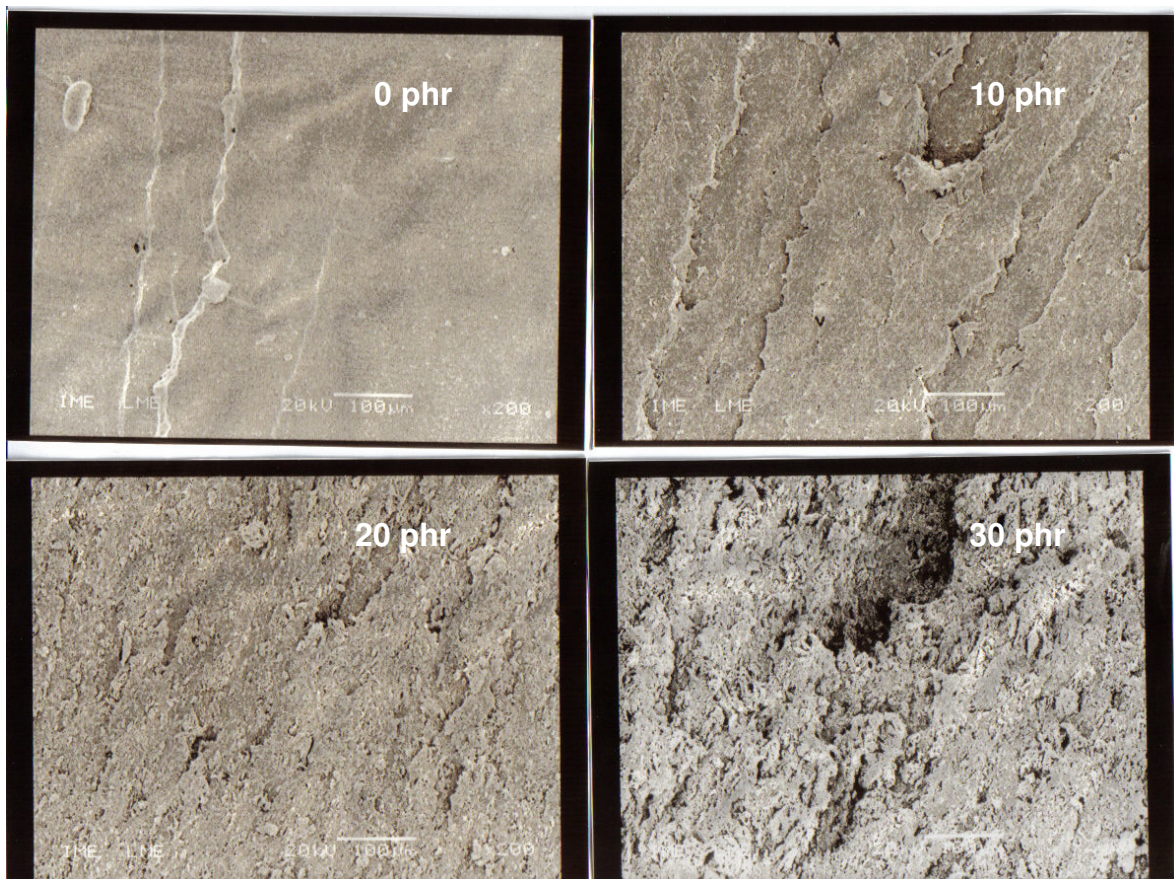


Figura 117 - Fotomicrografias das superfícies de fraturas das composições NBR-27 após ensaio de rasgamento (x 200).

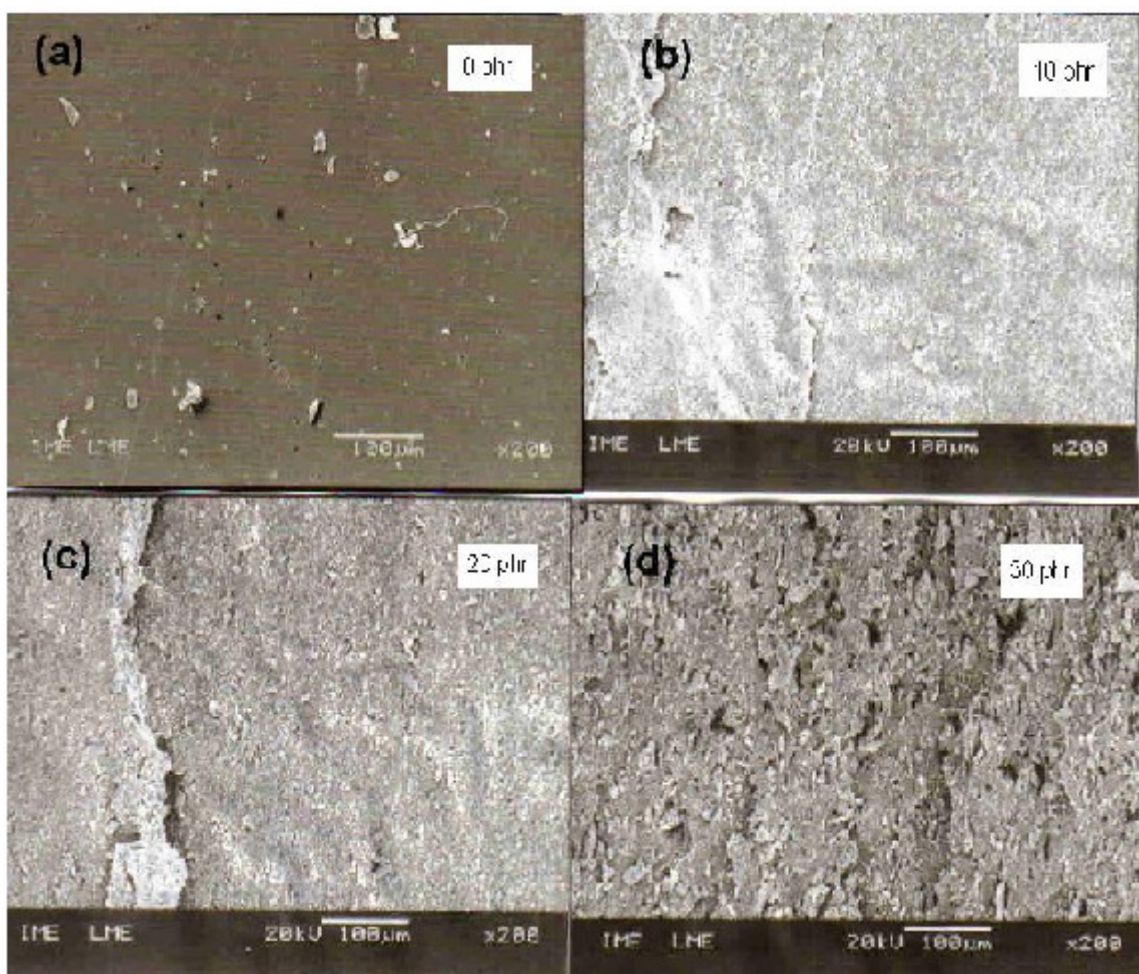


Figura 118 - Fotomicrografias das superfícies de fraturas das composições NBR-33 após ensaio de rasgamento (x 200).

#### 5.14. Espectrometria de ressonância magnética nuclear (NMR)

Um dos parâmetros estruturais mais críticos em materiais elastoméricos é a densidade de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Elastômeros são formados por redes poliméricas compostas por ligações cruzadas e esta característica química afeta bastante os movimentos de cadeia e é determinante no controle das propriedades mecânicas do produto final. A técnica de RMN pode ser aplicada para investigar tais materiais [161-162].

Quando inclusões sólidas são adicionadas a sistemas elastoméricos suas propriedades mecânicas e de inchamento são intensamente modificadas, em que os elastômeros reforçados exibem propriedades específicas, tais como, resposta

elástica não linear ou fortes restrições ao inchamento. O elastômero reforçado mostra o comportamento essencialmente controlado por dois parâmetros: as interações na interface matriz/partícula e o estado de dispersão das cargas [163].

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma espectroscopia que analisa o comportamento do spin nuclear perante a ação de um campo magnético externo e forte. Portanto, vários núcleos sofrem o fenômeno da RMN. Dentre as vantagens desta técnica estão, não somente informações sobre estrutura química, mas também propriedades físicas relacionadas a mobilidade molecular.

Com a técnica de ressonância em baixo campo é possível obter informações detalhadas da dinâmica molecular de macromoléculas. Existem várias formas de adquirir dados de RMN de baixo campo. Porém a base dos experimentos parte do seguinte princípio: após a emissão de um pulso de radiofrequência, ocorre o processo de decaimento livre de indução dos núcleos de hidrogênio e o sinal gerado é proporcional ao número total de hidrogênios da amostra. Entretanto, um tempo de espera é necessário antes de iniciar a aquisição dos sinais, este tempo é denominado de intervalo de reciclo entre os pulsos de  $90^\circ$ . Esta técnica investiga a mobilidade molecular de amostras complexas no domínio do tempo e permite, a princípio, que se identifiquem contribuições de domínios com mobilidades distintas na amostra. Assim, dois tempos de relaxação fornecem informações sobre a mobilidade molecular: os tempos de relaxação longitudinal ou spin-rede ( $T_1$ ) e de relaxação transversal ou spin-spin ( $T_2$ ) [164].

A estrutura química pode derivar de análises de espectros de RMN, enquanto que muitas propriedades, dentre elas, densidade de ligações cruzadas, envelhecimento, propriedades mecânicas, etc. dependem da mobilidade do arranjo molecular e podem ser caracterizadas utilizando os tempos de relaxação de RMN, em particular  $T_1$  e  $T_2$  [164-165].

Os tempos de relaxação de RMN são muito sensíveis para movimentos moleculares no estado sólido e líquido e conseqüentemente, para estruturas em rede nos polímeros termorrígidos (crosslinked). Através da técnica de RMN pode ser medido dois tempos de relaxação:  $T_1$  (tempo de relaxação spin-rede) e  $T_2$  (tempo de

relaxação spin-spin). Ambos são sensíveis a movimentos moleculares, mas em diferentes faixas de frequências. Enquanto  $T_1$  é sensível para movimentos na faixa de frequência de ressonância, no caso 15MHz,  $T_2$  é mais sensível para movimentos moleculares lentos na faixa característica para polímeros [164-165].

O tempo de relaxação  $T_1$  é entendido como um tempo que descreve o retorno de magnetização ao equilíbrio térmico após perturbação da amostra através de pulsos de radiofrequência, enquanto  $T_2$  é caracterizado como uma constante de tempo por decaimento do sinal.

O parâmetro  $T_2$  é frequentemente utilizado para caracterizar o estado de densidade de ligações cruzadas das amostras com relação à mobilidade da rede ( $T_{21}$ ); e da extremidade de cadeias hidrocarbônicas e mobilidade de moléculas pequenas ( $T_{22}$ ). Os valores de  $T_{21}$  e  $T_{22}$  são correspondentes às variações na mobilidade molecular, causadas provavelmente por variações nas densidades de ligações cruzadas das amostras, ou seja, valor de  $T_2$  mais alto corresponde a mobilidade mais alta das moléculas; valores de  $T_2$  mais baixo corresponde a densidade de ligações cruzadas mais elevada.

A Figura 119 e Tabela 13 mostram uma dependência do tempo de relaxação  $T_1$  com o conteúdo de celulose II, onde se observa que com o aumento da quantidade de celulose II, os tempos de relaxação para as composições NBR-33 diminuem.

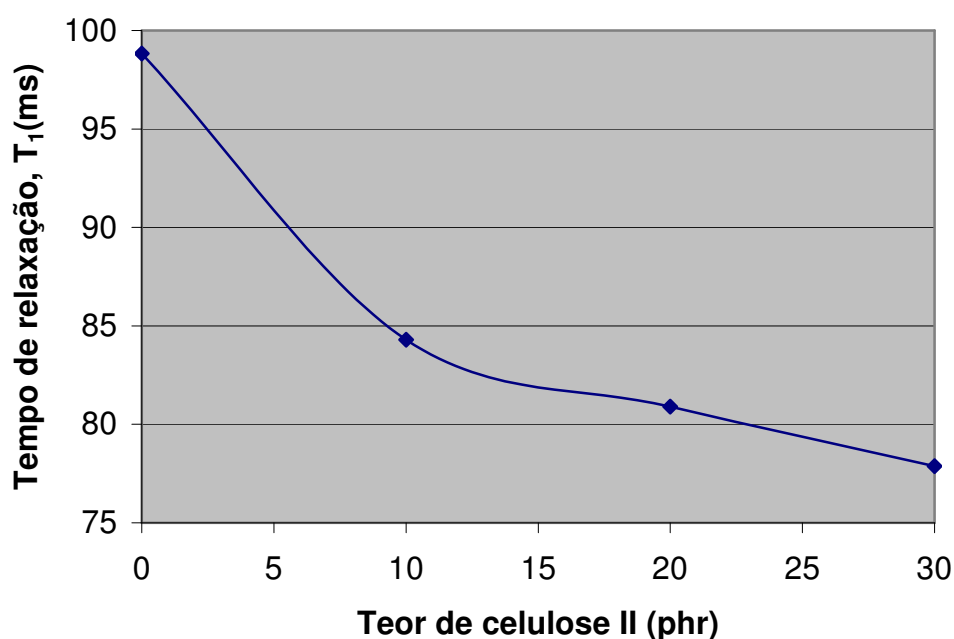


Figura 119 – Tempo de Relaxação  $T_1$  a  $100^\circ\text{C}$  como função da concentração de celulose II das composições NBR-33/Cel II

Tabela 13–  $T_1$  como função do Teor de celulose II das composições NBR-33/cel II

Cellulose (phr)	$T_1$ (ms)
0	98.83
10	84.30
20	80.90
30	77.88

Analisando os sinais de decaimento  $T_2$  (Anexo 8), observa-se um decréscimo tanto em  $T_{21}$  como em  $T_{22}$  (Tabela 14), que indica a mesma tendência como das análises de  $T_1$ , sendo os resultados de  $T_1$  mais sensíveis a ao aumento do teor de celulose II na matriz. A razão para tempos de relaxação mais curtos se encontra na imobilização das moléculas envolvidas com a celulose II.

Tabela 14 – Resultados das análises de NMR para as composições NBR-33/Cel II (medidas de T2)

Amostra	T <sub>21</sub> (ms)	T <sub>22</sub> (ms)
NBR-33/0	2,35	0,00
NBR33/10	1,12	6,32
NBR-33/20	1,10	5,95
NBR-33/30	1,03	5,59

Estudos do envelhecimento entre a composição NBR-33/0 sem celulose II e a composição com máximo de celulose NBR-33/30 mostraram um efeito maior do envelhecimento na segunda amostra. Através da Figura 120, verificou-se que a inclinação da curva azul (NBR-33/30) é 3x maior do que a curva preta (NBR-33/0), cujos valores da inclinação estão na Tabela 15. Estes resultados corroboram os resultados da determinação de densidade de ligações cruzadas após envelhecimento acelerado (item 4.3.9), em que o envelhecimento promove um aumento na densidade de ligações cruzadas e conseqüentemente na rigidez do material, reduzindo a mobilidade molecular das cadeias elastoméricas que estão envolvidas pela celulose II.

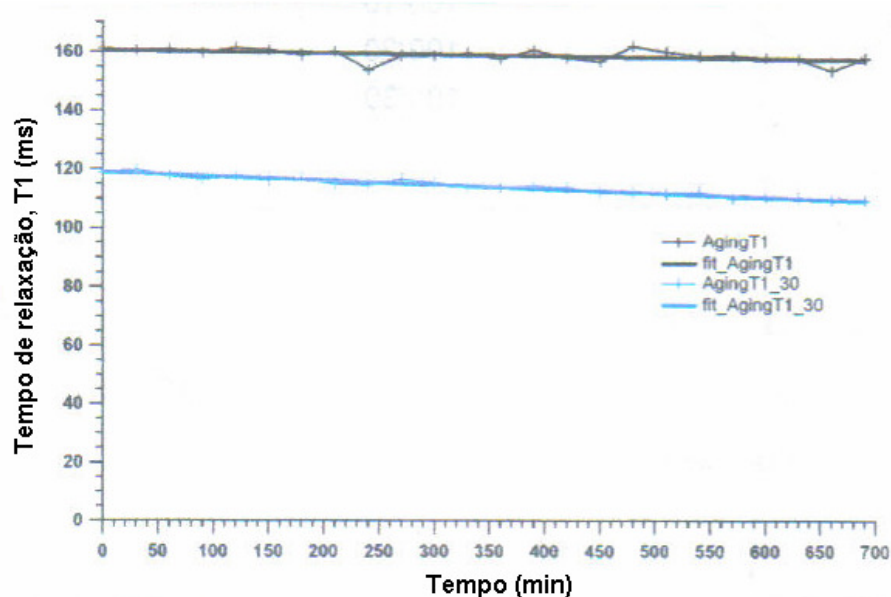


Figura 120 – Curvas de T<sub>1</sub> versus Tempo para amostras submetidas a envelhecimento durante 12 horas a 120°C das composições NBR-33/0 e NBR-33/30

Tabela 15 – Inclinações das curvas do tempo de relaxação de amostras envelhecidas num período de 12 horas a 120°C

Amostra	Inclinação
NBR-33/0	-0,005
NBR-33/30	-0,014

#### 5.15. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A dispersão da celulose II na matriz elastomérica foi avaliada pela realização de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), que pode ser visualizada na Figura 121. Nesta Tese, é mostrada apenas a composição NBR-33 que contém 20 phr de celulose II.

A Figura 121 mostra a excelente distribuição e dispersão da celulose II na matriz elastomérica que está relacionada com o processo de co-precipitação empregado neste trabalho. É verificada a formação de agregados de partículas de celulose II com dimensões em torno de 50 a 100nm e apresentando uma forma esférica. As dimensões destes agregados comprovam a formação de um material nanocompósito.

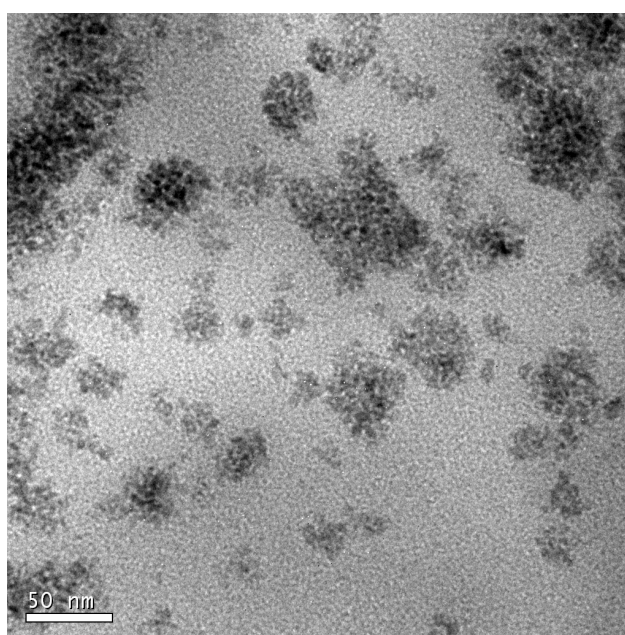


Figura 121– Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das composições NBR-33 com 20 phr de celulose II

## 5.16. Conclusões

- 1) O sistema de co-coagulação utilizado para a incorporação da celulose II no copolímero de butadieno e acrilonitrila se mostrou eficiente e permitiu a obtenção de materiais compósitos de cor clara, oferecendo maiores vantagens de aplicações em relação aos compósitos elastoméricos obtidos com negro de fumo;
- 2) Através da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi possível comprovar que o sistema utilizado permitiu a obtenção de nanomateriais, e isto foi confirmado através da observação de domínios de aglomerados do componente celulósico em uma escala de 50 a 100nm;
- 3) A presença da celulose II teve uma grande influência nas propriedades reológicas das composições elastoméricas obtidas, tais como, viscosidade dinâmica real, torque elástico e módulo elástico, indicando a existência de interação borracha-celulose II;
- 4) Com relação aos parâmetros de cura observou-se, de maneira geral que, para as duas composições analisadas, a adição gradual da celulose II teve influência no processo de vulcanização;
- 5) O teor limite de celulose II que permitiu obter bom desempenho de propriedades foi de 20 phr;
- 6) Dois fatores relevantes foram considerados na avaliação das propriedades dos nanocompósitos obtidos com os dois tipos de borracha nitrílicas utilizados nesta Tese: o peso molecular e o teor de butadieno do elastômero;
- 7) A borracha N726 (NBR-27) possui peso molecular e teor de butadieno mais elevado que a N615B (NBR-33). Dos nanocompósitos desenvolvidos, os obtidos com a matriz elastomérica NBR-27 apresentaram um melhor desempenho;
- 8) O melhor desempenho dos nanocompósitos NBR-27, quanto ao efeito do peso molecular foi verificado nas seguintes propriedades:
  - Viscosidade e relaxação Mooney
  - Propriedades reológicas
  - Propriedades reométricas
- 9) O melhor desempenho dos nanocompósitos NBR-27, quanto ao efeito do teor de butadieno, foi verificado com relação às seguintes propriedades:
  - Propriedades Reométricas – através de investigações de Wolff para avaliação da dispersão do componente celulósico na matriz elastomérica.



- Densidade de ligações cruzadas e avaliação da interação borracha-celulose II utilizando as Equações de Kraus e Cunnenn-Russel;
- Propriedades mecânicas
- Estudo da topografia de superfícies de fraturas dos corpos-de-prova de tração e rasgamento através da microscopia eletrônica de varredura (SEM)

10) Os resultados das análises termogravimétricas mostraram que a celulose II não alterou a estabilidade térmica das composições desenvolvidas e através do estudo da energia de ativação, por DSC, para as composições que obtiveram melhor desempenho de propriedades (NBR-27), observou-se que a energia foi reduzida com a adição de celulose II, o que comprova o favorecimento na velocidade de reticulação;

11) Sobre o envelhecimento acelerado, foi observado que as duas composições desenvolvidas nesta Tese apresentaram resistência ao envelhecimento com a adição de celulose II.

12) Quanto a análise dinâmico-mecânica (DMA) foi observado que, para as composições NBR-27, a influência da celulose II no aumento do módulo elástico, na região acima da temperatura de transição vítrea, indica uma maior tenacidade do material que é consequência do aumento da densidade de ligações cruzadas. A  $T_g$  se manteve inalterada com adição gradual de celulose II;

13) A técnica de RMN de baixo campo permitiu avaliar a influência da celulose II na formação das ligações cruzadas e consequentemente na mobilidade molecular das composições NBR/Cel II através da obtenção dos tempos de relaxação longitudinal spin-rede –  $T_1$

## 7. REFERÊNCIAS

1. BORSCHIVER, S., GUIMARÃES, M.J.O.C., SANTOS, T.N., SILVA, F.C., BRUM, P.R.C. Patenteamento em Nanotecnologia: Estudo do setor de Materiais Poliméricos Nanoestruturados. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, n.4, p. 245-248, 2005.
2. ALEXANDRE, M. DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties, and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v.R28, n. 1-2, p.1-63, 2000.
3. PAIVA, L.B., MORALES A.R., GUIMARÃES, T.R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.16, n.2, p.136-140, 2006.
4. BOURBIGOT, S., DEVAUX, E., FLAMBARD, X. Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite textiles. **Polymer Degradation and Stability**, v.75, n.2, p. 397-402, 2002.
5. BEYER, G. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. **Plastics Additives & Compounding**, v.4, n.10, p.22-28, 2002.
6. MARTINS, A.F. **Nanocompósitos de Borracha Natural e Celulose II**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.
7. MANO, E.B., DIAS, M.L., NUNES, R.C.R. Hybridization of natural and synthetic polymers. **Polymer Preprints**, v.47, n.1, p.115-117, 1998.
8. CHANG, J.-H., PARK, D.-K. Nanocomposites of poly(ethylene terephthalate-co-ethylene-naphthalate) with organoclay. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.39, n.21, p.2581-2588, 2001.

9. ROSATO, D.V. An overview of composites Em: LUBIN, G., **Handbook of composites**. New York: van Nostrand Reinhold, 1982. p. 1-14.
10. GONSALVES, K.E., CHEN, X. Inorganic Nanostructured Materials. Em: **Concise Polymeric Materials Encyclopedia**. London: CRC Press, 1999, p. 676-677.
11. HAMED, G.R. Reinforcement of rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 73, n.3, p.524-533, 2000.
12. CHABERT E., DENDIEVEL R., GAUTHIER C., CAVAILLÉ, J.-Y. Prediction of the elastic response of polymer based nanocomposites: a mean field approach and discrete simulation. **Composites Science and Technology**, v.64, n.2, p.309-316, 2003.
13. KOJIMA, Y., USUKI, A., KAWASUMI, M., OKADA, A., FUKUSHIMA, Y., KARAUCHI, T., KAMIGAITO, O. Mechanical properties of nylon-6-clay hybrid, **Journal of Materials Research**, v.8, n.5, p.1185-1189, 1993.
14. GORRASI, G, TORTORA, M., VITTORIA, V.. POLLET, E., LEPOITTEVIN, B., ALEXANDRE, M., DUBOIS, P. Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion. **Polymer**, v.44, n.8, p. 2271-2279, 2003.
15. ZHENG, X., WILKIE, C.A. Flame retardancy of polystyrene nanocomposites based on an oligomeric organically-modified clay containing phosphate. **Polymer Degradation and Stability**, v.81, n.3, p.539-550, 2003.
16. WANG, Y., CHEN, F.-B., LI, Y.-C., WU, K.-C. Melt processing of polypropilene/clay nanocomposites modified with maleated polypropilene compatibilizers. **Composites, Part B: Engineering**, v.35B, n.2, p. 111-124, 2004.
17. LEBARON, P.C., WANG, Z., PINNAVAIA, T.J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, v.15, n.1-2, p.11-29, 1999.

18. KRISHNAMOORTI, R., YUREKLI, K. Rheology of polymer layered silicate nanocomposites. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.6, n.5,6, p. 464-470, 2001.
19. OKADA, A., FUKUMORI, K., USUKI, A., KOJIMA, Y., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. Rubber-clay hybrid – synthesis and properties. **Polymer Preprints**, v.32, n.3, p.540-541, 1991.
20. OKADA, A., USUKI, A. The chemistry of polymer-clay hybrids. **Materials Science and Engineering**, v.C3, n.2, p.109-115, 1995.
21. HAMBIR, S., BULAKH, N., JOG, J.P. Polypropylene/clay nanocomposites: Effect of compatibilizer on the thermal, crystallization and dynamic mechanical behavior. **Polymer Engineering and Science**, v.42, n.9, p.1800-1807, 2002.
22. YAO, H., ZHU, J., MORGAN, A.B., WILKIE, C.A. Crown ether-modified clays and their polystyrene nanocomposites **Polymer Engineering and Science**, v.42, n.9, p.1808-1814, 2002.
23. PANTOUSTIER, N., LEPOITTEVIN, B., ALEXANDRE, M., KUBIES, D., CALBERG, C., JERONE, R., DUBOIS, P. Biodegradable polyester layered silicate nanocomposites based on poly( $\epsilon$ -caprolactone). **Polymer Engineering and Science**, v.42, n.9, p.1928-1937, 2002.
24. CAVAILLE, J.-Y., VASSOILE R., THOLLET, G., RIOS, L., PICHOT, C. Structural morphology of poly(styrene)-poly(butylacrylate) polymer-polymer composites studied by dynamic mechanical measurements. **Colloid and Polymer Science**, v.269, n.3, p.248-258, 1991.
25. OCONNOR K.M., TSAUR, S.L. Phase rearrangement in two-stage emulsion polymers of butyl acrylate and styrene: mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v.33, n.6, p.2007-2027, 1987.

26. VARGHESE, S., KOCSIS, K.-J. Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. **Polymer**, v.44, n.17, p.4921-4927, 2003.
27. TIAN, M., QU, C., FENG, Y., ZHANG, L. Structure and properties of fibrillar silicate/SBR composites by direct blend process. **Journal of Materials Science**, v.38, n.24, p.4917-4924, 2003.
28. ARROYO, M., MANCHADO, M.A.L., HERRERO, B. Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds. **Polymer**, v.44, n.8, p. 2447-2453, 2003.
29. ZHU, A.-J., STERNSTEIN, S.S. Nonlinear viscoelasticity of nanofilled polymers: interfaces, chain statistics and properties recovery kinetics. **Composites Science and Technology**, v.63, n.8, p.1113-1126, 2003.
30. DANNENBERG, E.M. Effects of surface chemical interactions on the properties of filler-reinforced rubbers. **Rubber Chemistry Technology**, v.48, n.3, p.410-444, 1975.
31. MARTINS, A.F., VISCONTE, L.L.Y., NUNES, R.C.R. Evaluation of Natural Rubber and Cellulose II Compositions by Curing and Mechanical Properties. **Kautschuck Gummi Kunststoffe**, v.55, n.12, p.637-641, 2002.
32. VAIA, R.A., GIANNELIS, E.P. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model Predictions and Experiment. **Macromolecules**, v.30, n. 25, p.8000-8009, 1997.
33. WANG, M.J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates. **Rubber Chemistry and Technology**, v.71, p. 520-589, 1998.
34. LUGINSLAND, H.-D. Influence of different silanes on the reinforcement of silica-filled rubber compounds. **Rubber Chemistry and Technology**, v.75, n.4, p.563-579, 2002.

35. FREAKLEY, P.K., PAYNE, A. R. Dynamic Force-Deformation Properties. Em: **Theory and Practice of engineering with rubber**. London: Applied Science Publishers, 1978, cap.3, p.56-107.
36. PAYNE, R., The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I; **Journal of Applied Polymer Science**, v.6, p.57-63, 1962.
37. PAYNE, R., A.; Dynamic Properties of Heat-Treated Butyl Vulcanizates. **Journal of Applied Polymer Science** v.7, p.873-885, 1963 .
38. WOLFF, S. Filler-Elastomer Interactions. Part I. Silica Surface Energies and Interactions with Model Compounds. **Rubber Chemistry and Technology**, v.64, p.559-577, 1991.
39. WOLFF, S., WANG M.J. Filler-Elastomer Interactions. Part IV. The Effect of the Surface Energies of Fillers on Elastomer Reinforcement. **Rubber Chemistry and Technology**, v.65, p.329-343, 1992.
40. TAN, E.-H., WOLF, S., HADDEMAN, M., GREWATTA, H.P., WANG, M.-J. Filler-Elastomer Interactions. Part IX. Performance of Silicas in Polar Elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, v.66, p.595-605, 1993.
41. BSANDYOPADHYAY, S., DE, P.P, TRIPATHY, D.K., DE, S.K. Influence of surface oxidation of carbon black on its interaction with nitrile rubbers. **Polymer**, v.37, p.353-357, 1996.
42. KRAUS, G. Reinforcement Em: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, editado por H. F. Mark, N. G. Gaylord e N. M. Bikales, John Wiley & Sons, 1970, v.12, p.42.
43. GERSPACHER, M., O'FARREL, C.P. Filler-Filler and Filler-Polymer Interactions as a Function of In Rubber Carbon Black Dispersion. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v.51, n.7-8, p.488-495, 1998.

44. HUBER, G., VILGIS, T.A. Universal Properties of Filled Rubbers: Mechanisms for Reinforcement on Different Length Scales. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v. 52, n.2, p.102-107, 1999.
45. LEBLANC, J.L. Elastomer-Filler Interactions and the Rheology of Filled Rubber compounds. **Journal of Applied Polymer Science**, v.78, p.1541-1550, 2000.
46. HEINRICH, G., KLUPPEL, M., VILGS, T.A. Reinforcement of Elastomers. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v.6, n.3, p.195-203, 2002.
47. MÉLE, P., MARCEAU, S., BROWN, D., PUYDT, Y., ALBÉROLA, N.D. Reinforcement effects in fractal structure filled rubber. **Polymer**, v.43, n.20, p.5577-5586, 2002.
48. NIEDERMEIER, W., FROHLICH, J., LUGINSLAND, H.D. Reinforcement Mechanism in the Rubber Matrix by Active Fillers. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v.55, n.7-8, p.356-366, 2002.
49. MAIER, P.G., GORITZ, D. Molecular Interpretation of the Payne Effect. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v.49, n.1, p.18-21, 1996.
50. GORITZ, D., RAAB, H., FROLICH, J., MAIER, P.G. Surface Structure of Carbon black and Reinforcement. **Rubber Chemistry and Technology**, v.72, p.929-945, 1999.
51. SARVESTANI, A.S., PICU, C.R. Network model for the viscoelastic behavior of polymer nanocomposites. **Polymer**, v.45, n.22, p.7779-7790, 2004.
52. NUNES, R.C.R., MARTINS, A.F., VISCONTE, L.L.Y., PEREIRA, R.A., PEREZ, C.A.C., MANO, E.B. Nanocomposites of Natural Rubber and Cellulose II: Comparison between Different Processes of Preparation. **Journal of Rubber Research**, v.7, n.1, p.1-13, 2004.

53. KARUNARATNE, S.W., THARMALINGAM, R. Powdered Natural Rubber. **Journal of Rubber Research**, v.54, n.2, p.605-609, 1977.
54. PICKETT, W. Polymer Development in the 1970s. **Rubber Age**, v.103, p.69-71, 1971.
55. BYRNE, P.S., SCHWARZ, H.F. Powdered Rubbers. **Rubber Age**, v.105, n.7, p. 43-47, 1973.
56. SILVA, A.C.O.L. **Preparação e Caracterização de borracha natural em pó** Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1989.
- 57 EVANS, C.W. Compounding and Mixing. Em: **Powdered and Particulate Rubber Technology**. London: Applied Science Publishers LTD, 1978, cap. 3, p. 18-30.
58. AMASH, A., BOGUN, M., SCHUSTER, R.-H. Progress and Concepts for the Continuous Mixing Process of NR Compounds. **Kautschuck Gummi Kunststoffe**, v. 55, n.7, p.250-258, 2002.
59. GÖRL, U., SCHMITT, M., AMASH, A., BOGUN, M. Rubber/Filler Compound Systems in Powder Form. Part 1. **Kautschuck Gummi Kunststoffe**, v.55, n.1-2, p.23-32, 2002.
60. GÖRL, U., SCHMITT, M. Rubber/Filler Compound Systems in Powder Form. Part 2. **Kautschuck Gummi Kunststoffe**, v.55, n.10, p 502-511, 2002.
61. LIU, Y., FAN, Z., MA, H., TAN, Y., QIAO, J. Application of nano powdered rubber in friction materials. **Wear**, v.261, n.2, p.225-229, 2006.
62. MINARI, R.J., GUGLIOTTA, L.M., VEJA, J.R., MEIRA, G.R. Continuous emulsion copolymerization of acrylonitrile and butadiene. Computer simulation study for



- improving the rubber quality and increasing production. **Computers and Chemical Engineering**, v.31, n.9, p.1073-1080, 2007.
63. IOZZI, M.A., MARTINS, M.A., MATTOSO, L.H.C. Propriedades de Compósitos Híbridos de Borracha Nitrílica, Fibras de Sisal e Carbonato de Cálcio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, n.2, p.93-98, 2004.
64. YASIN, T., SHAMSHAD, A., YOSHII, F., MAKUUCHI, K. Effect of acrylonitrile content on physical properties of electron beam irradiated acrylonitrile-butadiene rubber. **Reactive & Functional Polymers**, v.57, n.2-3, p.113-118, 2003.
65. GARBARCZYK, M., KUHN, W., KLINOWSKI, J., JURGA, S. Characterization of aged nitrile rubber elastomers by NMR spectroscopy and microimaging. **Polymer**, v.43, n.11, p.3169-3172, 2002.
66. BRYDSON, J. A. Acrylonitrile-Butadiene Rubbers (NBR). Em: **Rubber materials and their compounds**. London: Elsevier Applied Science, 1988, cap.9, p. 187-205.
67. DUNN, J.R., COULTHARD, D.C., PFISTERER, H.A. Advances in Nitrile Rubber Technology. **Rubber Chemistry and Technology**, v.51, n.4, p.389-405, 1978.
68. BARLOW, F.W. Elastomers: Nitrile, Polysulfide and Reclaimed Rubbers. **Rubber Compounding – principles, materials and techniques**. New York: Marcel Dekker Inc, 1988, cap 5, p. 75-95.
69. CHAKRABORTY, S., BANDYOPADHYAY, S., AMETA, R., MUCHOPADHYAY, R., DEURI, A.S. Application of FTIR in characterization of acrylonitrile-butadiene rubber (nitrile rubber). **Polymer Testing**, v.26, n.1, p.38-41, 2007.
70. AFFONSO, J.E.S. Título tese. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1994.

71. DUNN, J.R., BLACKSHAW, G.C. NBR Chemistry and markets, A contribution by Polysar **Limited to the Energy Rubber Group Educational Symposium**, Dallas, TX, September 24, 1985, p. 5
72. <http://www.flexglobal.com.br/pt/pefxvoce/apresentações>.
73. <http://www.bnds.gov.br/conhecimento/bnset/borrach2.pdf>
74. <http://www.global21.com.br/informessetoriais>
75. ANUÁRIO BRASILEIRO DA BORRACHA –ABB- 2007
76. GORTON, T. Latex Product Manufacturing Technology Em: **Rubbers Products Manufacturing Technology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1994, p.823-843.
77. BLACKLEY, D.C. Introduction: General nature of a latex. Em: **Polymer Latices Science and Technology**. London: Chapman & Hall, 2 ed., 1997. Cap. 1, p.1-70
78. KAPLAN, D.I. Em: **Biopolymers from Renewable Resources**, Springer Verlag 1998, p.47-61.
79. BRANDT, K., SCHUSTER, R.H., NUNES, R.C.R. Influence of Process Parameters on the Viscoelastic Behavior of NBR-Cell 2-Nanocomposite-Mixtures. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v.59, n.10, p.511-515, 2006.
80. GINDL, W., KECKES, J. All-cellulose nanocomposite. **Polymer**, v.46, n.23, p.10221-10225, 2005.
81. EINFELDT, J., MEIßNER, D., KWASNIEWSKI, A. Polymerdynamics of cellulose and other polysaccharides in solid state-secondary dielectric relaxation processes. **Progress in Polymer Science**, v.26, n.9, p.1419-1472, 2001.
82. ZHBANKOV, R.G., FIRSOV, S.P., BUSLOV, D.K., NIKONENKO, N.A., MARCHEWKA, M.K. RATAJCZAK, H. Structural physico-chemistry od cellulose

- macromolecules. Vibrational spectra and structure of cellulose. **Journal of Molecular Structure**, v.614, n.1-3, p.117-125, 2002.
83. ZUGENMAIER, P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. **Progress in Polymer Science**, v.26, n.9, p.13431-1417, 2001.
84. OH, S.Y., YOO, D.I., SHIN, Y., KIM, H.C., KIM, H.Y., CHUNG, S.C., PARK, W.H., YOUK, J.H. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v.340, n.15, p.2376-2391, 2005.
85. ZHANG, J., ELDER, T.J., PU, Y., RAGAUSKAS, A.J. Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v.69, n.3, p.607-611, 2007.
86. KIM, I.S., KIM, J.P., KWAK, S.Y., KO, Y.S., KWON, Y.K. Novel regenerated cellulosic material prepared by an environmentally-friendly process. **Polymer**, v.47, n.4, p.1333-1339, 2006.
87. STAUDINGER, H. Cellulose, hemicellulose and lignin. **Zellstoff und Papier**, v.18, p.449-456, 1938.
88. SIMON, I., GLASER, L., SCHERAGA, H.A., MANLEY, R.S.J. Structure of cellulose. 1. Low energy conformations of single chains. **Macromolecules**, v.21, n.4, p.983-990, 1988.
89. MANSIKKAMÄKI, P., LAHTINEN, M., RISSANEN, K. The conversion from cellulose I to cellulose II in NaOH mercerization performed in alcohol-water systems: An X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, v.68, n.1, p.35-43, 2007.
90. NORTHOLT, M.G., BOERSTOEL, H., MAATMAN, H., HUISMAN, R., VEURINK, J., ELZERMAN, H. The structure and properties of cellulose fibres spun from an anisotropic phosphoric acid solution. **Polymer**, v.42, n.19, p.8249-8264, 2001.

91. CHEN, W., LICKFIELD, G.C., YANG, C.Q. Molecular modeling of cellulose in amorphous state part II: effects of rigid and flexible crosslinks on cellulose. **Polymer**, v.45, n.21, p.7357-7365, 2004.
92. MITCHELL, R.L., DAUL, G.C. Rayon. In: MARK, H.F., MCKETTA, J.J., OTHMER, D.F. **Encyclopedia of Chemical Technology**, New York: John Wiley & Sons Inc., 1968, v.17, p.168-207
93. MITCHELL, R.L., DAUL, G.C. Xanthates. In: MARK, H.F., MCKETTA, J.J., OTHMER, D.F. **Encyclopedia of Chemical Technology**, New York: John Wiley & Sons Inc., 1969, v.22, p.419-429.
94. HON, D.N.S. Cellulose: a wonder material with promising future. **Polymer News**, v.13, n.5, p.134-140, 1988.
95. SEYMOR, R.B., CARRAHER, C.E. Naturally occurring polymers Em: **Polymer Chemistry – an introduction**. New York: Marcel Dekker, 1988, p.182.
96. VIGO, T.L. Interaction of cellulose with other polymers: retrospective and prospective. **Polymers for Advanced Technologies**, v.9, n.9, p.539-548, 1998.
97. PERES, AUGUSTO CESAR DE CARVALHO, NUNES, REGINA CÉLIA REIS, VISCONTE, LEILA LÉA YUAN. Processos de Obtenção de Composições Homogêneas de Celulose, Seus derivados e Elastômeros e suas Composições. **BR 0105116**, 13 de julho de 2004.
98. LAPA, V.L.C., SUAREZ, J.C.M., VISCONTE, L.L.Y., NUNES, R.C.R. Fracture behavior of nitrile rubber – cellulose II nanocomposite. **Journal of Materials Science**, v.42, n.24, p.9934-9939, 2007.
99. American Society for Testing and Materials  
a) ASTM D 1646-00a – “Rubber-Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer)”

- b) ASTM D 6204-01 – Rubber-Measurement of Unvulcanized Rheological Properties Using Rotorless Shear Rheometers”
- c) ASTM D 3187-85 “Rubber-Evaluation of NBR (acrylonitrile-butadiene rubber)”
- d)ASTM D 2084-81 “Rubber property-vulcanization characteristics using oscillating disk cure meter”
- e) ASTM D 3182-85 – “Rubber – Materials, Equipment and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets”.
- f) ASTM D 412-98a – “Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers Tension”.
- g) ASTM D 624-98 – “Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers”.
- h) ASTM D 2240-97 – “Rubber Property – Durometer Hardness”.
- i) ASTM D 2632-96 – “Rubber Property – Resilience by Vertical Rebound”.
- j) ASTM D 395-98 – “Rubber Property – Compression Set”.
- k) DIN 53516 – “Abrasion Tester”
- l) ASTM D 573-81 – “Rubber-Deterioration in na Air Oven”.
- m) ASTM D 1349-78 – “Rubber – Standard Temperatures and Atmospheres for Testing and Conditioning”.

100. DICK, J.S., HARMON, C., VARE, A. Quality assurance of natural rubber using the rubber process analyser. **Polymer Testing**, v.18, n.5, p.327-362, 1999.

101. SOMMER, J.G. Physical properties and their meaning. **Rubber World**, v.214, n.3, p.16-19, 1996.

102. JACQUES, J.E. Principles of Compounding. Em: **Rubber Technology and Manufacture**. London: Newnes-Butterworths, 1982, cap.9, p.367-404.

103. DUVDEVANI, I. Processability by Mooney relaxation for isobutylene elastomers. **Rubber World**, v.217, n.4, p.18-21, 1998.

104. DICK, J.S., COUSINS, W., DICK, J. S. Effective processability measurements of acrylonitrile butadiene rubber. **Rubber World**, v.217, n.4, p.28-35, 1998.

105. LEBLANC, J.L. Dynamic Strain Methods to Probe the Morphology of Uncured Rubber Compounds. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, p.49, n.4, p.258-266, 1996.
106. LAPA, V.L.C., VISCONTE, L.L.Y., AFFONSO, J.E.S., NUNES, R.C.R. Aluminum hydroxide and carbon black filled NBR/PVC composites- vulcanization and processability studies. **Polymer Testing**, v.21, n.4, p.443-447, 2002.
107. LAPA, V.L.C., VISCONTE, L.L.Y., NUNES, R.C.R. Processamento e Reometria de nanocompósitos NBR/Celulose II. III **Argentine-Chilean Polymer Symposium** – ARCHIPOL'05 - Córdoba - Argentina–December, 2005.
108. GONZALEZ, E.G.C., COSTA, D.M.R., VISCONTE, L.L.Y., NUNES, R.C.R. Silica and aluminum hydroxide filled compounds. Processing and vulcanization monitoring. **Polymer Testing**, v.20, n.6, p.703-706, 2001.
109. THOMAS, K.T., MATHEW, N.M., JOSEPH, R. Studies on the processability of different forms of natural rubber using torque-rheometer. **International Journal Polymeric Materials**, v.41, n.3-4, p.207-214, mês, 1998.
110. Haake, Laboratory Information 9002-7E, Haake messtechnik GmbH, Germany, 1989.
111. Haake, Laboratory Information 9002-11E, Haake messtechnik GmbH, Germany, 1989.
112. GOODRICH, J.E., PORTER, R.S. A Rheological Interpretation of Torque-Rheometer Data. **Polymer Engineering and Science**, v.7, n.1, p.45-51P, 1967.
113. BRETAS, R.E.S.; DÁVILA, M.A. Em: **Reologia de Polímeros Fundidos**. São Carlos, UFSCar, 2000.

114. FLORY, P.J. Em: **Principles of Polymer Chemistry**. New York: Cornell University Press, 1953.
115. FLORY, P.J., Rehner, J.J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling. **Journal of Chemical Physics**, v.11, p.521-526, 1943.
116. NUNES, R.C.R. **Celulose regenerada em compósitos elastoméricos** Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 145p., 1989.
117. LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E.E.C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. p. 213-322.
118. KRAMER, O., HVIDT, S., FERRY, J.D. Dynamic Mechanical Properties. Em: **Science and Technology of Rubber**. New York: Academic Press, 1994, Cap. 5, p. 211-316.
119. DICK, J.S., PAWLOWSKI, H. Rubber characterization by applied strain variations using the rubber process analyzer. **Rubber World**, v.211, n.4, p.20-26, 1995.
120. TEH, P.L., MOHD ISHAK, Z.A., HASHIM, A.S., KOCSIS, J.K., ISHIAKU, U.S. On The Potential of Organoclay with respect to Conventional Fillers (Carbon Black, Silica) for Epoxidized natural Rubber Compatibilized natural Rubber Vulcanizates. **Journal of Applied Polymer Science**, v.94, n.6, p.2438-2445, 2004.
121. CHOUGH, S-H., CHANG, D-H. Kinetics of Sulfur Vulcanization of NR, BR, SBR, and Their Blends Using a Rheometer and DSC. **Journal of Applied Polymer Science**, v.61, n.3, p.449-454, 1996.

122. YEHA, A.A., STOLL, B. Kinetics of Vulcanization of Nitrile-Butadiene Rubber. **Kautschuck Gummi Kunststoffe**, v.40, n.10, p.950-952, 1987.
123. WOLFF, S. Measurement of crosslinking isotherm with the Agfa Vulcameter and the oscillation elastometer; their kinetic and technical interpretation. **Kautschuck Gummi Kunststoffe**, v.18, n.1, p.24-25, 1965.
124. WOLFF, S. New possibility of characterizing the mode of action of carbon blacks in 1,5-polyenes. **Kautschuck Gummi Kunststoffe**, v.23, n.1, p.7-14, 1970.
125. BOONSTRA, B.B. Reinforcement by fillers. Em: **Rubber Technology and Manufacture**, London: Newnes-Butcher Worths, 1982, Cap.7, p.227-261.
126. TAN, E-H., SIEGFRIED, W., HADDEMAN, M., GREWATTA, H.P., WANG, M-J. Filler-Elastomer Interactions. Part IX. Performance of Silicas in polar Elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, v.66, n.4, p.594-604, 1993.
127. WOLFF, S., WANG, M-J. Filler-elastomer interactions. Part IV. The effect of the surface energies of fillers on elastomers reinforcement. **Rubber Chemistry and Technology**, v.65, n.2, p.329-342, 1992.
128. BOONSTRA, B.B. Role of particulate fillers in elastomer reinforcement: a review. **Polymer**, v.20, n.6, p.691-704, 1979.
129. HARWOOD, J.A.C. The Physics of Raw and Vulcanised Rubbers. Em: **Rubber Technology and Manufacture**, London: Newnes-Butterworths, 1982, Cap.3, p.56-76.
130. LEE, S., PAWLOWSKI, H. Method for estimating the chemical crosslink densities of cured natural rubber and styrene-butadiene rubber. **Rubber Chemistry and Technology**, v.67, n.5, p.854-858, 1994.
131. BOONSTRA, B.B., TAYLOR, G.L. Swelling of filled rubber vulcanizates. **Rubber Chemistry and Technology**, v.38, n.4, p.943-960, 1965.



132. BRUNDRUP, J., IMMERGUT, E.H., GRULKE, E.A., **Polymer Handbook** 4 ed (VII/702, p.154-159)
133. PETHRIK, R.A. **Polymer Yearbook** 2, Harwood Academic Publishers, NY, 1985, p.36
134. ORWELL, R.A. The polymer-solvent interaction parameter  $\chi$ . **Rubber Chemistry and Technology**, v.50, p.451-459, 1977.
135. FEDORS, R.F. Method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. **Polymer Engineering and Science**, v.14, n.2, p.147-154, 1974.
136. KRAUS, G. Swelling of Filler-Reinforced Vulcanizates. **Journal of Applied Polymer Science**, v.7, p.861-871, 1963.
137. LORENZ, O., PARKS, C.R., AKRON, O. The crosslinking efficiency of some vulcanizing agents in natural rubber. **Journal of Polymer Science**, v.50, p.299-312, 1961.
138. CUNNEEN, J.I., RUSSEL R.M. Occurrence and prevention of changes in chemical structure of natural rubber tire tread vulcanizates during service. **Journal of Rubber Research of the Institute of Malaysia**, v.22, pt.3, p.300-308, 1969.
139. DELOCHE, B., SAMULSKI, E.T. Rubber elasticity: a phenomenological approach including orientational correlations. **Macromolecules**, v.21, n.10, (10), p.3107-3111, 1988
140. MANO, E.B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Bletcher Ltda, 1991
141. CORAN, A.Y. Vulcanization. Em: **Science and Technology of Rubber**, New York: Academic Press Inc., 1978.

142. CARLSSON, D.J., LACOSTE, J. A critical comparison of methods for hydroperoxide measurement in oxidized polyolefins. **Polymer Degradation and Stability**, v.32, n.3, p.377-386, 1991.
143. KUMAR, A., COMMEREUC, S., VERNEY, V. Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization. **Polymer Degradation and Stability** v.85, n.2, p.751-757, 2004.
144. CLOUGH, R.L., GILLEN, K.T. Polymer degradation under ionizing radiation: the role of ozone. **Journal of Polymer Science, part A, Polymer Chemistry**, v.27, n.7, p.2313-2314, 1989.
- 145 LUCAS, P., BABA, M., LACOSTE, J., GARDETTE, J.-L. Crosslinking of dienic elastomers resulting from ageing: X-ray diffraction and refractometry measurements. **Polymer Degradation and Stability** v.76, n.3, p.449-453, 2002.
146. MATHEW, N.M., De, S.K. Thermo-oxidative ageing and its effect on the network structure and fracture mode of natural rubber vulcanizates. **Polymer**, v.24, n.8, p.1042-1054, 1983.
147. YANG, P., KOKOT, S. Thermal Analysis of Different Cellulosic Fabrics. **Journal of Applied Polymer Science**, v.60, n.8, p.1137-1146, 1996.
148. SIRCAR, A.K., LAMOND, T.G. Total thermal analysis of NBR vulcanizates. **Rubber Chemistry and Technology**, v.51, n.4, p.647-654, 1978.
149. LOURENÇO, V.L. Aplicação da técnica DSC no Estudo da Vulcanização da borracha nitrílica **Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros**, São Paulo - SP (5-7 de novembro de 1991), pp. 179-183.
150. CHOUGH, S-H., CHANG, D-H. Kinetics of Sulfur Vulcanization of NR, BR, SBR, and Their Bleds Using a Rheometer and DSC. **Journal of Applied Polymer Science**, v.61, n.3, p.449-454, 1996.

151. WUNDERLICH, B. Thermomechanical Analysis and Dilatometry. Em: **Thermal Analysis**. San Diego: Academic Press. Inc., 1990, cap 6, p.351-365.
- 152 HAGEN, R., SALMÉN, L. STENBERG, B. Effects of the type of crosslink on viscoelastic properties of natural rubber. **Journal of Polymer Science: part B: Polymer Physics**, v.34, n.12, p.1997-2006, 1996.
153. AKLONIS, J.J., MACKNIGHT, W.J. Em: **Introduction to Polymer Viscoelasticity**. New York: John Wiley & Sons, 1983, cap.2-4, p.7-77.
154. NAKAJIMA, N., HARRELL, E.R. Contributions of elastomer behavior to mechanisms of carbon black dispersion. **Rubber Chemistry and Technology**, v.57, n.1, p.153-167, 1984
155. TURNER, S. Failure of Plastics. **Rapra Review Reports**, 4(5), p.3-18, 1991.
156. BROSTOW, W., FLEISSNER, M., MÜLLER, W.F. Slow crack propagation in polyethylene determination and prediction. **Polymer**, v.32, n.3, 1991, 419-425.
157. SUAREZ, J.C.M. Influência da radiação gama no comportamento na fratura de mistura de polietilenos reciclados. 1999. 203p. tese de Doutorado. Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano Universidade Federal do Rio de Janeiro
158. RITCHIE, S.J.K., DAVIS, P., LEEVERS, P.S. Brittle-tough transition of rapid crack propagation in polyethylene. **Polymer**, v.39, n.25, p.6657-6663, 1998.
159. SHADU, S., BHOWMICK, A.K. Morphology study of rubber based nanocomposites by transmission electron microscopy and atomic force microscopy. **Journal of Materials Science**, v.40, n.7, p.1633-1642, 2005.

160. MARTINS, A.F., SUAREZ, J.C.M., VISCONTE, L.L.Y., NUNES, R.C.R. Mechanical and fractographic behavior of natural rubber-cellulose II composites. **Journal of Materials Science** v.38, n.11, p.2415-2422, 2003.
161. BORGIA, G.C., FANTAZZINI, P., FERRANDO, A., MADDINELLI, G. Characterization of crosslinked elastomeric materials by  $^1\text{H}$  NMR relaxation time distributions. **Magnetic Resonance Imaging**, v.19, n.3-4, p.405-409, 2001.
162. KARIYO, S., STAPF, S. NMR relaxation dispersion of vulcanized natural rubber. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v.25, n.1-3, p.64-71, 2004.
163. BERRIOT, J., MARTIN, J.F., MONTES, H., MONNERIE, L., SOTTA, P. Reinforcement of model filled elastomers: characterization of the crosslinking density at the filler – elastomer interface by  $^1\text{H}$  NMR measurements. **Polymer**, v.44, n. 5, p.1437-1447, 2003.
164. EVANS, J.N. Ed: **Biomolecular NMR Spectroscopy**, Oxford: Oxford University Press Oxford, 1995.
165. KUHN, W., BARTH, P., HAFNER, S. Materials Properties Imaging of Crosslinking Polymers by NMR. **Macromolecules**, v.27, n.20, p.5773-5779, 1994

## 9. ÍNDICE DE FIGURAS

## Página

Figura 1	Estrutura dos filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio nas galerias	8
Figura 2	Inserção de cadeias poliméricas entre a estrutura lamelar dos argilominerais	8
Figura 3	Representação esquemática de três tipos de compósitos	9
Figura 4	Curvas de módulo elástico <i>versus</i> amplitude de deformação de borracha butílica (IIR) com conteúdo variado de negro de fumo	15
Figura 5	Curvas de $\tan\delta$ <i>versus</i> amplitude de deformação de borracha butílica (IIR) com conteúdo variado de negro de fumo	15
Figura 6	Estrutura desordenada em elastômeros reforçados com negro de fumo em diferentes escalas de comprimento	17
Figura 7	Modelo viscoelástico correspondente à interpretação do Efeito Payne	18
Figura 8	Conexão entre cadeias em rede e partícula de carga aumentando a densidade de ligações	20
Figura 9	a) esferas brancas e pretas significam posições de interações livres e ocupadas. b) as cadeias são ligadas na sequência de números. c) esferas cinzas significam sítios isolados para ligações instáveis.	21
Figura 10	Modelo de cápsula de elastômero	23
Figura 11	Mobilidade de segmentos em cápsula de borracha	23
Figura 12	Modelo de junção de cápsulas	24
Figura 13	Aglomerção ou rede de agregados de carga formados pelo mecanismo de junção de cápsulas	24
Figura 14	Efeito da interação polímero-carga sobre a mobilidade dos segmentos de polímeros e sobre a histerese dinâmica da borracha reforçada	25
Figura 15	Conceito de matéria-prima para a produção de borracha em pó com negro de fumo	29
Figura 16	Produção de borracha em pó baseada em SBR em	29

emulsão e negro de fumo

Figura 17	Diagrama esquemático da preparação de UFPR	30
Figura 18	Copolimerização de butadieno e acrilonitrila para produzir NBR	31
Figura 19	Produção de Borracha Sintética na América latina – 2006	33
Figura 20	Segmentação de mercado em 2006 para borracha nitrílica (NBR)	33
Figura 21	Estrutura do látex de borracha: a)polímero disperso (NBR); b)camada estabilizante (surfactante) e c)fase contínua (álcali)	34
Figura 22	Unidade constitutiva da celulose – Anidroglicose (AGU)	36
Figura 23	Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose	37
Figura 24	Esquema das várias alomorfias de celulose e interconversões	38
Figura 25	Conformações de cadeias de celulose I e celulose II. Linhas pontilhadas indicam ligações de hidrogênio	39
Figura 26	Estruturas cristalinas da celulose I e celulose II vistas ao longo dos eixos das cadeias. Linhas pontilhadas indicam ligações de hidrogênio	40
Figura 27	Reações envolvidas no processo industrial para regeneração da celulose	41
Figura 28	Macrofluxograma do processo industrial para regeneração da celulose com obtenção de viscosose e da fibra de rayon	42
Figura 29	Sistema de co-coagulação das misturas de látex de NBR e xantato de celulose	46
Figura 30	Curva Torque <i>versus</i> Tempo de um teste de viscosidade e relaxação Mooney	49

Figura 31	Vista de seção de corte do projeto do molde do RPA 2000	51
Figura 32	– Curva torque vs tempo relacionada ao estudo da processabilidade em Reômetro de torque Haake.	55
Figura 33	Misturas cruas de NBR-27/Cel II com teores de 10, 20 e 30phr de celulose II	59
Figura 34	Misturas cruas de NBR-33/Cel II com teores de 10, 20 e 30phr de celulose II	60
Figura 35	Curva torque <i>versus</i> tempo dos testes de viscosidade e relaxação Mooney das misturas NBR-27/Cel II	61
Figura 36	Curva torque <i>versus</i> tempo dos testes de viscosidade e relaxação Mooney das misturas NBR-33/Cel II	61
Figura 37	Viscosidade Mooney das misturas cruas NBR/Ce II	63
Figura 38	% de declínio da viscosidade Mooney a 30” após a parada do rotor das misturas cruas NBR-Cel II	63
Figura 39	Viscosidade dinâmica real <i>versus</i> Log taxa de cisalhamento das misturas NBR-27/Cel II a 100°C; 0,5°	65
Figura 40	Viscosidade dinâmica real <i>versus</i> Log taxa de cisalhamento das misturas NBR-33/Cel II a 100°C; 0,5°	65
Figura 41	Torque elástico <i>versus</i> frequência das misturas NBR-27/Cel II a 100°C; 0,5°	67
Figura 42	Torque elástico <i>versus</i> frequência das misturas NBR-33/Cel II a 100°C; 0,5°	67

Figura 43	Torque viscoso <i>versus</i> frequência das misturas NBR-27/Cel II a 100°C; 0,5°	68
Figura 44	Torque viscoso <i>versus</i> frequência das misturas NBR-33/Cel II a 100°C; 0,5°	68
Figura 45	Torque complexo <i>versus</i> viscosidade Mooney das misturas NBR-27/Cel II. Coeficiente de correlação	69
Figura 46	Torque complexo <i>versus</i> viscosidade Mooney das misturas NBR-33/Cel II. Coeficiente de correlação	69
Figuras 47	– Módulo elástico <i>versus</i> frequência das misturas NBR-27/Cel II a 100°C; 0,5°	70
Figuras 48	– Módulo elástico <i>versus</i> frequência das misturas NBR-33/Cel II a 100°C; 0,5°	70
Figura 49	Tan delta <i>versus</i> frequência das misturas NBR-27/Cel II a 100°C; 0,5 <sup>03</sup> .	71
Figura 50	Tan delta <i>versus</i> frequência das misturas NBR-33/Cel II a 100°C; 0,5°	72
Figura 51	Torque elástico <i>versus</i> Log da deformação das misturas NBR-27/Cel II antes da vulcanização, a 100°C e 6 cpm (0,1 HZ)	74
Figura 52	Torque elástico <i>versus</i> Log da deformação das misturas NBR-33/Cel II antes da vulcanização, a 100°C e 6 cpm (0,1 HZ)	74
Figura 53	Módulo elástico <i>versus</i> Log da deformação das misturas NBR-27/Cel II antes da vulcanização, a 100°C e 6 cpm (0,1 HZ)	75



Figura 54	Módulo elástico <i>versus</i> Log da deformação das misturas NBR-33/Cel II antes da vulcanização, a 100°C e 6 cpm (0,1 HZ)	75
Figuras 55	Torque viscoso <i>versus</i> Log da deformação das misturas NBR-27/Cel II não vulcanizadas, a 100°C e 6 cpm (0,1 HZ)	76
Figuras 56	Torque viscoso <i>versus</i> Log da deformação das misturas NBR-33/Cel II não vulcanizadas, a 100°C e 6 cpm (0,1 HZ)	76
Figura 57	Tan delta <i>versus</i> Log da deformação das misturas NBR-27/Cel II não vulcanizadas, a 100°C e 6 com (0,1 HZ)	77
Figura 58	Tan delta <i>versus</i> Log da deformação das misturas NBR-33/Cel II não vulcanizadas, a 100°C e 6 com (0,1 HZ)	77
Figura 59	Curvas reométricas das composições vulcanizáveis NBR-27/Cel II	79
Figura 60	Curvas reométricas das composições vulcanizáveis NBR-33/Cel II	79
Figura 61	Torque mínimo das composições NBR-Cel II	80
Figura 62	Torque máximo das composições NBR-Cel II	80
Figura 63	Tempo de pré-vulcanização das composições NBR-Cel II	81
Figura 64	Tempo ótimo de vulcanização das composições NBR-Cel II	81
Figura 65	Curvas cinéticas para reação de cura das composições NBR-27	83
Figura 66	Curvas cinéticas para reação de cura das composições NBR-33	83

Figura 67	Relação de Wolff em função da fração em peso de celulose II	85
Figura 68	Torque <i>versus</i> tempo das composições NBR-27/Cel II	88
Figura 69	Torque <i>versus</i> tempo das composições NBR-33/Cel II	88
Figura 70	Torque estacionário <i>versus</i> teor de celulose II de todas as composições	89
Figura 71	Torque totalizado <i>versus</i> teor de celulose II de todas as composições	89
Figura 72	Energia mecânica específica <i>versus</i> teor de celulose II de todas as composições	90
Figura 73	Densidade de ligação cruzada das composições NBR-27/Cel II	93
Figura 74	Densidade de ligação cruzada das composições NBR-33/Cel II	94
Figura 75	Correlação entre as frações em volume de borracha inchada e celulose	95
Figura 76	Correlação entre fração em volume de borracha inchada e concentração em peso de celulose II	97
Figura 77	Curvas Tensão <i>versus</i> Deformação das composições NBR-27	99
Figura 78	Curvas Tensão <i>versus</i> Deformação das composições NBR-33	99
Figura 79	Tensão na ruptura das composições NBR/Cel II	100
Figura 80	Resistência ao rasgamento das composições NBR/Cel II	101

Figura 81	Resiliência das composições NBR/Cel II	102
Figura 82	Módulo a 100% das composições NBR/Cel II	102
Figura 83	Dureza das composições NBR/Cel II	103
Figura 84	Perda por abrasão das composições NBR/Cel II	103
Figura 85	Tensão na ruptura antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-27/Cel II	106
Figura 86	Tensão na ruptura antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-33/Cel II	106
Figura 87	Densidade de ligações cruzadas antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-27/cel II	107
Figura 88	Densidade de ligações cruzadas antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-33/Cel II	107
Figura 89	Alongamento antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-27/Cel II	108
Figura 90	Alongamento antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-33/Cel II	108
Figura 91	Dureza antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-27/Cel II	109
Figura 92	Dureza antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-33/Cel II	109
Figura 93	Perda por abrasão antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-27/Cel II	110

Figura 94	Perda por abrasão antes e após envelhecimento em solvente das composições NBR-33/Cel II	110
Figura 95	Retenção de propriedades após envelhecimento das composições NBR-33/Cel II	111
Figura 96	Retenção de propriedades após envelhecimento das composições NBR-33/Cel II	111
Figura 97	– Curva termogravimétrica da celulose II	113
Figura 98	– Curva termogravimétrica da composição NBR-27/0	113
Figura 99	– Curva termogravimétrica da composição NBR-33/0	114
Figura 100	– Curva termogravimétrica da composição NBR-27/10	115
Figura 101	– Curva termogravimétrica da composição NBR-27/20	115
Figura 102	– Curva termogravimétrica da composição NBR-27/30	116
Figura 103	– Curva termogravimétrica da composição NBR-33/10	116
Figura 104	– Curva termogravimétrica da composição NBR-33/20	117
Figura 105	– Curva termogravimétrica da composição NBR-33/30	117
Figura 106	– Plot de Kissinger para as composições NBR-27/Cel II por DSC	121
Figura 107	– Módulo elástico <i>versus</i> Temperatura das composições vulcanizadas NBR-27/Cel II	124
Figura 108	– Tan delta <i>versus</i> Temperatura das composições vulcanizadas	125

## NBR-27/Cel II

- Figura 109 – Módulo elástico *versus* Deformação para as composições vulcanizadas NBR-27/cel II 30°C e 1Hz 126
- Figura 110 – Módulos elástico *versus* Deformação para as composições vulcanizadas NBR-27/cel II 30°C e 1Hz com primeira e quinta corridas 127
- Figura 111 - – Módulos elástico *versus* Log da deformação das composições NBR-27/cel II 129
- Figura 112 - – Módulos elástico *versus* Log da deformação das composições NBR-33/cel II 129
- Figura 113 – Fotomicrografia das superfícies de fraturas das composições NBR-27 após ensaio de tração (x 35) 134
- Figura 114 – Fotomicrografia das superfícies de fraturas das composições NBR-33 após ensaio de tração (x 35) 135
- Figura 115 – Fotomicrografia das superfícies de fraturas das composições NBR-33 após ensaio de tração (x 200) 135
- Figura 116 – Fotomicrografia das superfícies de fraturas das composições NBR-27 após ensaio de tração (x 200) 136
- Figura 117 – Fotomicrografia das superfícies de fraturas das composições NBR-33 após ensaio de rasgamento (x 200) 137
- Figura 118 – Fotomicrografia das superfícies de fraturas das composições NBR-33 após ensaio de rasgamento (x 200) 138
- Figura 119 – Tempo de relaxação  $T_1$  a 100°C como função da concentração de celulose II das composições NBR-33/cel II 141

- Figura 120 – Curvas de  $T_1$  *versus* Tempo para amostras submetidas 142  
envelhecimento durante 12 horas a 120oC das composições NBR-33/0  
e NBR-33/30
- Figura 121 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) das composições 142  
NBR-33 com 20 phr de celulose II

## 10. ÍNDICE DE TABELAS

	Página	
Tabela 1	Cristais em camadas suscetíveis a intercalação por polímeros	6
Tabela 2	Valores percentuais referentes a NBR a quente (30°C) e a frio (7°C)	32
Tabela 3	Composições das co-precipitações de látice nitrílico e xantato de celulose	47
Tabela 4	Formulação empregada nas composições de NBR/Cel II (ASTM D 3187)	52
Tabela 5	Variação do fator $\alpha_F$ com o tipo de matriz nitrílica	86
Tabela 6	Densidade de ligações cruzadas das composições NBR/Cel II	92
Tabela 7	Valores relativos ao inchamento no equilíbrio em composições NBR/Cel II segundo Equação de Kraus	96
Tabela 8	Valores relativos ao inchamento no equilíbrio em composições NBR/Cel II segundo a Equação de Cunneen e Russel	97
Tabela 9	Temperaturas dos picos das derivadas de degradação referentes a celulose II pura e dos nanocompósitos NBR-27/Cel II e NBR-33/Cel II	118
Tabela 10	- Parâmetros de vulcanização das composições NBR/Cel II por DSC	121
Tabela 11	- Módulo elástico em função da primeira e quinta varredura de deformação a 30°C e 1Hz	127
Tabela 12	- Efeito payne das composições NBR/Cel II ( $G'_0 - G''_{00}$ )	130

Tabela 13 – Tempo de relaxação $T_1$ a $100^{\circ}\text{C}$ como função da concentração de celulose II das composições NBR-33/Cel	141
Tabela 14 – Resultados das análises de NMR para as composições NBR-33/Cel II (medidas de $T_2$ )	142
Tabela 15 – Inclinações das curvas do tempo de relaxação de amostras envelhecidas num período de 12 horas a $120^{\circ}\text{C}$	143



## ÍNDICE DE ANEXOS

- Anexo 1** Parâmetros de vulcanização das composições NBR/Cel II processadas no misturador de cilindros
- Anexo 2** Parâmetros de processamento para composições NBR/Cel II processadas no reômetro de torque a 60°C durante 9 min.
- Anexo 3** Valores relativos às frações em volume e em peso para as composições NBR/Cel para o cálculo do inchamento no equilíbrio segundo Kraus e Cunneen-Russel
- Anexo 4** Propriedades mecânicas das composições NBR/Cel II antes do envelhecimento
- Anexo 5** Propriedades físico mecânicas das composições NBR/Cel II após o envelhecimento à 100°C durante 96 horas
- Anexo 6** Termogramas de DSC das composições NBR-27/Cel II a diferentes velocidades de aquecimento (a-l)
- Anexo 7** Valores de  $E'$ ,  $T_g$  e  $\tan \delta$  das composições NBR/Cel II vulcanizadas
- Anexo 8** Medidas dos tempos de relaxação – decaimento de sinal –  $T_2$

## Anexo 1

Parâmetros de vulcanização das composições NBR/Cel II processadas  
no misturador de cilindros

NBR/cel II (phr)	M <sub>L</sub> (lb/in)	M <sub>H</sub> (lb/in)	ΔM (lb/in)	M <sub>90</sub>	ts <sub>1</sub> (min)	t <sub>90</sub> (min)
NBR-27						
100/0	2,1±0,3	15,5±1,5	13,4	14,2	12,6±0,1	31,8±2,1
100/10	4,1± 0,7	17,2±1,7	13,1	15,9	10,2± 1,3	18,0±1,3
100/20	7,3±0,9	26,9±1,6	19,6	24,9	6,6 ±1,5	15,0±0,9
100/30	9,5±1,5	31,5±0,6	22,0	29,3	5,4 ±0,4	16,2±1,3
NBR-33/						
100/0	2,4±0,5	14,1±0,8	11,7	12,9	11,4±1,3	28,2±1,7
100/10	3,2±0,1	18,1±0,1	14,9	16,6	7,2±0,4	23,4±1,7
100/20	3,5±0,5	18,7±0,2	15,2	17,2	7,2±0,2	17,4±0,4
100/30	4,9±0,1	27,3±0,6	22,4	25,1	6,6±0	24,6±1,1

**Anexo 2**

Parâmetros de processamento para composições NBR/Cel II processadas no reômetro de torque a 60°C durante 9 min.

NBR-Celulose II	Torque estacionário (N.m)	Torque totalizado (NmM)	Energia específica (J/g)
NBR-27			
100/0	23,79	222,17	1391,18
100/10	26,36	266,04	1612,93
100/20	26,00	262,53	1547,34
100/30	28,09	272,78	1569,45
NBR-33			
100/0	22,76	214,28	1341,65
100/10	24,87	245,86	1490,59
100/20	23,59	241,79	1425,09
100/30	25,88	265,51	1527,62

### Anexo 3

Valores relativos às frações em volume e em peso para as composições NBR/Cel para o cálculo do inchamento no equilíbrio segundo Kraus e Cunneen-Russel

NBR/Cel II (phr)	Peso total do nanocompó- sito	Vol. total do nanocompó- sito (cm <sup>3</sup> )	Vol da carga (cm <sup>3</sup> )	Fração em peso da carga (Z) (%)	Fração em vol. da carga ( $\phi$ )
NBR-27/0	106,2	111,5	-	-	-
NBR-27/10	116,2	118,8	6,3	8,6	5,3
NBR-27/20	126,2	125,2	12,5	15,9	10,0
NBR-27/30	136,2	132,1	18,8	22,0	14,2
NBR-33/0	106,2	111,4	-	-	-
NBR-33/10	116,2	120,5	6,3	8,6	5,2
NBR-33/20	126,2	125,32	12,5	15,9	10,0
NBR-33/30	136,2	132,36	18,8	22,0	14,2

## Anexo 4

Propriedades mecânicas das composições NBR/Cel II antes do envelhecimento

Composição NBR/Cel II	Resistência a Tração (MPa)	Alongamento (%)	Módulo a 100% (MPa)	Rasgamento (kN/m)	Dureza Shore A
NBR-27/Cel II					
NBR-27/0	2,31±0,23	600±13,0	0,577	16,01±1,82	44±0,7
NBR-27/10	5,96±0,37	670±24,0	0,978	22,69±1,97	51±0,5
NBR-27/20	7,23±0,32	580±17,5	2,133	33,19±2,30	67±0,4
NBR-27/30	4,88±0,17	400±29,4	3,100	30,31±1,50	76±0,4
NBR-33/Cel II					
NBR-33/0	2,51±0,24	650±18,8	0,663	15,24±2,32	47±0,2
NBR-33/10	5,32±0,25	660±10,8	0,841	19,55±1,86	55±0,9
NBR-33/20	6,18±0,39	720±15,2	1,365	24,37±1,51	64±0,4
NBR-33/30	4,09±0,19	550±17,4	2,088	27,48±1,70	69±0,5

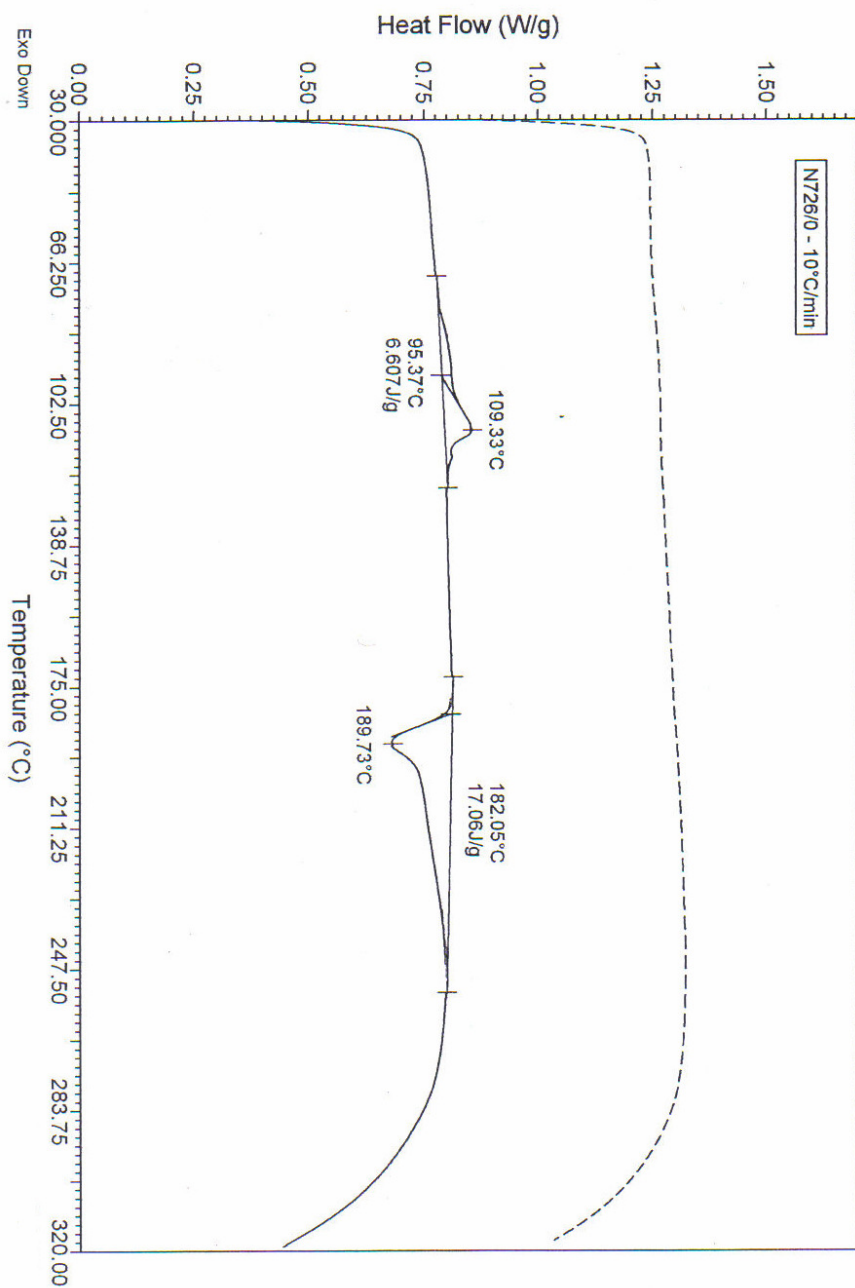
Composição NBR/Cel II	Resiliência (%)	Perda por Abrasão (mm <sup>3</sup> )
NBR-27/Cel II		
NBR-27/0	55,3±1,77	16,5
NBR-27/10	47,0±1,80	37,6
NBR-27/20	44,0±0	59,4
NBR-27/30	38,5±0,7	84,3
NBR-33/Cel II		
NBR-33/0	53,0±0,7	25,3
NBR-33/10	48,3±1,8	31,9
NBR-33/20	41,0±0,7	56,0
NBR-33/30	36,8±0,3	105,6

### Anexo 5

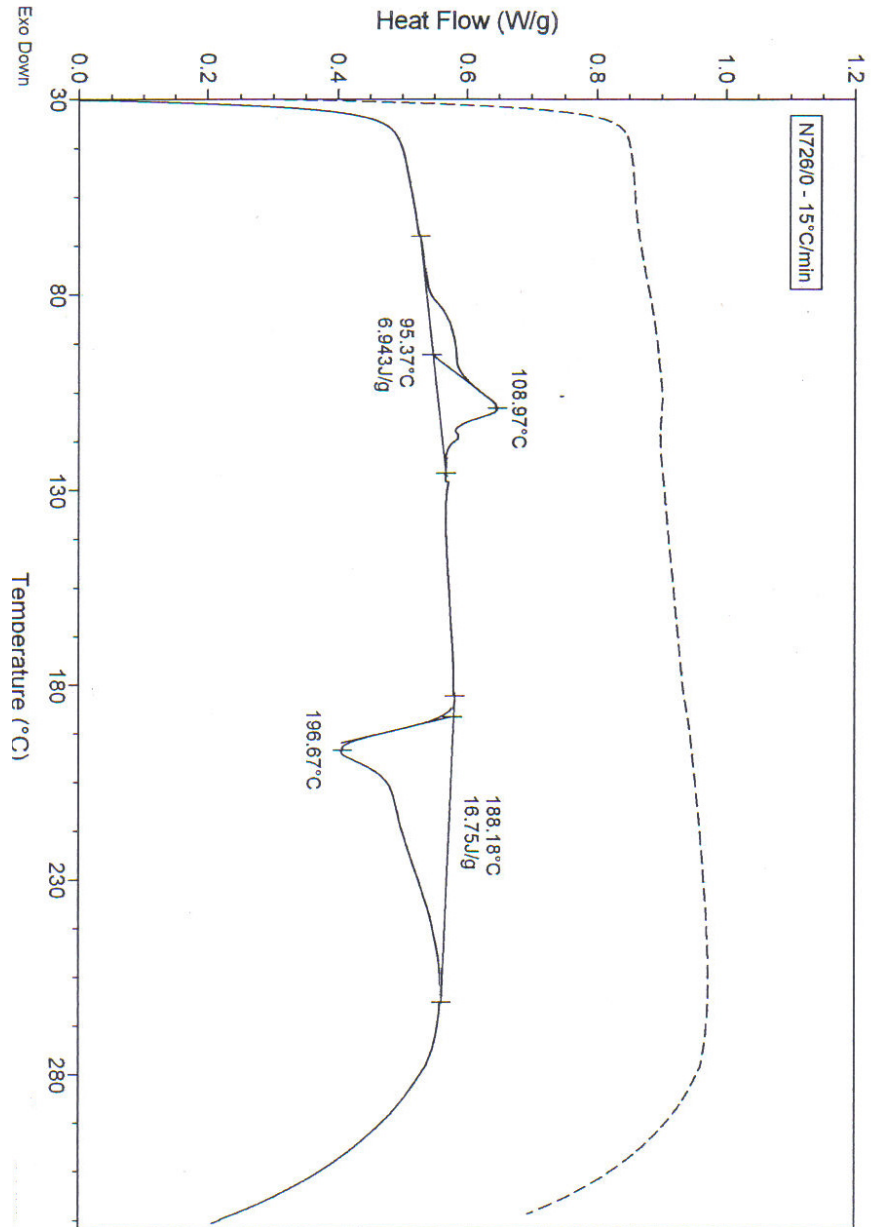
Propriedades físico mecânicas das composições NBR/Cel II após o envelhecimento à 100°C durante 96 horas

Composição NBR/Cel II	Resistência a Tração (Mpa)	Alongamento (%)	Dureza Shore A	Densidade de Lig. Cruzadas (mol/cm <sup>3</sup> )	Perda por Abrasão (mm <sup>3</sup> )
NBR-27/Cel II					
NBR-27/0	1,69	100	53	930	38,48
NBR-27/10	2,13	80	58	1747	52,32
NBR-27/20	7,29	150	74	2442	76,31
NBR-27/30	5,34	80	72	2872	104,49
NBR-33/Cel II					
NBR-33/0	1,97	50	64	787	47,07
NBR-33/10	3,09	100	66	1492	54,28
NBR-33/20	5,54	100	67	1656	70,27
NBR-33/30	4,71	70	70	2069	119,76

### Anexo 6-a

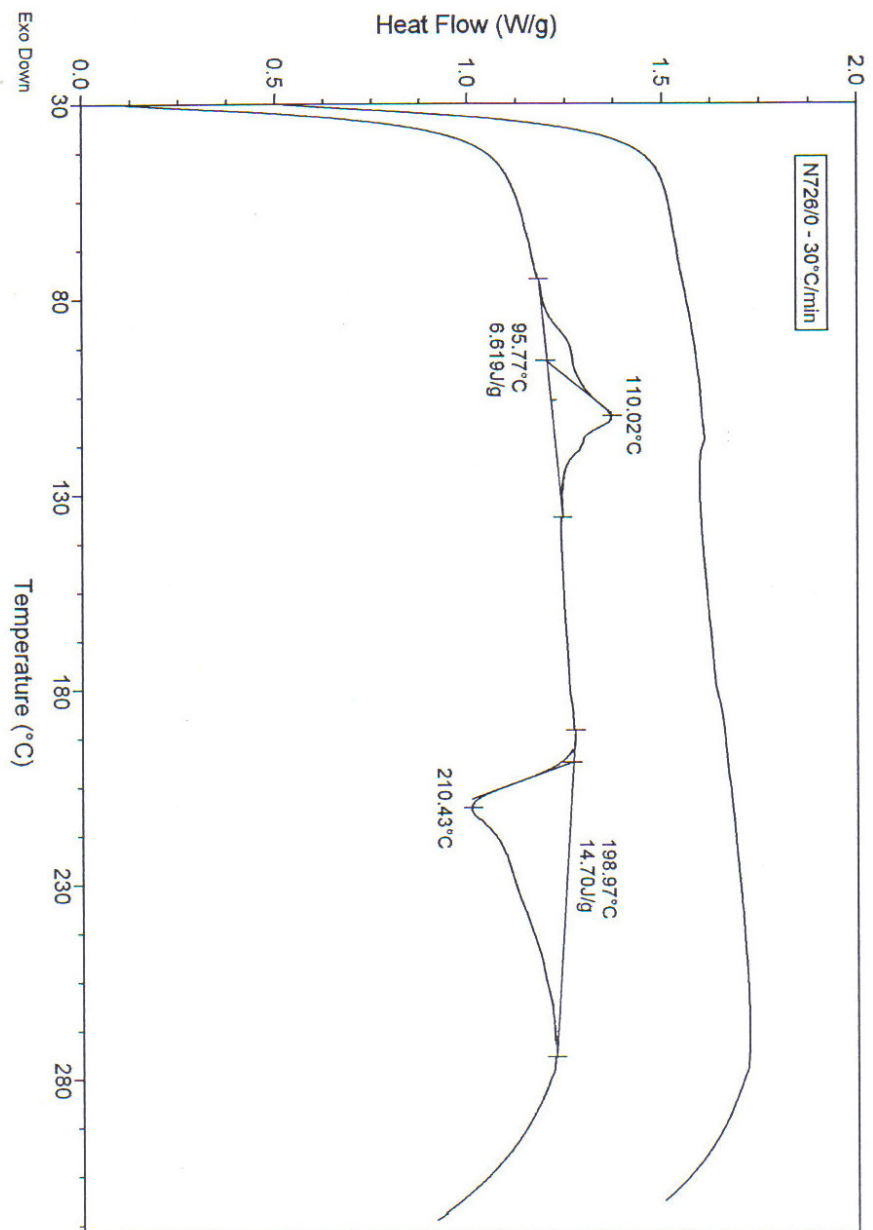


### Anexo 6-b

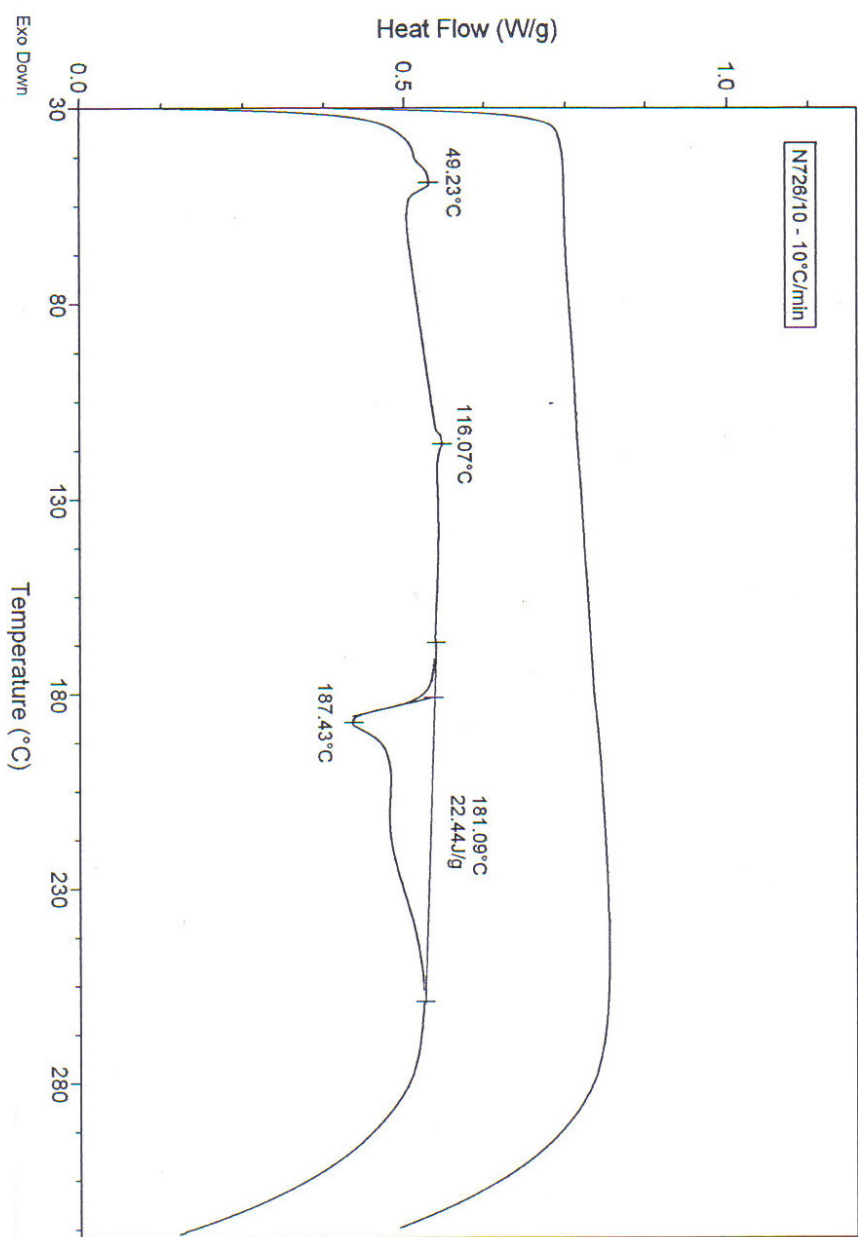




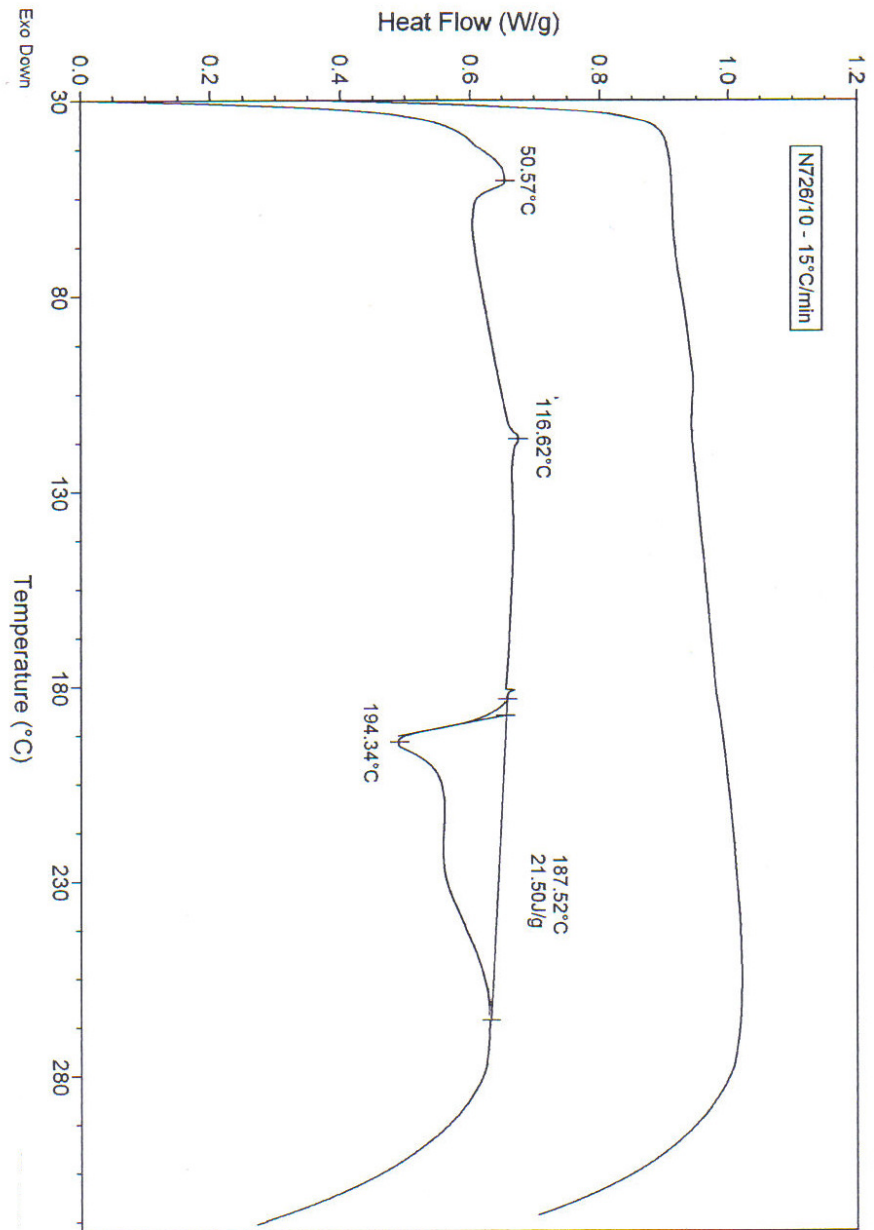
### Anexo 6-c



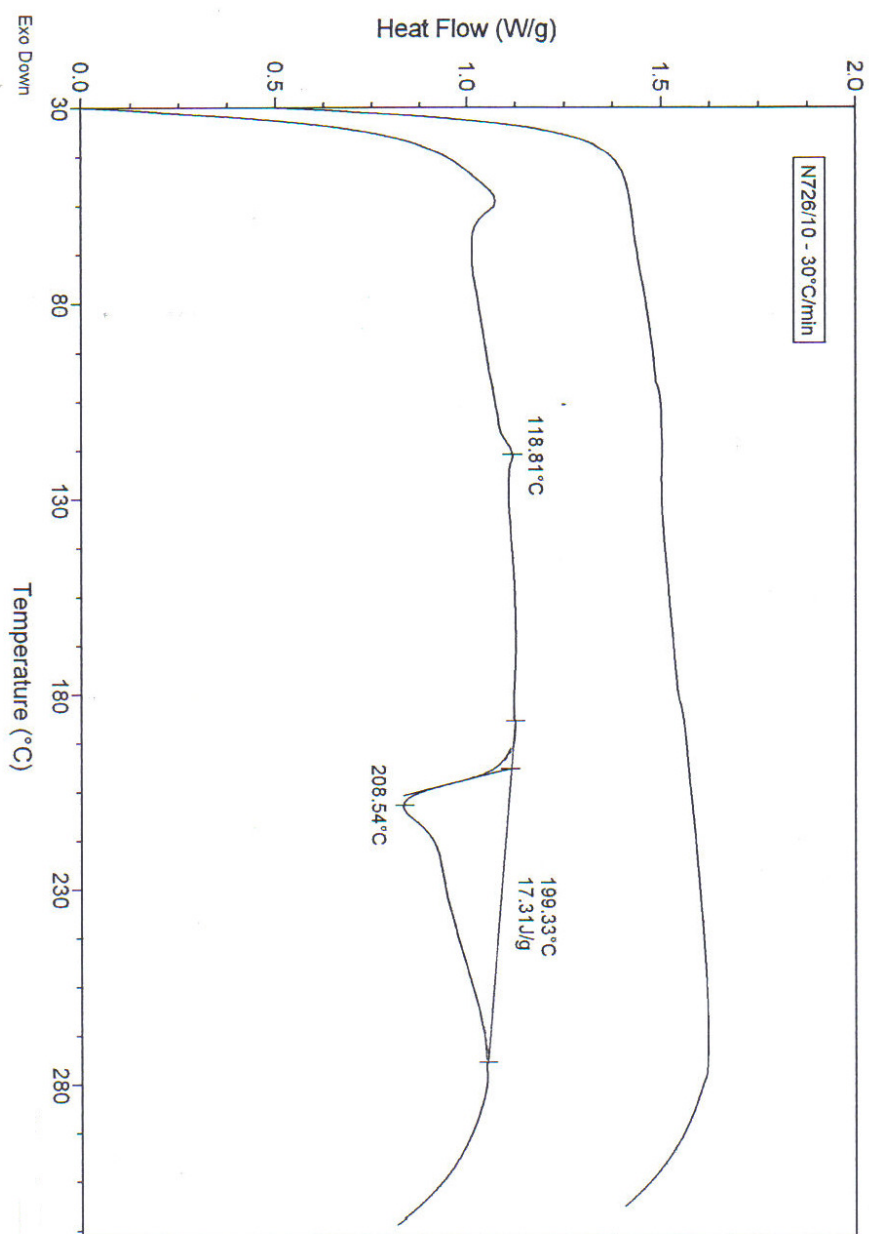
### Anexo 6-d



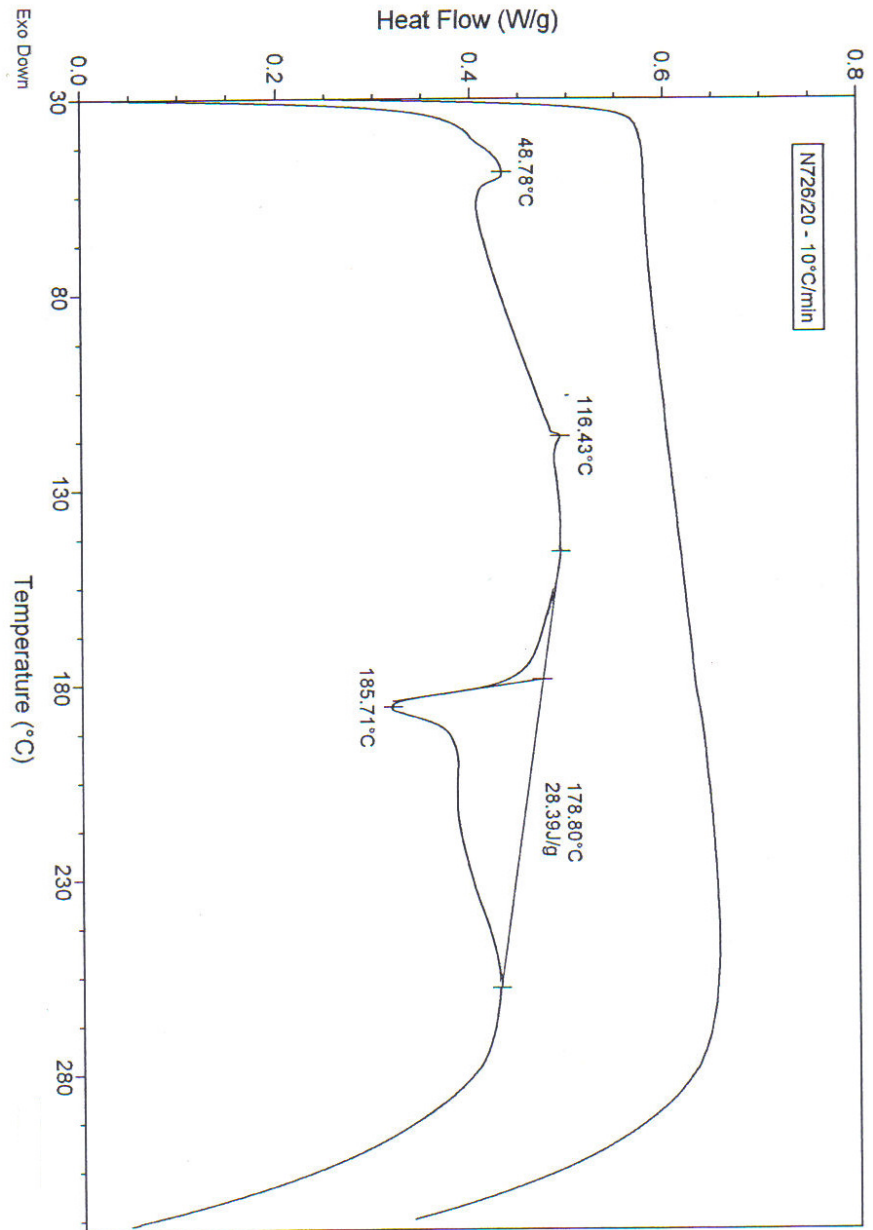
### Anexo 6-e



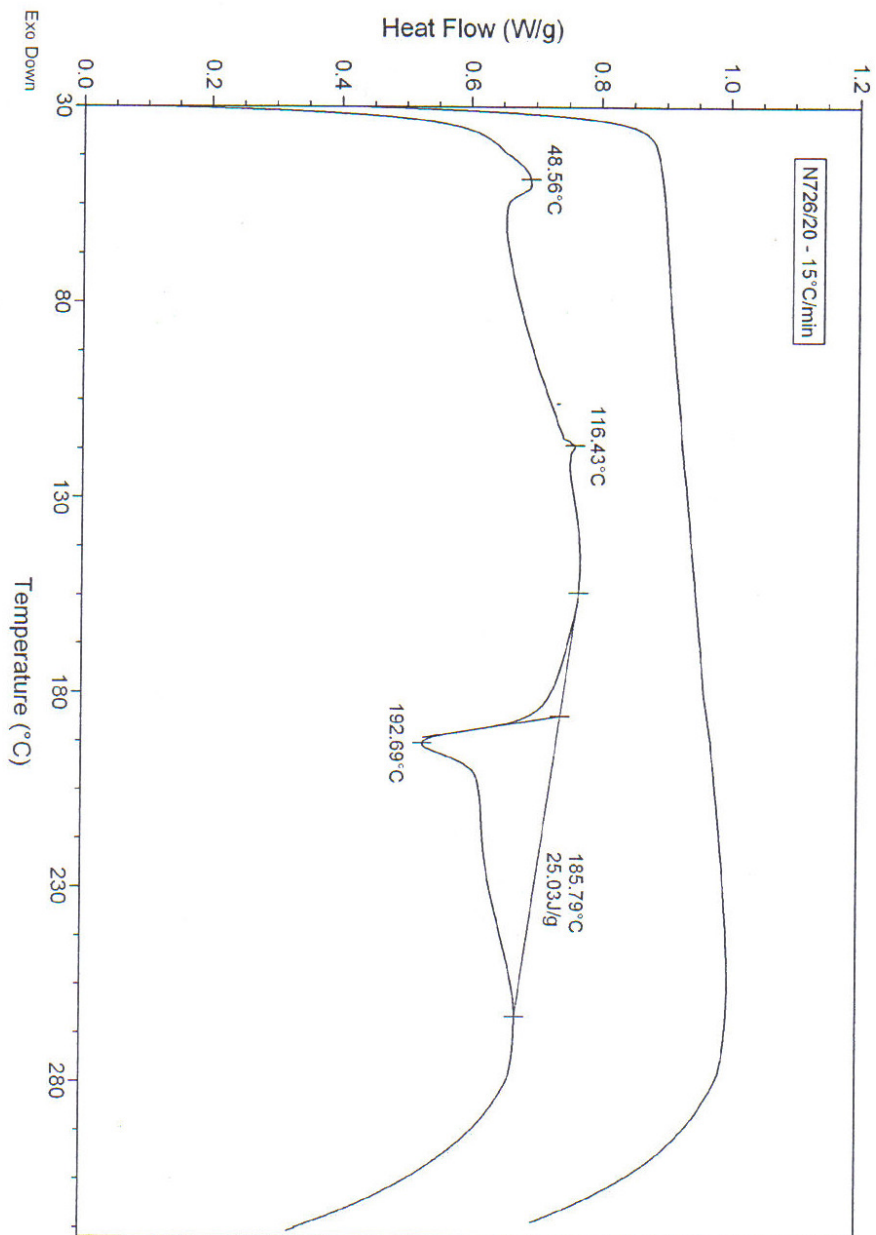
### Anexo 6-f



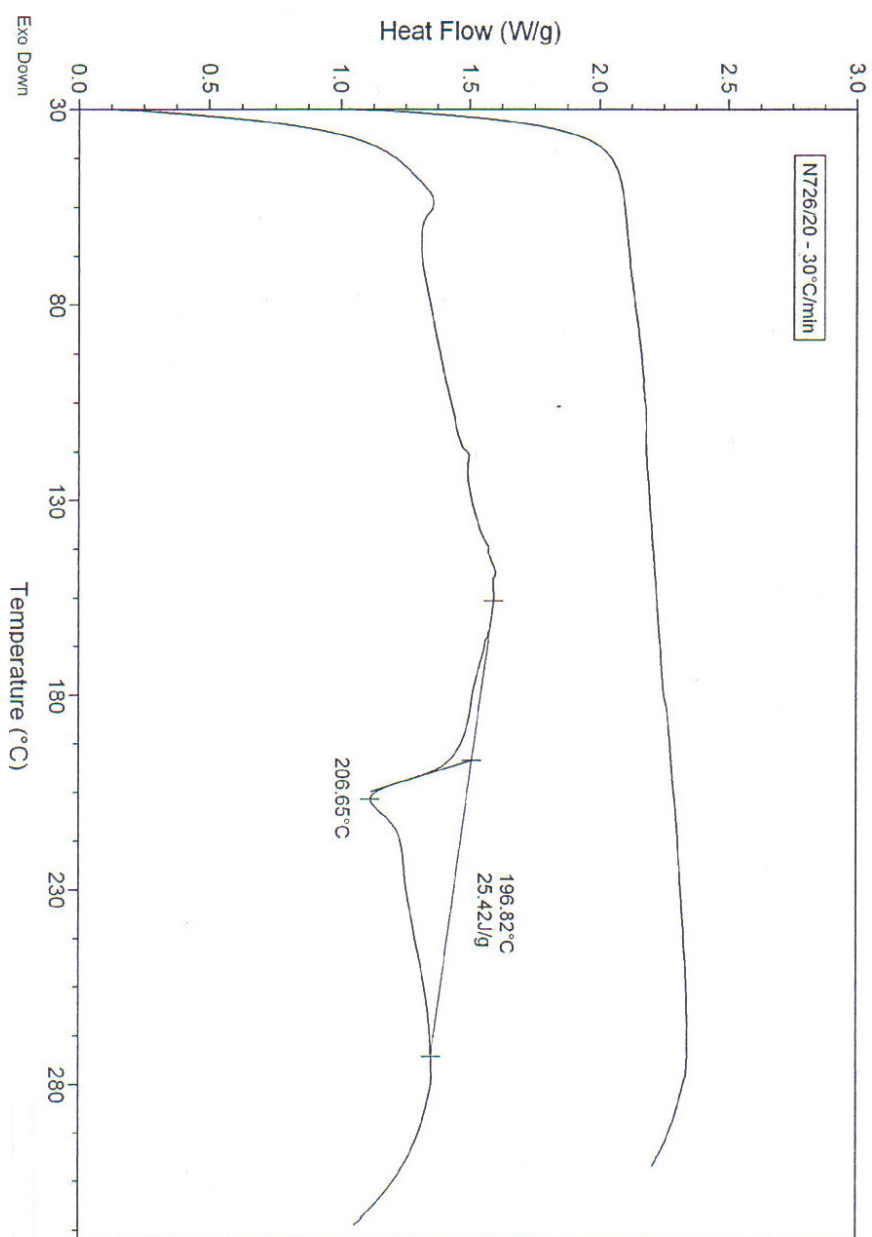
### Anexo 6-g



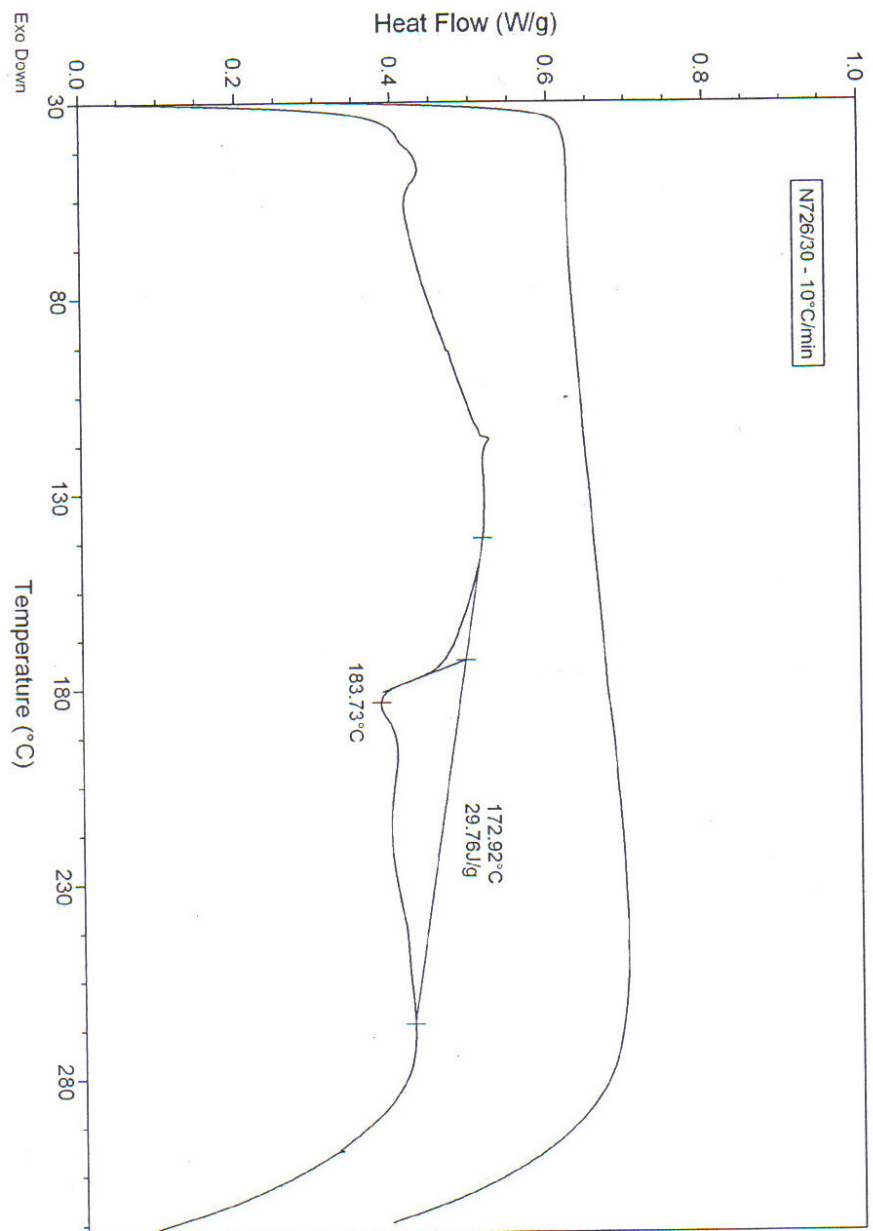
### Anexo 6-h



### Anexo 6-i

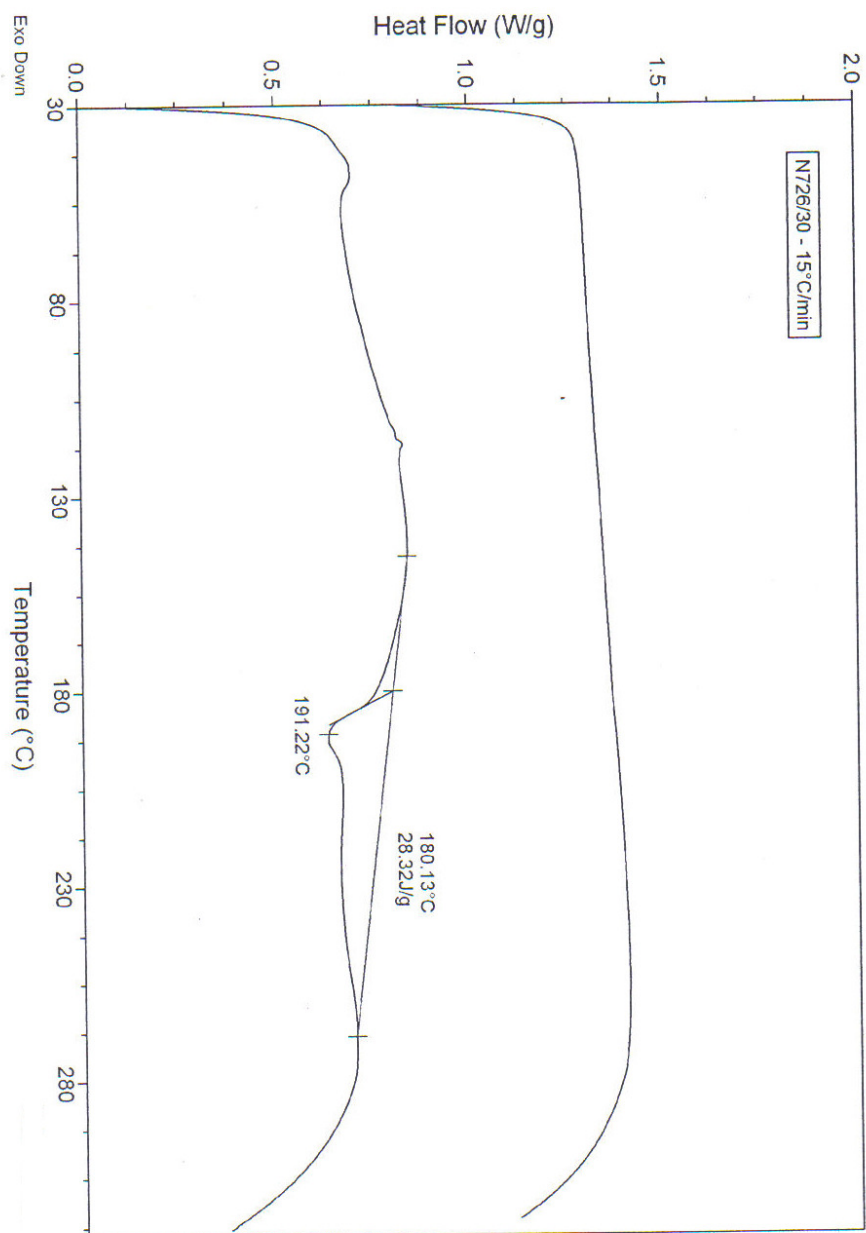


### Anexo 6-j

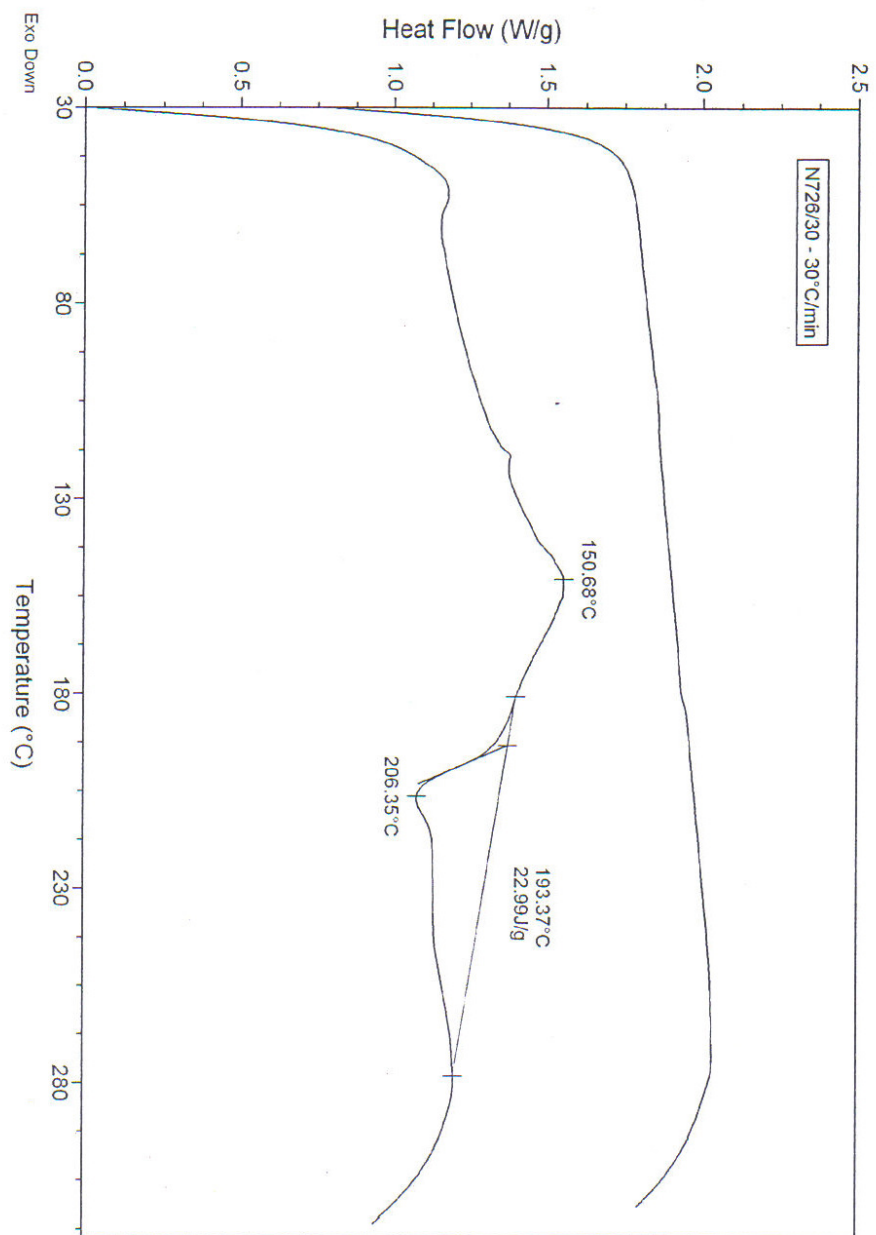




### Anexo 6-k



### Anexo 6-I



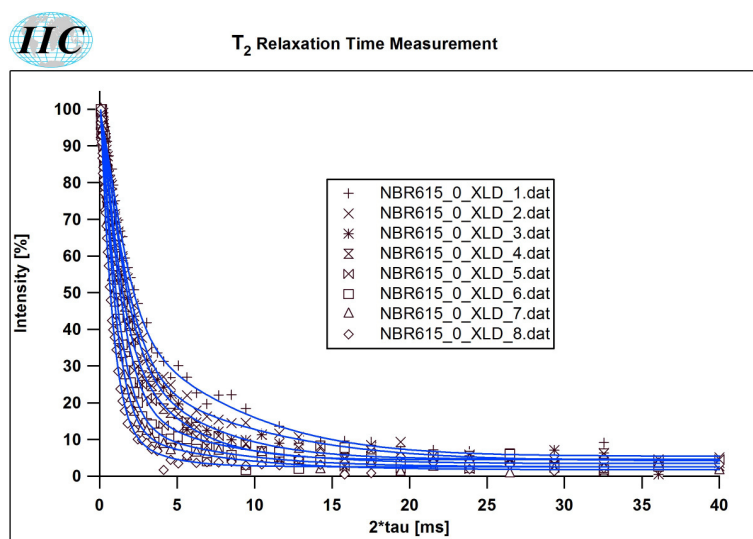
## Anexo 7

Valores de  $E'$ ,  $T_g$  e  $\tan \delta$  das composições NBR-27/Cel II vulcanizadas

Composição	$E'$ (Pa)	$T_g$ (°C)	$\tan \delta$
NBR-27/0	$2,55 \times 10^6$	-19,5	1,19
NBR-27/10	$5,86 \times 10^6$	-19,6	0,98
NBR-27/20	$9,66 \times 10^6$	-19,3	0,90
NBR-27/30	$15,7 \times 10^6$	-19,4	0,80

Obs: Os valores de  $E'$  das composições vulcanizadas foram tomados a 30°C

## Anexo 8

Medidas dos tempos de relaxação - decaimento de sinal –  $T_2$ 

Global fit,  
T<sub>2</sub> Bi-Exponential Relaxation Time Analysis  
with Stretched Exponentials fit function, 1 stretching factor

Rubber: NBR Nitrile butadiene rubber

Date: Sunday, Oct 07, 2007, Time: 4:58:04 PM

IIC Innovative Imaging Corp. KG  
XLD5-15

NMR Measurement Parameters:

Nr	Data file	FID DP	Dwell time	Gain	NE	NS	Repeats	Tavg
		0	1	2	3	4	5	6
0	NBR615_0_XLD_1.dat	1024	10u	143	64	1	1	120.00
1	NBR615_0_XLD_2.dat	1024	10u	143	64	1	1	110.00
2	NBR615_0_XLD_3.dat	1024	10u	143	64	1	1	100.00
3	NBR615_0_XLD_4.dat	1024	10u	143	64	1	1	90.00
4	NBR615_0_XLD_5.dat	1024	10u	143	64	1	1	80.00
5	NBR615_0_XLD_6.dat	1024	10u	143	64	1	1	70.00
6	NBR615_0_XLD_7.dat	1024	10u	143	64	1	1	60.00
7	NBR615_0_XLD_8.dat	1024	10u	143	64	1	1	50.00
Row	Data file	M00 [%]	A1 [%]	T21 [ms]	A2 [%]	T22 [ms]	SE factor	
		0	1	2	3	4	5	
0	NBR615_0_XLD_1.dat	5.45	58.52	1.74	33.51	8.92	1.35	
1	NBR615_0_XLD_2.dat	4.13	68.32	1.87	23.35	9.96	1.27	
2	NBR615_0_XLD_3.dat	4.62	67.56	1.64	26.44	6.51	1.29	
3	NBR615_0_XLD_4.dat	4.52	61.81	1.30	31.30	4.80	1.30	
4	NBR615_0_XLD_5.dat	3.44	80.40	1.39	15.15	7.21	1.21	
5	NBR615_0_XLD_6.dat	2.54	84.01	1.16	12.08	7.02	1.16	
6	NBR615_0_XLD_7.dat	1.76	87.50	1.00	10.50	7.00	1.17	
7	NBR615_0_XLD_8.dat	2.58	82.58	0.75	13.29	2.75	1.11	

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)