

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais
(PGCIMAT)

Influência da Modificação Química de Polidienos
sobre suas Propriedades Finais

Tatiana Louise Avila de Campos Rocha
M.Sc. Engenharia
Ênfase em Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2003

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais
(PGCIMAT)

Influência da Modificação Química de Polidienos
sobre suas Propriedades Finais

Tatiana Louise Avila de Campos Rocha
M.Sc. Engenharia
Ênfase em Ciência dos Materiais

Trabalho realizado em cooperação entre o Instituto de Química da
UFRGS e o Deutsches Institut Für Kautschuktechnologie (DIK)
Hannover, Alemanha

Porto Alegre
2003

Orientador: Prof. Dr.: Dimitrios Samios, Instituto de Química

**Co-orientadora: Profa. Dra.: Marly Maldaner Jacobi, Instituto de Química,
UFRGS,**

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Robert Schuster

Prof. Dr. Regina Célia Nunes

Prof. Dr.:Liane Lucy de Luca Freitas

Prof. Dr. Paulo Fernando Papaléo Fichtner

**Prof. Dra. Raquel Mauler
Coordenadora do PGCIMAT**

A Alexandre,
por ter sempre estado ao meu lado
me incentivado em todos os momentos
e agüentado sempre os meus mau-humores

Um super obrigado.....

Ao professor Dimitrios Samios, por ter aceitado ser orientador deste trabalho.

A professora Marly Jacobi por ter me “adotado” como uma terceira filha, mesmo apesar da distância; pelo estímulo, dedicação e esforço pessoal no decorrer deste trabalho.

Ao professor Robert Schuster por sempre ter encontrado “um minutinho” em sua agenda, que muitas vezes duraram mais de hora, para discutir e contribuir com novas idéias a respeito do trabalho e sobre experiências de vida.

Ao Dr. Ulrich Giese pelas discussões a respeito não só do meu tema de trabalho, mas sim todos os temas ligados a tecnologia de borracha.

A Cristiane Krause Santin, pela sua disponibilidade em me ajudar, sempre que precisei que algo do Brasil me fosse mandado para Alemanha.....e não foram poucas às vezes.

Frau Phillip pela paciência em me ensinar a respeito do funcionamento burocrático do DIK.; Frau Hoeft por todas as caronas para o instituto nos dias mais frios e chuvosos de invernos, os quais não foram poucos; Frau Hanne, por sempre estar de bom humor e ter nos adotado como filhos estrangeiros.

A Todos os meus colegas do DIK em Hannover, por sempre estarem dispostos a me ajudar no que foi preciso. Em especial Martin Müller pelo apoio inicial no DIK; Jens Meier pela paciência em me entender e tentar me explicar a respeito de qualquer assunto (científico, político ou simplesmente piadas) com palavras que estivessem dentro do meu vocabulário alemão e principalmente por sempre me corrigir quando eu trocava os acusativos e dativos; Martin Säwe, pela amizade, conselhos, discussões sobre vulcanização e esporte e por sempre estar disposto a ir a um Biergarten após o serviço; Frank Boller, pelas ajudas com os computadores e apresentações e tudo ligado a multi mídia; Helmut Benning, por todos os concertos da minha bicicleta e por sempre ter lido e corrigidos os meus textos em alemão. A todos os técnicos do DIK por sempre terem paciência comigo quando eu chegava e dizia “Ich habe eine Frage!”, em especial Georg, Monika, Burkhard, Achin e Peter.

A todos os meus familiares que sempre souberam entender o quão importante era para mim adquirir essa experiência na Alemanha e sempre me deram a maior força.

Minha mãe, meu irmão, minha avó, meu tio e minha tia que sempre me enviaram boas energias, apesar da distância e por sempre terem acreditado em mim.

A Dr. Thomas Hirsch e Jutta Bolte-Hirsch por terem “adotado” tanto a mim quanto ao Alexandre como seus filhos e sempre terem nos ajudado em todos os momentos da nossa estada na Alemanha.

E, claro, ao Alexandre que mais do que ninguém participou dessa experiência junto comigo e teve que agüentar o meu humor na maioria das vezes sem razão, mas por ser o único por perto, teve que ouvir. Por ter se disposto a largar tudo no Brasil e encarar um recomeço num país estranho, de língua estranha e de muito frio. Por sempre acreditar na minha capacidade e me incentivar. Enfim, por ter sempre estado ao meu lado.

E por fim a todos que de uma forma ou outra contribuíram para o sucesso desse trabalho, os quais foram tantos que se eu fosse agradecer a cada um precisaria escrever vários volumes de agradecimentos.

TRABALHOS PUBLICADOS

Artigos em Periódicos

↳ Study of the Epoxidation of Polydiene Rubbers I

T. L. A. C. Rocha, M. M. Jacobi, C. P. Neto, C. G. Schneider e R. H. Schuster; Kautschuk Gummi Kunststoffe 11 (2002) 590

Trabalhos Completos

↳ T. L. A. C. Rocha, M. M. Jacobi, D. Samios, R. H. Schuster e J. Meier

Study of Epoxidation and its Influence on the Polydienes Behavior

IX International Macromolecular Colloquium/6^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Novembro, 2001, p.970, Gramado, RS, Brasil.

↳ T. L. A. C. Rocha, M. M. Jacobi e R. H. Schuster

Einfluss der Mikrostruktur auf die Epoxidierung von SBR mit Perameisensäure

Deutsches Institut für Kautschuktechnologie-Jahrestreffen, Abril 2002, Hannover, Alemanha.

↳ T. L. A. C. Rocha, M. M. Jacobi e R. H. Schuster

Study of the Chemical Modification of SBR: Influence on its Properties

Polymerwerkstoffe 2002, Setembro 2002, p. 140, Halle (Saale), Alemanha

↳ T. L. A. C. Rocha, M. M. Jacobi, D. Samios e R. H. Schuster

Chemical modification of polydienes: Influence on its properties

International Rubber Conference – IRC'03, Junho 2002, p. 611, Nürnberg, Alemanha

Trabalhos Resumidos

↳ T. L. A. C. Rocha, M. M. Jacobi, U. Giese e R. H. Schuster

Einfluss der Epoxidierung auf die Elastomereigenschaften

Deutsches Institut für Kautschuktechnologie-Geschäftsbericht, Juni 2002

↳ T. L. A. C. Rocha, M. M. Jacobi, C. K. Santin, M. E. Vigânico e R. H. Schuster

Study of the Epoxidation of the Polydienes Rubber: Influence of the Microstructure of BR and SBR with Performic acid

Kautschuk Herbst Kolloquium 2002, Novembro 2002, p. 591, Hannover, Alemanha

↳ T. L. A. C. Rocha, M. M. Jacobi, D. Samios e R. H. Schuster

Study of the Properties of Chemically Modified Polydienes Rubber

Kautschuk Herbst Kolloquium 2002, Novembro 2002, p. 611, Hannover, Alemanha

↳ T. L. A. C. Rocha, C. Rosca, J. Ziegler e R. H. Schuster

Einfluss der Mikrostruktur von NR und SBR auf die Phasenmorphologie

11. Problemseminar Polymermischungen, März 2003, p., Merseburg, Alemanha

✠ T. L. A. C. Rocha, M. M. Jacobi, D. Samios e R. H. Schuster

Influência da epoxidação sobre a morfologia de vulcanizados de borrachas NR/SBR

7º Congresso brasileiro de polímeros, Belo Horizonte, 9-13 de Novembro de 2003

Seminários Apresentados

✠ T. L. A. C. Rocha e R. H. Schuster

Sulfonierung von SBR

Seminário apresentado junto a empresa Intech –Thüringen GmbH, Dezembro 2001, Thüringen, Alemanha

✠ T. L. A. C. Rocha, M. M. Jacobi, D. Samios, J. Meier e R. H. Schuster

Influência da Epoxidação sobre as propriedades de SBR e BR

Seminário apresentado junto ao Instituto de Química-UFRGS, Agosto 2002, PoA, RS, Brasil

✠ T. L. A. C. Rocha, M. M. Jacobi e R. H. Schuster

Modificação de SBR e BR visando melhoria das suas Propriedades Finais

Seminário apresentado junto a UNIVATES, Agosto 2002, Lajeado, RS, Brasil

ÍNDICE GERAL

1	Introdução.....	1
2	Revisão Bibliográfica.....	3
2.1	Modificação química de Polidienos.....	3
2.1.1	Sulfonação.....	3
2.1.2	Maleinização.....	5
2.1.3	Epoxidação.....	6
2.1.3.1	Mecanismo de Epoxidação.....	6
2.1.3.2	Fatores que influenciam a reação de epoxidação.....	7
2.1.3.3	Estudo cinético da reação de epoxidação.....	8
2.1.3.4	Caracterização de polímeros epoxidados.....	9
2.2	Temperatura de transição vítrea (Tg).....	11
2.2.1	Determinação da Temperatura de Transição Vítrea.....	11
2.2.1.1	Dilatometria.....	11
2.2.1.2	Índice de refração.....	12
2.2.1.3	Calorimetria de varredura diferencial.....	12
2.2.1.4	Análise mecânica-dinâmica (DMA).....	13
2.2.1.5	Ressonância Magnética Nuclear de prótons (¹ H-NMR).....	13
2.2.1.6	Métodos dielétricos.....	13
2.2.2	Fatores determinantes da Tg.....	13
2.2.2.1	Flexibilidade da cadeia polimérica.....	14
2.2.2.2	Efeitos estéricos.....	14
2.2.2.3	Forças intermoleculares.....	14
2.2.2.4	Massa molecular.....	15
2.2.2.5	Copolímeros.....	15
2.2.2.6	Reticulação.....	15
2.3	Propriedades Viscoelásticas.....	16
2.3.1	Modelos mecânicos para a descrição da viscoelasticidade.....	16
2.3.2	Princípios da superposição de Boltzmann e superposição de tempo-temperatura 18	
2.3.3	Teorias moleculares para estudo da viscoelasticidade.....	20
2.3.3.1	Modelo de Rouse.....	20
2.3.3.2	Modelo do tubo.....	21
2.3.4	Massa molecular crítica dos entrelaçamentos físicos.....	22

2.3.5	Módulo de relaxação	23
2.3.6	Comportamento dinâmico.....	23
2.3.7	Flutuação do comprimento de cadeia	25
2.3.8	Relaxação do tubo para polímeros de massa molecular com distribuição larga e bimodal	26
2.4	Vulcanização.....	27
2.4.1	Processo de vulcanização.....	29
2.4.2	Vulcanização com enxofre na presença de aceleradores.....	30
2.4.3	Caracterização de reticulados.....	32
2.4.4	Cálculo da densidade de reticulação - teorias	33
2.4.5	Teoria clássica Afim.....	33
2.4.6	Teoria Phantom	34
2.4.7	Teoria de Mooney – Rivlin: tratamento matemático.....	35
2.4.8	Determinação da densidade de reticulação, M_c , por medidas de inchamento.	36
2.5	Reforço em elastômeros através do uso de cargas.....	37
2.5.1	Reforço hidrodinâmico	38
2.5.2	Sílica	40
2.5.2.1	Sílica pirogênica	41
2.5.2.2	Sílicas precipitadas	41
2.5.3	Silanização	43
2.6	Misturas físicas	44
2.6.1	Compatibilidade em misturas físicas.....	45
2.6.2	Caracterização de propriedades termodinâmicas de borrachas com base no conceito do parâmetro de solubilidade.....	47
2.6.3	Determinação da interfase em misturas físicas de dois componentes.....	49
3	Experimental.....	51
3.1	Materiais Utilizados	51
3.2	Sulfonação	51
3.3	Maleinização.....	52
3.4	Epoxidação	52
3.5	Metodologia de caracterização	53
3.6	Vulcanizados.....	55
3.6.1	Obtenção das misturas e vulcanização	55
3.6.2	Caracterização dos vulcanizados.....	60
3.6.3	Comportamento térmico dos vulcanizados contendo sílica como carga.....	60

3.6.4	Propriedades dinâmicas-mecânicas (módulo de torção).....	62
3.6.5	Medidas de propriedades mecânicas (tensão X deformação).....	62
3.6.6	Propriedades dinâmicas-mecânicas (módulo de cisalhamento).....	63
3.6.7	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	63
4	Resultados e discussão.....	65
4.1	Sulfonação.....	65
4.1.1	Grau de Sulfonação.....	65
4.1.2	Infravermelho.....	65
4.1.3	TGA.....	66
4.1.4	DSC.....	67
4.2	Maleinização.....	67
4.2.1	Infravermelho.....	68
4.2.2	Propriedades térmicas.....	69
4.3	Epoxidação.....	70
4.3.1	Investigação de reações secundárias.....	70
4.3.2	Determinação quantitativa do grau de epoxidação.....	72
4.3.3	Comportamento reacional da epoxidação.....	74
4.3.4	Tratamento Cinético.....	76
4.3.5	Determinação da Energia de Ativação.....	78
4.3.6	Influência do grau de epoxidação sobre a temperatura de transição vítrea (T _g) 80	
4.3.7	Propriedades mecânicas-dinâmicas dos polímeros epoxidados não vulcanizados.....	81
4.4	Vulcanizados sem carga.....	86
4.4.1	Influência do teor de enxofre e teor de borracha epoxidada na vulcanização .	86
4.4.2	Avaliação das propriedades térmicas dos vulcanizados.....	88
4.4.2.1	Estabilidade do vulcanizados.....	88
4.4.3	Comportamento mecânico-dinâmico.....	89
4.4.4	Propriedades mecânicas dos vulcanizados.....	91
4.4.4.1	Influência do enxofre sobre as propriedades mecânicas dos vulcanizados .	92
4.4.4.2	Influência do teor de borracha epoxidada sobre as propriedades mecânicas dos vulcanizados.....	93
4.5	Determinação da interfase de misturas físicas através de propriedades dinâmicas- mecânicas.....	95
4.6	Vulcanizados contendo sílica como carga de reforço.....	100
4.6.1	Análise do processo de vulcanização.....	100

4.6.2	Propriedades mecânicas.....	100
4.6.3	Propriedades mecânicas-dinâmicas das borrachas com carga (módulo de torção) 103	
4.6.4	Propriedades mecânico-dinâmicas das borrachas com carga (cisalhamento).106	
5	Conclusões.....	109
6	Sugestões para Trablhos futuros.....	111
7	Bibliografia.....	112

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1 Métodos experimentais para determinação do parâmetro de solubilidade de polímeros.....	49
Tabela 3-1: Características das borrachas utilizadas no estudo	51
Tabela 3-2: condições experimentais para reação de epoxidação das diferentes borrachas em estudo.	53
Tabela 3-3: Formulações para compostos 30/70 (borracha epoxidada/borracha não epoxidada) e variação da concentração de enxofre, Série A.....	55
Tabela 3-4: Formulações variando-se a relação borracha não epoxidada/borracha epoxidada, mantidos constantes o teor de enxofre e de CBS, - Série B	56
Tabela 3-5: Condições experimentais utilizadas para obtenção das misturas sem carga.....	56
Tabela 3-6: Composição para estudo da influência da concentração de SBR epoxidada em misturas contendo sílica como carga (VN ₃) e o agente de silanização, Si69 - -Série C..	57
Tabela 3-7: influência da concentração de EpSBR na mistura sem sílica.....	57
Tabela 3-8: influência da concentração de EpSBR na mistura utilizando-se sílica previamente silanizada, (Coupsil 7108) – Série D	58
Tabela 3-9: influência da concentração de EpSBR na mistura utilizando-se sílica sem agente de acoplamento - Série E.....	58
Tabela 3-10: condições utilizadas para a obtenção de misturas de SBR/EpSBR com sílica...	59
Tabela 3-11: perdas de massa obtidas via TGA.....	61
Tabela 4-1: Grau de maleinização do polímero em função do tempo reacional; condições reacionais: 0,37 mol/L de ligações duplas 0,075móis MAH e 1 mmol de AIBN.....	68
Tabela 4-2: propriedades térmicas do polibutadieno (CB24) maleinizado	70
Tabela 4-3: Sinais característicos dos hidrogênios da borracha epoxidada e não epoxidada (hidrogênios entre colchetes).....	72
Tabela 4-4: Primeira e segunda constantes aparentes de velocidade de reação para a epoxidação de SBR com diferentes microestruturas (teor de 1,2-vinila) sendo utilizado o peróxido de hidrogênio a 30%.....	77
Tabela 4-5: Primeira e segunda constantes aparentes de velocidade de reação para a epoxidação de SBR-32 a diferentes temperatura.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1: Representação esquemática da reação de sulfonação de polidienos com ácido clorosulfônico(a) e acetilsulfato (b).....	4
Figura 2-2: Representação esquemática dos possíveis mecanismos de reação durante a maleinização[5].....	6
Figura 2-3: Representação esquematizada do mecanismo da reação de epoxidação [58]	7
Figura 2-4: Representação esquemática das duas etapas presentes na reação de epoxidação. (1) etapa lenta – formação do perácido e (2) formação do grupamento epóxido e regeneração do ácido.....	8
Figura 2-5: Representação esquemática da reação ocorrida durante a titulação. A) segundo Swern <i>et al</i> [73] b) descrito por Jay <i>et al</i> [74].....	9
Figura 2-6: Estudos através de dilatométrica de polímeros ramificados do tipo polivinilacetato [84].....	12
Figura 2-7: Modelos mecânicos a) de Maxwell e b) de Voigt-Kelvin	17
Figura 2-8: Fluido de Maxwell; dependência dos módulos dinâmicos em função da frequência (em escala logarítmica). Onde f_c é inversamente proporcional ao tempo de relaxação	18
Figura 2-9: Demonstração do princípio de superposição tempo-temperatura do poliisobutileno. As curvas são obtidas como demonstrado a esquerda e variadas conforme o fator de deslocamento mostrado a direita acima no gráfico [83]......	19
Figura 2-10: Polímeros em um sistema concentrado.....	20
Figura 2-11: Modelo de pérolas e molas de Rouse-Bueche para uma cadeia polimérica. Onde os círculos representam junções entre as submoléculas de polímero.	21
Figura 2-12: Modelo do tubo para viscoelasticidade linear. Cadeia polimérica entrelaçada fisicamente com cadeias vizinha (a) e descrição do modelo da cadeia estatística dentro de um tubo formado pelas cadeias vizinhas tubo (b)	22
Figura 2-13: Movimentos de reptação.....	22
Figura 2-14: Módulos dinâmicos considerando-se o modelo do tubo segundo as equações 2-21 e 2-22 []	25
Figura 2-15: Relaxação de tensões através da difusão da cadeia. a) comprimento de cadeia constante; b) comprimento de cadeia flutuante [100].....	25
Figura 2-16: Reptação de uma cadeia e simultânea relaxação do tubo [110].....	26
Figura 2-17: contribuições dos diferentes tamanhos de cadeias. a) tubo de cadeia longa envolto por cadeias longas, b) tubo de cadeia curta envolto por cadeias longas, c) tubo longo envolto por cadeias curtas e d) tubo curto envolto por cadeias curtas [83]......	27
Figura 2-18: Representação esquemática do processo de vulcanização [117]	28
Figura 2-19: Representação esquemática da variação das propriedades físicas de um elastômero vulcanizado sem carga em função da densidade de reticulação [117]......	29
Figura 2-20: Representação esquemática de uma curva reométrica para vulcanização a uma pré-determinada temperatura. Curva do tempo de vulcanização em função do torque [191].....	30

Figura 2-21: Vulcanização com enxofre na presença de aceleradores [117].....	31
Figura 2-22: Dependência da estrutura do reticulado em função da relação acelerador/enxofre[118]	32
Figura 2-23: Representação de um reticulado com pontos de reticulação normais, formação de “cluster”, massa molecular média da cadeia (Mc), entrelaçamentos permanentes e finais livres de uma cadeia [123].....	32
Figura 2-24 Gráfico da tensão reduzida em função do inverso da deformação mostrando o comportamento afim e Phantom segundo a teoria de Mooney – Rivlin [90]	36
Figura 2-25: Representação esquemática da formação de um aglomerado e da rede bidimensional das partículas de carga.....	39
Figura 2-26: Representação esquemática dos diferentes fatores sobre a dependência do módulo de armazenamento em função da deformação [144].....	40
Figura 2-27: Estrutura química a) de um agregado de negro de fumo [] e da sílica [130].....	40
Figura 2-28: Representação esquemática da reação de silanização [155].....	43
Figura 2-29: Parâmetros que influenciam a morfologia de fase em misturas físicas de diferentes borrachas	44
Figura 2-30: Diagrama de fase, parte superior: energia livre de mistura em função da composição; parte inferior: intervalo de miscibilidade curvas coexistentes como função da temperatura e composição; direita: morfologia relacionada a cada fase apresentada no diagrama a esquerda.....	47
Figura 2-31: Miscibilidade de sistemas poliméricos em função da dependência da massa molecular e $\Delta\delta$ dos componentes [].	48
Figura 3-1: representação esquemática das medidas dinâmicas-mecânicas utilizando-se a geometria de pratos paralelos.	54
Figura 3-2: termograma da borracha epoxidada (EpSBR32) a) com e b) sem carga (VN3)...	60
Figura 3-3: Esquema representativo da medida mecânica dinâmica para a geometria de torção.	62
Figura 3-4: Corpo de prova utilizado para o ensaio de tração (tensão X deformação).....	63
Figura 3-5: Representação esquemática da medida dinâmica mecânica utilizando força de cisalhamento.....	63
Figura 3-6: Representação esquemática do corte fino obtido no micrótomo	64
Figura 4-1: Gráfico relacionando a quantidade molar de enxofre determinada (via análise elementar) e a quantidade molar de ClSO_3H adicionada.....	65
Figura 4-2: Espectros de infravermelho do polibutadieno, (CB24) a) antes e b) após a reação de sulfonação (os valores em parênteses são correspondentes ao percentual de sulfonação)	66
Figura 4-3: Termogramas das amostras de polibutadieno (CB24) com diferentes graus de sulfonação (0 a 2,58%).....	66
Figura 4-4: Termogramas de DSC para polibutadieno (CB24) para diferentes graus de sulfonação (0 a 2,58%).....	67

Figura 4-5: Espectros de infravermelho para a borracha não modificada e com diferentes graus de maleinização.	68
Figura 4-6: a) Termograma de DSC do polibutadienos CB-24 não epoxidado indicando a Tg e Tm e b) sobreposição dos termogramas dos polibutadienos com diferentes graus de maleinização	69
Figura 4-7: Termogramas obtidos para as amostras de polibutadieno modificadas com anidrido maléico a) perda de massa b) derivada da perda de massa	69
Figura 4-8: Comparação dos espectro de FT-IR para a SBR-32 não epoxidada (a) e SBR-32 epoxidada (b).	71
Figura 4-9: Espectro de FT-IR da região de análise característica dos grupamentos epóxi para SBR-32 não epoxidada (a) e SBR-32 epoxidada (b).	71
Figura 4-10: Espectro de $^1\text{H-NMR}$ comparativo para SBR-32 não epoxidada (a), e para graus de epoxidação de 18% (b) e 34% (c).	73
Figura 4-11: Comportamento reacional de borrachas SBR com diferentes teores de unidades 1,2-vinílicas	74
Figura 4-12: Comportamento da epoxidação das borrachas SBR em função da equação 4-7	77
Figura 4-13: Conversão das duplas ligações (teor de epoxidação) em função do tempo a diferentes temperaturas.	78
Figura 4-14: Comportamento da epoxidação de SBR-32 a diferentes temperaturas em função da equação 4-7	79
Figura 4-15: Energia de ativação da reação de epoxidação para SBR-32	80
Figura 4-16: Influência do grau de epoxidação sobre a Tg para SBR com teores variáveis de unidades 1,2-vinila	80
Figura 4-17: módulo de armazenamento (G') para polibutadieno (BR –GBR 252H) onde os números após a sigla designam o teor de epoxidação em mol%	82
Figura 4-18: módulo de armazenamento (G'') para polibutadieno (BR-GBR 252H) onde os números após a sigla designam o teor de epoxidação em mol%	82
Figura 4-19: Curva mestra para polibutadieno de alta massa molecular dos módulos de perda e armazenamento antes da epoxidação (BR 0%) e 60 mol%) epoxidado (BR 60%)	83
Figura 4-20: G' e G'' - Curva mestra para borrachas do tipo copolímero aleatório de butadieno-estireno não epoxidadas a) SBR com distribuição de massa molecular larga (SBR32) e b) com distribuição de massa molecular estreita (GBR223U)	84
Figura 4-21: Comportamento dos módulos de perda (G'') e armazenamento (G') para borrachas do tipo copolímeros aleatório de butadieno-estireno antes e após a epoxidação com a) distribuição de massa molecular larga (SBR32) e distribuição de massa molecular estreita (GBR223U). Os números após as siglas das borrachas designam o teor de epoxidação em mol	86
Figura 4-22: Influência do teor de enxofre (valores em phr) sobre comportamento da curva reométrica	87
Figura 4-23: Influência do teor de EpSBR sobre o comportamento reométrico das misturas (borracha epoxidada/borracha não epoxidada)	87

Figura 4-24: Comportamento das blendas EpSBR/SBR frente à degradação térmica. a) termogramas de perda de massa (%) e b) derivada da perda de massa (%/°C)	89
Figura 4-25: Comportamento da temperatura média de degradação das blendas poliméricas em função do aumento do teor de borracha epoxidada.....	89
Figura 4-26: Representação das curvas de módulo de armazenamento e módulo de perda a) e da $\tan \delta$ b) para misturas de SBR (30phr) e SBR 30 mol% (70).....	90
Figura 4-27: Comportamento da tangente delta em função da concentração de enxofre (valores em phr), composição das misturas EpSBR/SBR 30/70, grau de epoxidação: 30%	90
Figura 4-28: Comportamento da tangente delta em função da concentração de borracha epoxidada nas blendas (borracha epoxidada/borracha não epoxidada), grau de epoxidação: 30%.....	91
Figura 4-29: Comportamento de tensãoXdeformação dos vulcanizados EpSBR/SBR (30/70) para diferentes teores de enxofre, EpSBR 30 % epoxidada.	92
Figura 4-30: Influência do teor de enxofre sobre a) Módulo de Young e cisalhamento; b) massa molecular média das cadeias do vulcanizado, M_c e c) densidade de reticulação. M_c e v/V determinados via Mooney Rivlin.	93
Figura 4-31: Comportamento de tensãoXdeformação dos vulcanizados EpSBR/SBR com diferentes teores de EpSBR (30 mol% epoxidada).....	94
Figura 4-32: influência do teor de borracha epoxidada sobre a) Módulo de Young e cisalhamento; b) massa molecular média das cadeias do vulcanizado, M_c e c) densidade de reticulação. M_c e v/V determinados via Mooney Rivlin.....	95
Figura 4-33: Comportamento do módulo de perda para misturas físicas de SBR e EpSBR (30 mol%) em diferentes proporções.	96
Figura 4-34: Decomposição de G'' da mistura 30SBR/70EpSBR para cálculo da interfase... ..	97
Figura 4-35: Comparação do tamanho da interfase para misturas NR/SBR, EpSBR/SBR e ENR/SBR, NR/ENR e NR/EpSBR a) em função da fração volumétrica de SBR e b) em função da fração volumétrica de NR.	98
Figura 4-36: Módulo de perda para misturas de EpSBR/ENR a diferentes composições.....	99
Figura 4-37: Micrografias de misturas físicas a) NR/SBR (20/80) e b) ENR/EpSBR (20/80) 99	
Figura 4-38: curvas reométricas utilizadas para a determinação do t_{90} (tempo ótimo de vulcanização)	100
Figura 4-39: Variação do comportamento tensão X deformação em função do teor de EpSBR, (EpSBR com 7 mol% de epoxidação)	101
Figura 4-40: Influência da concentração de EpSBR sobre as propriedades das misturas EpSBR/SBR	101
Figura 4-41: Influência da concentração de EpSBR sobre a) tensão de ruptura e b)deformação de ruptura para diferentes tipos de cargas nas misturas EpSBR/ESBR. VN3 (sílica pura), VN3+Si69 (reação de silanização feita durante a mistura na câmara do misturador) e Coupsil (sílica previamente silanizada)	102

Figura 4-42: Influência do teor de borracha epoxidada (7 mol% de grupamentos epóxidos) sobre o módulo de perda (G'') em misturas físicas a) sem carga e b) com carga (60 phr). VN3 + Si69 indica que a silanização foi realizada <i>in situ</i> (dentro da câmara de mistura).	103
Figura 4-43: influência da carga sobre a borracha a) pura (SBR32), b) epoxidada (EpSBR-7mol% epoxidada) e c) mistura da borracha epoxidada e não epoxidada (EpSBR/SBR)	105
Figura 4-44: representação esquemática do provável mecanismo de reação entre a sílica e a borracha epoxidada [].....	105
Figura 4-45: Influência do teor de epoxidação (7 % em mol) sobre o comportamento de borracha SBR contendo 60 phr de sílica (VN3), sobre as variações da amplitude de cisalhamento.	106
Figura 4-46: Influência do tipo de sílica (60 phr) sobre o comportamento da borracha não epoxidada (SBR) considerando variações da amplitude de cisalhamento.	107
Figura 4-47: influência do tipo de sílica sobre o comportamento da borracha epoxidada (EpSBR- 7 mol%) considerando variações da amplitude de cisalhamento	107
Figura 4-48: influência do tipo de sílica sobre o comportamento da mistura SBR/EpSBR (70/30) considerando variações da amplitude de cisalhamento	108

SIMBOLOGIA

A_0 – área inicial da seção no estado não deformado
 a_{IPH} – espessura da interfase
 a_T – fator de deslocamento
 A_ϕ – fator de estrutura que depende da teoria aplicada
AIBN – α, α' -Azo-isobutironitrila
ATR - reflexão total atenuada
BR – polibutadieno
CBS – N-ciclo-hexil-2-benzotiazil-polisulfenamida
 CH_3COOH – ácido acético
CTAB – brometo de cetiltrimetilamonio
DMA – análise mecânica dinâmica
DSC – calorimetria exploratória diferencial
EPDM – borracha etileno propileno dieno
FT-IR – Infravermelho com transformada de Fourier
 f – força
 f^* – tensão reduzida
 G^* - módulo complexo
 G' – módulo de armazenamento em cisalhamento
 G'' – módulo de perda em cisalhamento
 $G(t)$ – módulo de relaxação da tensão
 G_N – módulo elástico
 H_2O_2 – peróxido de hidrogênio
 $HCOOH$ – ácido fórmico
Hg – mercúrio
J – compliansa em cisalhamento
 k – constante de Boltzmann
L – comprimento final da amostra deformada
 L_0 – comprimento inicial da amostra
 l_s – comprimento de um segmento de cadeia
M – massa molecular
MBT – 2-Mercaptobenzotiazol
MBTS – Bibenzotiazildissulfid

MBTP – Dibenzotiazilpolisulfid
M_c – massa molecular crítica
M_e – massa molecular entre os entrelaçamentos
M_s – massa molecular de um segmento
ML – torque mínimo
MH – torque máximo
NR – borracha natural
p – modos de relaxação
phr – partes por cem partes de borracha (parts per hundred rubber parts)
PVC – policloreto de vinila
PVDC – policloreto de vinilideno
PS – poliestireno
Q – grau de inchamento
R_g – raio de giro
R – constante universal dos gases
R(t) – função de relaxação do tubo
RMN – ressonância magnética nuclear
rpm – rotações por minuto
SBR – copolímero aleatório de butadieno-estireno
SBS – copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno
T – temperatura absoluta
T₀ – temperatura de referência
t₉₀ – tempo necessário para atingir 90% do torque máximo
TEM – microscopia eletrônica de transmissão
T_g – temperatura de transição vítrea
TGA – análise termogravimétrica
tan δ – tangente delta
V – volume do reticulado
V₁ – volume do solvente
V₂ – volume do polímero
V₀ – volume molar do solvente
V_r – fração volumétrica do polímero na amostra inchada
WLF – Williams-Landel-Ferry
ZnO – óxido de zinco

ϵ'' – constante dielétrica
 η – viscosidade
 σ_s – tensão
 $\dot{\gamma}$ – velocidade de cisalhamento
 ω – frequência angular
 τ – tempo de relaxação
 τ_{rep} – tempo de reptação
 ζ_s – coeficiente de fricção dos segmentos
 ρ – densidade
 $\mu(t)$ – função de relaxação
 ϕ – fração volumétrica
 ν/V – n° de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume
 λ – L/L_0
 $(\lambda-\lambda^{-2})$ – função deformação
 χ – parâmetro de interação polímero-solvente
IGC – cromatografia gasosa inversa
 ΔG_m – energia livre de mistura
 ΔH_m – entalpia de mistura
 ΔS_m – entropia de mistura
 N – número de moléculas
 δ – parâmetro de solubilidade ou parâmetro de Hildebrand
 E^k – energia de coesão
 ΔW – energia de interação
 Φ – fração volumétrica do polímero
 γ – tensão interfacial

RESUMO

No presente trabalho foram estudadas diferentes formas de modificação química (sulfonação, maleinização e epoxidação) de polidienos. Em especial foram estudados dois tipos de borrachas obtidas em solução: polibutadienos e copolímeros aleatórios de polibutadieno-estireno com teores variáveis de unidades 1,4-cis, 1,4-trans e vinilas, os quais têm seu principal uso na indústria de pneus.

Devido aos baixos custos dos reagentes e melhor controle da reação de epoxidação, este tipo de modificação química, passou a ser o foco principal do trabalho.

A influência da epoxidação sobre as propriedades finais do polímero foi estudada através das análises do polímero modificado antes e após a vulcanização. Foi constatado que a epoxidação exerce uma grande influência sobre as propriedades viscoelásticas da borracha no estado fundido.

Foram ainda estudadas misturas físicas de borrachas epoxidadas e não epoxidadas e a partir da análise destas misturas foi possível a determinação da interfase existente neste tipo de mistura, a qual é um indicador do grau de compatibilidade das mesmas.

A interação da borracha epoxidada com diferentes tipos de cargas (sílica e sílica modificada) foi investigada e mostrou que com a presença de pequenas quantidades de grupamentos epóxidos nas borrachas exerce uma marcante melhoria na interação de cargas do tipo sílica com a borracha matriz.

ABSTRACT

Different kinds of chemical modification (sulfonation, maleination and epoxidation) of polydienes were investigated. The following solution rubbers were used: polibutadienes and copolymers of poly(butadiene-styrene) with different contents of 1,4-cis, 1,4-trans and vinyl units. These rubbers are the most used types employed in production of car and truck tires.

Due to the well established epoxidation reaction and the low cost of chemical reagents for its execution, epoxidation was chosen among different investigated modifications to be the main focus in this investigation.

The effects of epoxidation on final polymer properties were studied by analysing the modified polymer before and after vulcanization. A great influence of epoxidation on the viscoelastic properties of the rubber in the melt and in the vulcanized products was observed and evaluated.

The compatibility and determination of interphase of non epoxidized and epoxidized rubber blends were estimated. Among the systems studied, the best compatibility was observed for the ENR/EpSBR blend.

The interaction between the epoxidized rubber and different kinds of fillers (silica and modified silica) was also investigated and showed that the presence of very small amounts of epoxide groups improves remarkably the interaction silica-epoxidized rubber.

OBJETIVOS

O objetivo principal do presente trabalho foi o estudo e otimização dos parâmetros de modificações químicas de borrachas obtidas em solução (polibutadieno, BR, e copolímeros aleatórios de butadieno-estireno, SBR) e estudar a influência destas modificações sobre as propriedades finais do polímero modificado, em função da sua microestrutura, como por exemplo: estudo das propriedades viscoelásticas do polímero no estado fundido, propriedades mecânicas e mecânico dinâmicas de vulcanizados de borrachas epoxidadas e não epoxidadas, compatibilidade de misturas de borrachas epoxidadas e não epoxidadas, e ainda, interação da borracha modificada com a sílica comocarga de reforço.

1 INTRODUÇÃO

A ciência de materiais é uma área que tem se desenvolvido muito desde a segunda metade do último século, e cada vez mais, o meio acadêmico e setor produtivo têm procurado trabalhar em parceria para o entendimento dos problemas presentes no nosso dia-a-dia e a partir dessa compreensão poderem desenvolver novos materiais e novas tecnologias capazes de suprir as deficiências existentes.

O estudo de polímeros cresceu muito nas últimas décadas e este tipo de material passou a ocupar uma grande fatia do mercado mundial de materiais. Dentro da subdivisão da área polimérica destacam-se diferentes tipos de polímeros dentre os quais destacam-se os polímeros termoplásticos, os termorrígidos e os elastômeros.

Os elastômeros, pelas suas características peculiares de apresentarem capacidade de grandes deformações reversíveis, constituem uma classe a parte dentro dos polímeros.

Cada vez torna-se maior a procura pelos chamados elastômeros de alto desempenho, os quais são capazes de atuar em faixas de deformação compreendendo entre 0,01 a 500%, sofrer variações de frequências senoidais ou de pulso entre 10^{-1} e 10^7 Hz e ainda serem utilizados em temperaturas que variam de -40 a 250°C , como é o caso das borrachas utilizadas em pneus e em alguns tipos de engrenagens. Um conjunto tão grande de propriedades não são encontradas em um material constituído de apenas um tipo de borracha, mas em materiais formados por uma mistura de borrachas com diferentes características, com uma alta eficiência de vulcanização e pelo uso de cargas de reforço.

A obtenção de melhoria nas propriedades mecânicas, na resistência às intempéries e óleos e ainda boa flexibilidade a baixas temperaturas, bem como boa aderência ao piso e baixa resistência ao rolamento, são exemplos de propriedades que não são conseguidas com o uso de apenas um tipo de borracha. Um método utilizado para obtenção de algumas propriedades e melhoria das demais consiste na mistura de diferentes borrachas com formação de um composto (blends) o qual deve apresentar melhores propriedades do que aquelas apresentadas pelas borrachas originais. Porém esse processo de mistura (blending) apresenta suas limitações, pois se sabe que, enquanto algumas propriedades melhoram outras acabam piorando, restringindo o uso desse processo.

Para tentar melhorar o desempenho desses compostos, diferentes tipos de cargas têm sido utilizados nessas misturas, como os silicatos que, a partir dos silanos correspondentes, são acoplados na própria cadeia polimérica fazendo com que o material resultante apresente melhoria na aderência ao piso úmido e baixa resistência ao rolamento. Quando utilizado em pneus este material possibilitará uma economia de combustível e uma menor emissão de poluentes no ar.

Algumas dificuldades porém são encontradas nesse processo, como a reação de acoplamento é de difícil monitoramento, a distribuição da carga na fase polimérica não é bem definida e, ocorre quebra de cadeia, podendo ocorrer o desprendimento da carga da matriz polimérica podendo iniciando um processo de rasgo catastrófico.

Como solução alternativa para esse tipo de problema, têm-se estudado a funcionalização da matriz polimérica ou ainda a modificação da carga de modo a melhorar a interação da matriz polimérica com a mesma.

Este trabalho visa contribuir para um melhor entendimento sobre o efeito da modificação de borrachas do tipo polibutadieno (BR) e copolímero aleatório de poli(butadieno-estireno)

(SBR) sobre as propriedades das borrachas puras e em compostos de borrachas modificadas e não modificadas na ausência e na presença de cargas a base de sílica.

Para atingir-se este objetivo, primeiramente realizou-se, um estudo cinético da reação de epoxidação e, após isso, a metodologia de epoxidação foi aplicada para a modificação de diferentes polímeros modelos, assim como polímeros comerciais. Foi ainda estudado o comportamento térmico dos polímeros modificados através do uso de técnicas de DSC e TGA.

O estudo do comportamento mecânico-dinâmico dos polímeros foi realizado utilizando-se a geometria de pratos paralelos, para os polímeros não vulcanizados e geometria de torção para os polímeros vulcanizados com e sem carga. Foram ainda avaliadas as propriedades mecânicas dos polímeros vulcanizados através da deformação uniaxial ou resistência à tração (medidas de tensão X deformação).

Nota-se que o teor de grupamentos epóxi influencia fortemente as propriedades dos polímeros puros assim como as dos compostos vulcanizados com e sem carga.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Modificação química de Polidienos

Estudos a respeito de modificações químicas de polidienos têm sido desenvolvidos e têm demonstrado ser de grande interesse para a otimização das propriedades físicas e mecânicas de borrachas. A introdução de grupos reativos na cadeia polimérica é um método que tem demonstrado muito bons resultados no que se refere à melhoria de propriedades como por exemplo: resistência a óleos e solventes, bem como melhoria da resistência a permeabilidade a gases, melhor aderência a materiais cerâmicos, metálicos e têxteis e ainda melhoria na propriedade de adesão ao piso úmido (wet-skid) [1].

Diferentes tipos de modificações químicas têm sido estudados e dentre eles têm se destacam-se as reações de sulfonação [2, 3], de maleinização [4, 5, 6, 7], de epoxidação [8, 9, 10], etc.

Com o passar dos anos o interesse sobre a modificação química de polidienos cresceu muito e vários tipos diferentes de polidienos passaram a ser investigados, entre eles, : os microgéis de 1,4-cis-poliisopreno [11], polibutadienos (BR) [9, 12, 13], copolímeros aleatórios de butadieno-estireno (SBR) [14, 15, 16], etileno propileno EPDM [17], borracha natural (NR) [18, 19, 20], copolímeros em bloco de poli(estireno-butadieno-estireno), SBS, [14, 15] entre outros.

Neste trabalho foram estudados basicamente três tipos de modificações de polidienos: sulfonação, maleinização e epoxidação.

2.1.1 Sulfonação

Tentativas de sulfonação de borrachas têm sido realizadas desde final da década de 40 quando foi observado que a borracha natural era capaz de reagir com dióxido de enxofre na presença de determinados catalisadores [21].

A utilização da reação de sulfonação para a obtenção de ionômeros elastoméricos passou a ser alvo de interesse devido a possibilidade de melhoria nas propriedades finais dos mesmos. Os iômeros elástoméricos apresentam de forma geral melhoria nas propriedades de tensão assim como melhoria da adesão, quando comparados com copolímeros convencionais. A preparação de ionômeros de interesse prático pode ser feita através de uma das seguintes técnicas: a) copolimerização de um monômero com baixo nível de funcionalização com um monômero insaturado ou b) através da funcionalização direta de um polímero primário [22].

A partir do final da década de 70, a sulfonação passou a receber considerável atenção, especialmente quando passou a ser possível a incorporação de pequenas quantidades de grupamentos sulfônicos (menos de 10%) na cadeia polimérica resultando em propriedades análogas àquelas de polímeros reticulados [23]. Estudos dedicando-se a obtenção de ionômeros sulfonados passaram a ser feitos, tanto via copolimerização, como no caso da síntese do poli (butadieno-co-estireno sulfato de sódio) [24] como a sulfonação do terpolímero etileno-propileno-dieno [25] via modificação do polímero sintetizado.

A introdução de grupos sulfônicos em polibutadienos (BR) deve contribuir para que seja atingida uma determinada condutividade protônica em meio aquoso. Deve-se considerar que a condutividade protônica aumenta à medida que aumenta o número de grupos sulfônicos por cadeia, pois passa-se de um grupo sulfônico com camada hidratada isolado para uma camada

de hidratação de um agregado de grupos sulfônicos. Para o caso do poliestireno (PS) sulfonado essa transição fica próximo a 15mol% de sulfonação [26].

Em geral a reação de sulfonação pode ser conduzida utilizando-se ácido clorosulfônico, que reage em solução homogênea, adicionando-se a ligação dupla do polímero. Através da eliminação de cloreto de hidrogênio (HCl) resulta uma substituição de hidrogênio [27, 28]. Uma mistura de ácido clorosulfônico em éter é adicionado a temperatura ambiente a uma solução de borracha em 1,2-diclorometano, e a reação ocorre seguindo o mecanismo mostrado na Figura 2-1a).

Um meio alternativo para a sulfonação consiste no uso de acetilsulfato, Figura 2-1b).[29, 30, 31, 32, 33]. Entretanto também são utilizados complexos de trióxido de enxofre/éter ou trióxido de enxofre/trialquilfosfato [29, 31,34, 35].

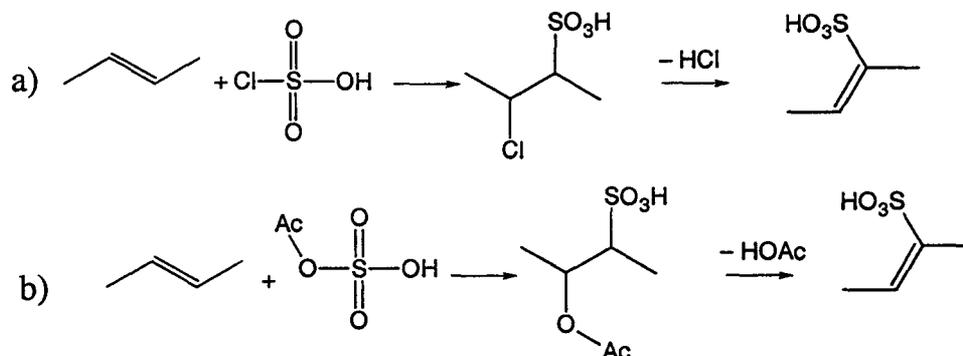


Figura 2-1: Representação esquemática da reação de sulfonação de polidienos com ácido clorosulfônico(a) e acetilsulfato (b)

Os polímeros sulfonados têm sido caracterizados quanto ao seu grau de sulfonação através de diferentes técnicas, como por exemplo titulação e análise de FT-IR [36, 37]. Porém essas técnicas não são suficientemente sensíveis para a análise de um grau sulfonação menor que 5%.

O estudo do comportamento térmico [36, 37] dos polímeros sulfonados tem demonstrado que com o aumento do teor de sulfonação provoca um decréscimo na estabilidade térmica dos polímeros modificados e uma variação no grau de cristalinidade de alguns polímeros, como no caso do ionômero de poliestireno sindiotático [37], semicristalino.

A análise do comportamento mecânico-dinâmico [36, 38, 39] de polímeros sulfonados, que para a maioria dos polímeros estudados a temperatura do máximo do módulo de perda, que está associado a temperatura de transição vítrea do material, não sofre alterações significantiva..

Propriedades como o limite de resistência à tração podem ser melhoradas em até 35%, como ocorre para misturas físicas de SBR sulfonados com poliestireno utilizando estearato de zinco como plastificante [39].

A sulfonação direta de polímeros insaturados tem se apresentado como uma alternativa de modificação química, porém a reação ainda é de difícil controle e os baixos graus de sulfonação tem sido mais facilmente obtidos via copolimerização.

2.1.2 Maleinização

A primeira patente envolvendo a introdução de grupos carboxílicos em elastômeros foi publicado 1930 [40]. A reação do anidrido malêico com a borracha, em solução, e utilizando-se peróxido de benzoíla como agente iniciador foi apresentada por Bacon e Farmer [41] e a partir de então estudada também por outros pesquisadores [42, 43, 44, 45].

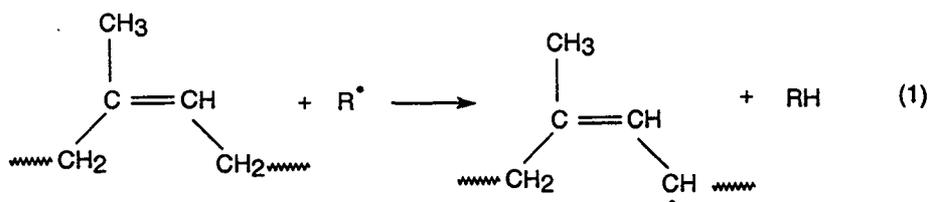
O interesse na reação de maleinização cresceu com o passar do tempo principalmente devido a possibilidade do uso do material modificado em diferentes ramos da indústria como por exemplo para a preparação de vernizes [46], agente de compatibilização em blendas [47, 48], etc.

A reação de maleinização pode ser realizada tanto em solução [4-6, 49, 50], a qual ocorre via reação radicalar entre o polidieno e o anidrido malêico através do uso de um agente iniciador de reação, ou e em massa através de misturas reativas, conduzidas em um misturador interno [7, 48 51, 52].

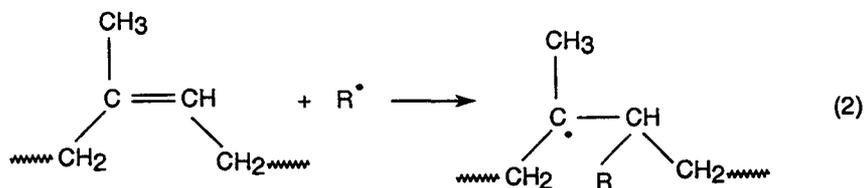
A reação de maleinização pode ocorrer a altas temperaturas ou temperaturas moderadas necessitando-se um agente iniciador de reação. O processo a altas temperaturas é o mais utilizado, industrialmente, e segue um mecanismo “ene” de reação [53]. Porém, durante o processo a altas temperaturas muitos radicais livres podem ser formados favorecendo a formação de gel. O uso de diferentes iniciadores de reação que se decompõem a temperaturas mais brandas, como o AIBN (α, α' -azoisobutironitrila) [5,6], têm sido aplicados com o intuito de minimizar a formação de ligações cruzadas e o processo de gelificação decorrente do mesmo.

Três mecanismos de reação têm sido propostos para a maleinização de borrachas, dependendo do iniciador e da temperatura de reação [4, 54], como apresentado na Figura 2-2:

a) Abstração do hidrogênio α (alílico) da cadeia principal da borracha pelo radical iniciador



b) Adição do radical à ligação dupla da cadeia



c) Transferência eletrônica tipo “ene” reação iniciada pelo aquecimento

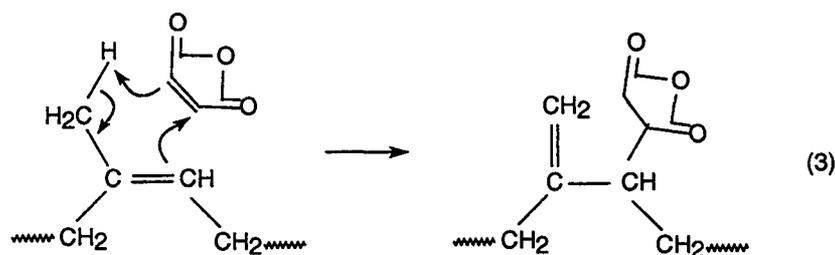


Figura 2-2: Representação esquemática dos possíveis mecanismos de reação durante a maleinização[5]

Os principais e determinantes fatores do comportamento da reação de maleinização foram demonstrados ser: tempo e temperatura reacional, quantidade de anidrido maléico e de agente iniciador, tipo de agente iniciador, presença ou não de grupamentos vizinhos que possam interferir na reação e estrutura do polímero [4, 5, 7, 50, 55].

Estudos sobre o mecanismo e cinética da reação de maleinização têm sido feitos através do controle por RMN de hidrogênio e de carbono 13 [6] bem através do uso da cromatografia líquida [49].

Após a reação um passo determinante para utilização do polímero maleinizado é a caracterização quanto ao grau de modificação e estudo da influência dessa modificação sobre as propriedades finais do polímero.

A utilização da técnica de FT-IR tem sido uma das mais utilizadas para caracterizar o polímero maleinizado, considerando a existência de um duplete intenso na região de absorção de 1750 a 1860 cm^{-1} , no espectro de infravermelho [4, 6, 51].

A técnica mais amplamente utilizada para quantificação do teor modificação é a titulação [4, 7, 52] que consiste na neutralização por titulação dos grupamentos ácidos derivados do anidrido com uma base apropriada.

A reação de maleinização é uma reação de mais fácil controle quando comparada com a reação de sulfonação, conforme discutido na seção 2.1.1 porém a maleinização apresenta o inconveniente da formação de gel que pode chegar até a 80% dependendo das condições reacionais empregadas [7].

2.1.3 Epoxidação

A reação de epoxidação da borracha natural (NR) tem sido investigada desde a década de 20 [8, 20, 18,] e tem servido como base para estudo da epoxidação de outros polidienos, como por exemplo polibutadienos [9, 69], etileno propileno [17], copolímeros em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS) [15] entre outros.

2.1.3.1 Mecanismo de Epoxidação

Diferentes mecanismos de reação têm sido propostos para explicar a reação de epoxidação [56, 57]. O mecanismo de epoxidação primeiramente sugerido por Bartlet [58] e por Lynch e Pausacker [59] é até hoje o mais amplamente aceito, o qual sugere que a formação da oxirana (anel epóxido) envolve um processo cíclico polar onde o próton é transferido

intramolecularmente para o oxigênio carbonílico com ataque simultâneo da ligação π do alceno. Esse mecanismo também conhecido como mecanismo “Butterfly” é representado na Figura 2-3.

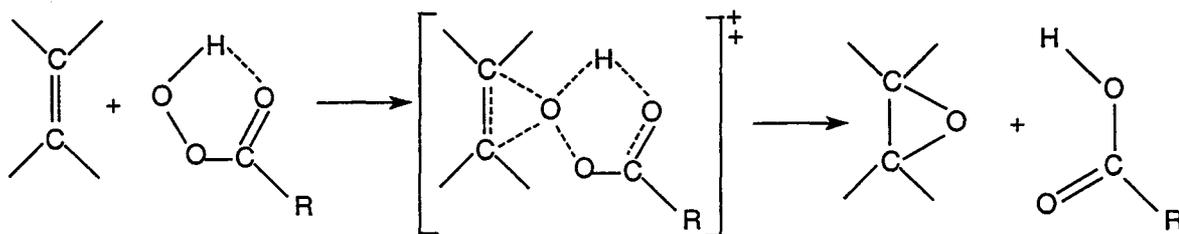


Figura 2-3: Representação esquematizada do mecanismo da reação de oxidação [58]

Outros estudos referindo-se ao mecanismo de oxidação de diferentes polímeros utilizando diferentes agentes de oxidação também são encontrados na literatura [60, 61, 62], mas praticamente todos os trabalhos utilizam como base o mecanismo sugerido por Bartlet [58].

2.1.3.2 Fatores que influenciam a reação de oxidação

A oxidação de elastômeros diênicos pode ser obtida através da ação de peróxidos na presença de catalisadores [63] e adição direta de perácidos [64, 65] ou pela geração dos mesmos *in situ* [14, 68, 66, 67, 68, 69].

A oxidação de polidienos pode ser facilmente controlada, quando as condições reacionais são bem conhecidas. Os principais parâmetros que afetam a reação de oxidação encontrados, através de estudos descritos na literatura [1, 9, 11, 65], são: temperatura e tempo reacional, bem como concentração do ácido e do agente de oxidação e reatividade do polímero em estudo.

Tem sido observado que um aumento de 10°C dobra a velocidade de reação [70], porém ocorre também um aumento da ocorrência de reações secundárias [64]. Os produtos das reações secundárias podem ser originados a partir de radicais hidroxílicos e de oxigênio livre os quais produzem peróxidos na cadeia bem como podem ser originados a partir da abertura do anel epóxido, formando ciclos, dióis, ésteres e grupamentos furanos [14, 66, 67].

A quantidade de anéis epóxidos incorporados no polímero aumenta à medida que o tempo reacional é aumentado, porém após um determinado tempo de reação atinge-se um valor constante observado através da formação de um platô na curva de % de oxidação *versus* tempo de reação, que será discutida no capítulo 4. A obtenção desse valor constante para o percentual de oxidação ocorre devido ao decréscimo da concentração de ligações duplas e H₂O₂.

A utilização de peróxido de hidrogênio em excesso em relação às ligações duplas butadiênicas leva a percentuais de oxidação mais altos no início da reação, ao passo que maiores relações entre H₂O₂/HCOOH leva a mais altos teores de oxidação no produto final com a ocorrência de menos reações laterais [18, 66]. A utilização de excesso de ácido favorece a reação de oxidação, mas aumenta também a velocidade de ocorrência de reações secundárias [70].

A microestrutura do polímero em estudo tem um papel fundamental durante a reação de oxidação. Conforme o método de polimerização utilizado os polímeros apresentarão

diferentes teores de unidades cis-trans 1,4 e 1,2, as quais apresentam diferentes reatividades levando a teores de epoxidação diversificados. Estudos feitos para análise da reatividade das diferentes unidades presentes nos polímeros concordam que as unidades cis e trans 1,4 são muito similares e bem mais reativas que as unidades 1,2 [9, 16, 65, 182].

2.1.3.3 Estudo cinético da reação de epoxidação

Estudos a respeito da cinética da reação de epoxidação para diferentes polímeros são reportados na literatura, como por exemplo o estudo da reação de epoxidação do poliisopreno utilizando ácido perbenzóico [71], epoxidação de borracha natural líquida [70]. Um estudo a respeito da reação de epoxidação da borracha natural em látex estabilizada por surfactante catiônico e usando ácido perfórmico gerado “*in situ*” [72] mostrou que a reação de epoxidação ocorre em duas etapas, sendo a primeira etapa a formação do perácido a partir do ácido e do peróxido de hidrogênio, a qual é a etapa lenta do processo. As duas etapas do processo estão esquematicamente representadas na Figura 2-4

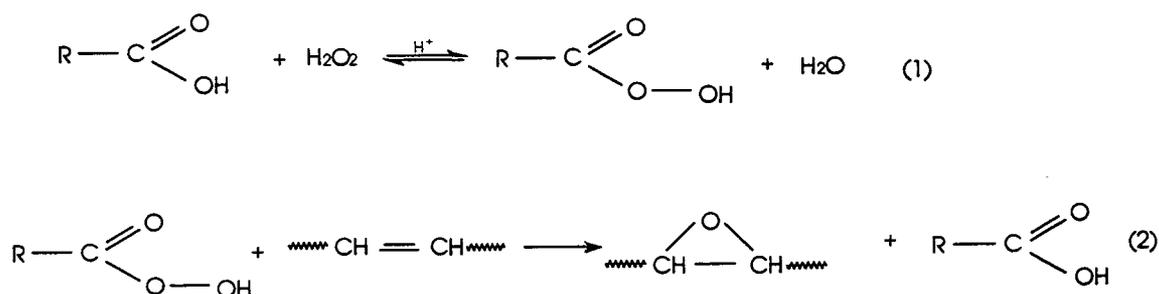


Figura 2-4: Representação esquemática das duas etapas presentes na reação de epoxidação. (1) etapa lenta – formação do perácido e (2) formação do grupamento epóxido e regeneração do ácido.

A reação de epoxidação ocorre em um sistema bifásico, tornando o sistema mais complexo, porém tratamentos cinéticos e determinação da energia de ativação, para diferentes sistemas poliméricos, têm sido formulados em função da concentração de H₂O₂ e do ácido [70, 72] como descrito nas equações 2-1 a 2-2.

Considerando que o ácido é regenerado durante o processo, a concentração do ácido permanece constante. O passo determinante do processo é a formação do perácido. Então a taxa de epoxidação pode ser descrita como segue:

$$\frac{d[\text{epóxi}]}{dt} = \kappa([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{epóxi}])[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 \quad \text{Eq. 2-1}$$

onde [epóxi] é a concentração de grupamentos epóxidos presentes no meio reacional, [H₂O₂]₀ e [CH₃COOH]₀ representam as concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e de ácido acético, respectivamente.

Integrando-se a equação 2-1 tem-se:

$$\ln([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - (\text{epóxi})_t) = -\kappa[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 t + \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \quad \text{eq. 2-2}$$

O tratamento matemático descrito nas equações 2-1 e 2-2 foi aplicado ao sistema de epoxidação da borracha natural líquida [70].

Outra forma utilizada para o tratamento cinético considera a variação da concentração de ligações duplas [63], onde resultados muito similares são obtidos, quando comparados com o tratamento anteriormente apresentado [70]. Esse tratamento será discutido mais detalhadamente no item 4.3.4.

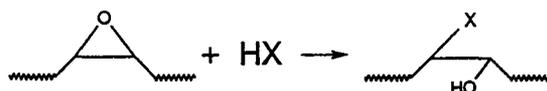
2.1.3.4 Caracterização de polímeros epoxidados

A caracterização dos polímeros após a reação de epoxidação é uma das etapas mais importantes no estudo da modificação dos mesmos. Considerando que os polímeros estão agora epoxidados, existe uma mudança no comportamento destes em comparação com os não epoxidados. Para determinar-se o efeito da epoxidação sobre as propriedades finais dos polímeros, inúmeras técnicas têm sido aplicadas para caracterização dos mesmos quanto ao seu grau de epoxidação assim como para determinar as suas propriedades visando a sua aplicação como material. Seguem abaixo os métodos mais amplamente utilizados.

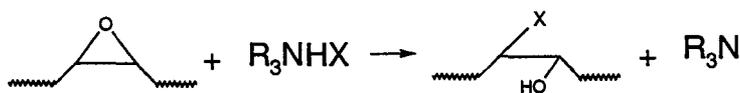
2.1.3.4.1 Determinação do teor de epoxidação através de titulação

Na literatura [73, 74] são encontrados dois métodos de titulação semelhantes, os quais foram desenvolvidos primeiramente para análise de produtos de oxidação de ácidos graxos altamente insaturados. A técnica é baseada na abertura quantitativa do anel epóxido através do ácido HX (X = Cl, Br), conforme representado esquematicamente na Figura 2-5,

a)



b)



e

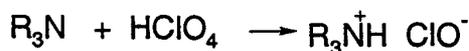


Figura 2-5: Representação esquemática da reação ocorrida durante a titulação. A) segundo Swern *et al* [73] b) descrito por Jay *et al* [74]

Porém esses métodos de titulação têm sido empregados para determinação de teores de epoxidação até 10 mol% [75].

Resultados da determinação do teor de epoxidação obtida via titulação para teores de epoxidação superiores a 10 mol% apresentam desvios dos valores obtidos via técnica de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN [76]. Esses desvios dos resultados ocorrem devido a formação de blocos de grupos epóxidos, os quais sofrem reação de furanização quando o ácido é adicionado.

2.1.3.4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A utilização da técnica de RMN tem sido amplamente utilizada para obtenção de informações estruturais e determinação do teor de epoxidação em polímeros modificados.

Estudos feitos para a determinação quantitativa dos grupamentos epóxidos, utilizando RMN de prótons, foram primeiramente desenvolvidos para polímeros diênicos [77, 78] onde foi observado que em torno de 5,14 ppm aparece o pico característico de ressonância do próton olefínico metínico, o qual desaparece a medida que a epoxidação prossegue ao mesmo tempo que surge um novo pico em torno de 2,70 ppm devido a ressonância do próton metínico do epóxido [78, 79]. Considerando a área integrada desses picos é possível calcular o teor de grupamentos epóxidos, em mol%, para o polímero modificado. Para polímeros que possuem as unidades 1,2 e cis-trans-1,4 coexistindo também devem ser consideradas as áreas dessas unidades.

A aplicação de RMN de ^{13}C a polibutadienos epoxidados tornou possível, além da quantificação do teor de grupamentos epóxidos [80], um estudo quanto à reatividade da unidades 1,2, 1,4-cis e trans [9, 81].

A precisão da análise quantitativa através da utilização da espectroscopia de RMN para polímeros epoxidados depende do grau de epoxidação da amostra. Para graus muito baixos ou muito altos de epoxidação passa a existir um erro significativo na integração das áreas dos picos de epóxidos ou hidrogênios olefínicos metínicos e metilênicos. Além disso, para altos graus de epoxidação existe o problema de solubilização da amostra. Segundo apresentado na literatura [79] o erro na determinação quantitativa fica dentro da faixa de 5%, quando se trabalha com graus de epoxidação em torno de 20 a 70%.

2.1.3.4.3 Espectroscopia de infra vermelho (FT-IR)

Diferentes métodos de preparação de amostras para análise via FT-IR são empregados conforme o tipo de amostra disponível do polímero. Filmes, podem ser obtidos sobre placas de KBr ou NaCl a partir de uma solução polimérica por evaporação do solvente [66, 16]. Polímeros que apresentam teor de gel elevado, são analisados em forma de filmes, os quais são obtidos a través da prensagem de uma porção do polímero entre placas de KBr ou NaCl (modelo sanduíche) [67]. Espectros de infra vermelho podem também ser obtidos a partir de uma solução polimérica [9] ou ainda pode ser feito o uso da técnica de FT-IR ATR (reflexão total atenuada), para amostras que não podem ser dissolvidas e devem ser analisadas no estado sólido, como por exemplo microgéis [11].

A análise por infra vermelho tem sido utilizada tanto como método quantitativo quanto qualitativo. Porém para análises quantitativas é necessária a construção de uma curva de calibração e é necessário que não haja sobreposição das bandas características dos grupamentos epóxidos.

Para polímeros do tipo poliisopreno a análise de FT-IR tem sido bastante utilizada como método quantitativo, onde é considerado a relação entre as intensidades das bandas características do grupamento epóxido cis a 870 cm^{-1} e a 835 cm^{-1} característica das ligações duplas cis [75, 76]. Porém para polímeros do tipo SBS, EPDM, SBR entre outros a análise de FT-IR tem servido mais como uma importante ferramenta na análise qualitativa para controle do aparecimento de reações secundárias durante a epoxidação [9, 14, 16, 68].

2.2 Temperatura de transição vítrea (T_g)

Para polímeros amorfos a temperatura de transição vítrea, T_g , constitui uma de suas mais importantes propriedades. É talvez o parâmetro mais importante que deve ser conhecido antes de ser decidido a aplicação do polímero como material.

Com o abaixamento da temperatura, muitos polímeros amorfos passam continuamente, sem que ocorra cristalização, de um estado fundido para um estado vítreo, onde é observado que o módulo mecânico aumenta em mais ou menos 3 ordens de grandeza. Essa relaxação principal é chamada de α -relaxação. Todos os demais processos de relaxação que ocorrem a temperaturas mais baixas são denominados por β , γ , δ etc. O processo β está associado tanto a atividade mecânica quanto dielétrica que ocorre devido a rotação dos grupamentos laterais [82]. Durante a transição vítrea passa a haver um enrijecimento de segmentos poliméricos em uma estrutura desordenada.

As mudanças, as quais ocorrem durante a transição vítrea, são completamente reversíveis e a transição do estado vítreo para o estado elastomérico é função do movimento molecular do polímero.

No estado elastomérico ou no estado fundido, os segmentos das cadeias poliméricas estão em movimentos relativamente rápidos, mas quando a temperatura é reduzida o movimento torna-se progressivamente mais lento, até ser atingido um ponto no qual a energia térmica disponível é insuficiente para transpor a barreira de energia na qual ocorre a rotação destes mesmos segmentos das cadeias poliméricas. Nesta temperatura, a qual é conhecida como temperatura de transição vítrea, T_g , ocorre um “congelamento” das cadeias na conformação que elas possuem ao ser atingida a T_g . Abaixo da T_g , o polímero está no estado vítreo e se apresenta duro, rígido e quebradiço, com uma estrutura molecular completamente amorfa [83].

2.2.1 Determinação da Temperatura de Transição Vítrea

Os métodos para determinação da T_g podem ser divididos basicamente em dois grupos, dinâmicos e estáticos. Nos métodos estáticos mede-se a variação de uma propriedade em função da temperatura, como por exemplo densidade ou capacidade térmica, onde as medidas são feitas lentamente de maneira que as moléculas consigam atingir um estado de equilíbrio em cada temperatura medida e, desta forma, relaxar. Para os métodos dinâmicos observa-se uma rápida variação do módulo da transição vítrea. A região de transição é dependente da frequência. Considerando que na região de transição apenas alguns poucos segmentos de cadeia podem se movimentar e isso ocorrendo num intervalo de tempo de aproximadamente 10s, então, se o tempo de observação for inferior a esses 10s, um menor número de segmentos poderá se movimentar. Isso significa que a determinação da região de transição e da T_g , é dependente da forma como o experimento é conduzido. Na literatura é descrito que a T_g aumenta de 5 a 7K, todas as vezes que frequência é aumentada de um fator 10[83].

2.2.1.1 Dilatometria

A dilatometria é um dos métodos mais utilizado para observação da variação da T_g e consiste na medida da variação do volume em relação à temperatura. O polímero é confinado em um líquido e a variação no volume é registrada em função do aumento da temperatura.. O

líquido usual para confinamento é o mercúrio (Hg), considerando que ele não proporciona o inchamento de polímeros orgânicos e não apresenta transições próprias na faixa de temperatura de interesse.

Os resultados são registrados como volume específico em função da temperatura (Figura 2-6). Considerando que a curvatura, característica para a transição, apresentada no gráfico volume-temperatura não é muito acentuada, duas linhas paralelas à curva são traçadas, uma abaixo e outra acima da transição, e são extrapoladas até que as duas linhas se encontrem. A temperatura nesse ponto é então considerado como a Tg. Deve-se lembrar que pode haver uma dispersão nos valores de 20 a 30°C [84].

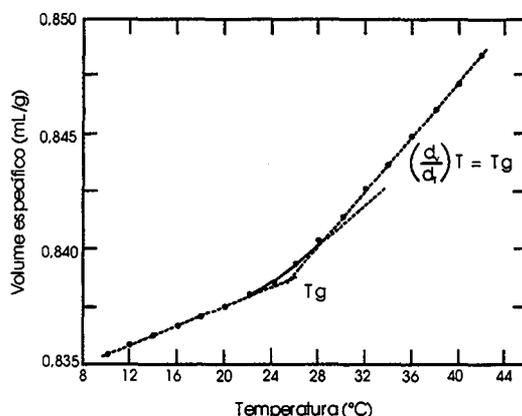


Figura 2-6: Estudos através de dilatométrica de polímeros ramificados do tipo polivinilacetato [84]

2.2.1.2 Índice de refração

A variação no índice de refração de um polímero em função da temperatura também pode ser utilizada para a determinação da Tg. É observado um decaimento linear do índice de refração à medida que a o polímero é aquecido, tão o logo o estado de transição é ultrapassado, o índice de refração diminui abruptamente. A Tg também é obtida através da extrapolação linear de duas retas.

2.2.1.3 Calorimetria de varredura diferencial

A Tg pode ser medida calorimétrica através do acompanhamento da variação da capacidade térmica em função da temperatura através da técnica de calorimetria de varredura diferencial (DSC).

As curvas de DSC são função das variações de energia, as quais podem ser químicas ou físicas, que ocorram durante a investigação de um sistema.

A amostra polimérica e uma referência inerte são aquecidas, geralmente sob atmosfera de nitrogênio, e as transições térmicas na amostra são detectadas, quantificadas e registradas.

O estudo através da técnica de DSC utiliza um sistema que fornece energia a taxas variáveis tanto para amostra quanto para a referência, de maneira que a temperatura das duas permaneça igual. O registro das análises é feito considerando a energia fornecida em função da temperatura [84].

2.2.1.4 Análise mecânica-dinâmica (DMA)

Análise do tipo mecânico-dinâmica proporciona uma outra determinação direta da temperatura de transição vítrea.

Durante uma excitação mecânica periódica, parte do trabalho feito pela amostra é convertido irreversivelmente em movimentos térmicos randômicos de apropriados segmentos da molécula. Usualmente a temperatura do máximo do pico da tangente delta é definida como Tg [85].

2.2.1.5 Ressonância Magnética Nuclear de prótons (¹H-NMR)

Um amplo espectro de medidas de ¹H-NMR para determinação da Tg é baseado no fato do núcleo de hidrogênio possuir um momento magnético que possibilita um campo magnético, especialmente na frequência de radio [84]. Existem fortes interações entre os dipolos magnéticos de diferentes núcleos de hidrogênio em polímeros abaixo da Tg resultando em um largo sinal. À medida que os segmentos de cadeia passam a se movimentar mais com o aumento da temperatura passando pela Tg, a distribuição da orientação dos hidrogênios ao redor de um núcleo passa a ser randomicamente e o sinal torna-se mais fino.

2.2.1.6 Métodos dielétricos

Como já comentado, parte do trabalho feito pela amostra é transformado em movimentos térmicos randômicos de apropriados segmentos moleculares.

A constante dielétrica, ϵ'' , ou a tangente delta, $\tan \delta$, a ela associada pode ser medida quando a amostra é colocada entre capacitores de pratos paralelos e o campo elétrico alternado. Grupos polares do polímero respondem ao campo elétrico alternado. Quando a frequência dos movimentos moleculares se igualar a frequência do campo elétrico, ocorrerá uma absorção máxima [84].

2.2.2 Fatores determinantes da Tg

A Tg é fortemente influenciada pela estrutura do polímero, caracterizada pela composição das unidades monoméricas, microestrutura da cadeia, distribuição da seqüência dos monômeros, massa molecular, ramificação da cadeia, densidade de reticulação e cristalinidade. Além disso exercem ainda influência sobre a Tg os ingredientes químicos presentes, tipo e quantidade de carga, tipo e quantidade de agente plastificante. E por fim, a Tg é influenciada pelas condições experimentais das medidas, como por exemplo frequência, tensão mecânica interna e história térmica.

Sabe-se que a Tg medida via DSC depende da taxa de aquecimento seguindo aproximadamente a relação de Arrhenius [86]. Já a Tg estimada por métodos dinâmicos, como DMA ou NMR, aumenta com o aumento da frequência. De acordo com a equação de Williams, Landel, Ferry (WLF) a Tg de muitos polímeros varia de 6-7K por ordem de grandeza (decade) de frequência [87]. Naturalmente, isto depende da energia de ativação aparente do polímero.

2.2.2.1 Flexibilidade da cadeia polimérica

A flexibilidade da cadeia é, sem dúvida, o mais importante fator a influenciar a Tg. Ela representa a medida da habilidade de segmentos da cadeia girar em torno das ligações que a constituem, portanto cadeias flexíveis apresentam baixa Tg, ao passo que para cadeias rígidas a Tg aumenta.

A flexibilidade é favorecida quando a cadeia polimérica é constituída por seqüência de ligações que tenham baixa energia de rotação como as ligações $-(CH_2-CH_2)-$, $-(CH_2-O-CH_2)-$ ou $-(Si-O-Si)-$ que corresponderão a baixos valores de Tg. A inserção de grupos como, por exemplo, fenila, os quais causam um enrijecimento da cadeia devido ao impedimento à rotação, requerem, desta forma, mais energia térmica para a rotação dos segmentos das cadeias elevando o valor da Tg [83].

2.2.2.2 Efeitos estéricos

Quando as cadeias poliméricas são assimétricas, com unidades repetitivas do tipo $-(CH_2-CHX)_n-$ ou $-(CH_2-CYX)_n-$ uma restrição adicional é imposta à rotação por efeitos estéricos. Esta restrição para girar é determinada primariamente pelo volume dos grupos substituintes ligados aos átomos de carbono. Por exemplo, se o grupo substituinte é uma metila, a barreira rotacional em torno das ligações carbono-carbono é relativamente baixa. Assim, a temperatura de transição vítrea do polímero contendo grupos metila (por exemplo polipropileno) é $-10^\circ C$. Substituindo-se a metila por um grupo fenila, a temperatura de transição vítrea eleva-se a $+100^\circ C$. Se ao anel substituinte for acrescentando uma metila em posição orto, obteremos o grupo orto-metilfenila com a Tg em $115^\circ C$. Grupos metila e fenila como substituintes no mesmo carbono elevam a Tg para $175^\circ C$. A presença de um grupo lateral volumoso tende a ancorar a cadeia polimérica, exigindo maiores níveis de energia para que a cadeia adquira mobilidade.

A presença de simetria nos grupos substituintes em relação ao eixo da cadeia principal também deve ser avaliada, pois neste caso movimentos mais equilibrados da molécula, não exigindo altos níveis de energia para atingir mobilidade, podem ser encontrados. Este fato pode ser representado pelos valores das Tg's do policloreto de vinilideno PVDC (Tg = $-19^\circ C$) e do policloreto de vinila PVC (Tg = $87^\circ C$). Apesar do PVDC apresentar o dobro de átomos de cloro que o PVC e, portanto, um volume do grupo lateral duas vezes maior, estes estão dispostos de maneira simétrica, estando um átomo de cada lado da cadeia polimérica.

2.2.2.3 Forças intermoleculares

Polímeros contendo grupos polares capazes de formar interações do tipo dipolo-dipolo ou pontes de hidrogênio afetam profundamente a temperatura de transição vítrea. Polímeros do tipo poliamidas, que apresentam na cadeia principal grupos carbonila e $-NH-$ formam pontes de hidrogênio entre as cadeias deste polímero, contribuindo para elevação da Tg quando comparado com poliacrilatos [88].

2.2.2.4 Massa molecular

Quanto maior a massa molecular maior é comprimento da molécula a ser movimentada, portanto, maior será a Tg. A partir de uma certa massa molecular, o aumento da da Tg é sucessivamente menor. Ou seja, a Tg tende para um valor constante para polímeros com alta massa molecular.

Os terminais de cadeia em qualquer temperatura movem-se mais rapidamente que os segmentos domeio das cadeias porque os terminais de cadeia estão ligados a somente um outro segmento enquanto os segmentos internos estão ligados a dois outros segmentos vizinhos [89, 90].

2.2.2.5 Copolímeros

Copolímeros em bloco que tenham na sua estrutura blocos incompatíveis apresentam uma morfologia heterogênea e com isso duas temperaturas de transição vítrea.

Copolímeros aleatórios constituídos de dois monômeros com diferentes temperaturas de transição vítrea geralmente apresentam uma Tg intermediária. Estes polímeros comportam-se como homopolímeros, os quais exibem somente uma temperatura de transição vítrea. Se a temperatura de transição vítrea é estudada como uma função da concentração de comonômeros, relações muito simples entre a temperatura de transição vítrea do homopolímero e aquela do copolímero são obtidas para uma situação ideal. Isto leva a formulação de uma relação empírica:

$$\frac{1}{T_{gAB}} = \frac{W_A}{T_{gA}} + \frac{W_B}{T_{gB}} \quad \text{Eq. 2-3}$$

onde T_{gA} , T_{gB} , $T_{g(AB)}$ são as temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros A e B e do copolímero AB, respectivamente, e W_A e W_B são as frações em peso dos respectivos monômeros componentes do copolímero. Pode ser visto desta equação que a temperatura de transição vítrea do copolímero será uma temperatura intermediária entre aquelas dos respectivos homopolímeros. A temperatura de transição vítrea de qualquer homopolímero pode ser abaixada ou elevada pela copolimerização com um monômero adequado.

Podem ocorrer desvios positivos ou negativos da idealidade em copolímeros, ou seja, a Tg do copolímero será superior ou inferior a ambas Tg's dos homopolímeros. Isto se deve a barreiras rotacionais entre os pares de monômeros AB quando comparado aos pares AA e BB.

Se os copolímeros não são aleatórios, complicações podem ocorrer. Em copolímeros em bloco, quando as seqüências monoméricas são incompatíveis o material formará uma separação de fase na qual duas temperaturas de transição vítrea são observadas. Isto também é observado para blendas de dois homopolímeros. Neste sentido, a temperatura de transição vítrea pode ser vista como um teste de compatibilidade para blendas ou blocos [89, 90].

2.2.2.6 Reticulação

Consiste na interligação das moléculas entre si, gerando-se um reticulado tridimensional. Ter-se-á, portanto, uma molécula gigante, de massa molecular infinita, insolúvel nos solventes que a dissolveram antes da reticulação.

Quando há o aumento da densidade de reticulação a possibilidade de movimentação das cadeias diminui, devido ao aumento do número de interligações, e a temperatura de transição vítrea, T_g , é aumentada. A reticulação é usualmente acompanhada pela adição de um agente específico de reticulação, o qual pode ser considerado um comonomero. Portanto, dois diferentes efeitos devem ser considerados: um efeito de copolímero, resultante da incorporação de uma segunda unidade e um efeito de reticulação.

2.3 Propriedades Viscoelásticas

Viscoelasticidade é definida como o fenômeno pelo qual o polímero apresenta características de um fluido e de um sólido elástico ao mesmo tempo.

Um corpo é considerado perfeitamente elástico quando, após a atuação por um determinado tempo de uma força externa, ao retirar-se a força que atua sobre este corpo, o mesmo retorna a sua forma original. Segundo a lei de Hooke para um sólido elástico ideal (eq. 2-4).

$$\sigma = G \gamma \quad \text{Eq. 2-4}$$

onde σ é a tensão, G é o módulo de cisalhamento uniaxial e γ a deformação em cisalhamento uniaxial.

Por outro lado um líquido viscoso segue a lei de Newton (eq. 2-5).

$$\sigma_s = \frac{\eta d\epsilon_s}{dt} \quad \text{Eq. 2-5}$$

onde η é a viscosidade e a relação $(d\gamma/dt)$ é a velocidade de cisalhamento, também descrita como $\dot{\gamma}$.

Em sistemas viscosos todo o trabalho feito pelo sistema é dissipado na forma de calor, enquanto, em sistemas elásticos todo o trabalho é armazenado como energia potencial.

2.3.1 Modelos mecânicos para a descrição da viscoelasticidade

Alguns modelos foram desenvolvidos para descrever o comportamento de relaxação e fluência (creep) de materiais poliméricos baseados em molas elásticas e elementos amortecedores, como o modelo de Maxwell, modelo de Voigt, modelo de Maxwell-Wiechert e o modelo de Voigt-Kelvin [91].

Para a descrição de um comportamento viscoelástico ideal são considerados basicamente os modelos de Maxwell (Figura 2-7a) e o modelo Voigt-Kelvin (Figura 2-7b).

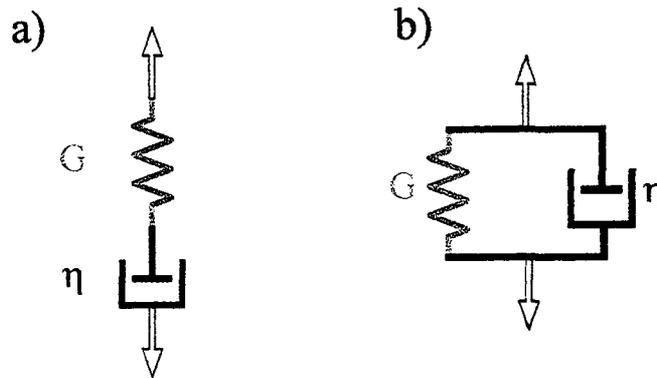


Figura 2-7: Modelos mecânicos a) de Maxwell e b) de Voigt-Kelvin

O modelo de Maxwell utiliza os elementos elástico e viscoso dispostos em série e, desta forma, descreve melhor um experimento de relaxação. O modelo de Voigt-Kelvin utiliza os elementos em paralelo e descreve melhor um experimento de retardação [87, 92]. O comportamento mecânico dinâmico de um polímero no estado fundido é melhor descrito através do modelo de Maxwell, no qual o comportamento viscoelástico é dado em função do tempo e da frequência.

Um fluido de Maxwell é descrito através de uma combinação linear de um elemento elástico com módulo de elasticidade G , e de um elemento viscoso com viscosidade η (Figura 2-7a). Para deformações cíclicas com frequência angular ω , as amplitudes de deformações dos elementos elástico, γ_e , e viscoso, γ_v , são valores complexos e são adicionados devido aos elementos estarem em paralelo segundo as equações abaixo [93].

$$\dot{\gamma}^* = \dot{\gamma}_e^* + \dot{\gamma}_v^* \quad \text{Eq. 2-6}$$

Utilizando-se a equação de definição de tensão (complexa):

$$\sigma_e^* = G \dot{\gamma}_e^*, \quad \sigma_v^* = \eta \dot{\gamma}_v^* \quad \text{Eq. 2-7}$$

para o elemento viscoso e elástico através da substituição na equação 2-5 obtêm-se

$$\dot{\gamma}^* = \frac{\sigma_v^*}{\eta} + \frac{\dot{\sigma}_e^*}{G} \quad \text{Eq. 2-8}$$

esta equação leva uma solução complexa para o módulo dinâmico

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} \quad \text{Eq. 2-9}$$

o qual pode ser separado em módulo de armazenamento, G' , e módulo viscoso, G'' :

$$G'(\omega) = G \frac{(\omega\tau_M)^2}{1+(\omega\tau_M)^2} \quad \text{Eq. 2-10}$$

e

$$G''(\omega) = G \frac{\omega\tau_M}{1+(\omega\tau_M)^2} \quad \text{Eq. 2-11}$$

sendo τ_M e dado por:

$$\tau_M = \frac{\eta}{G} \quad \text{Eq. 2-12}$$

A dependência que existe entre os módulos G' e G'' em função da frequência, quando colocados em um gráfico em escala logarítmica segue o comportamento apresentado na Figura 2-8

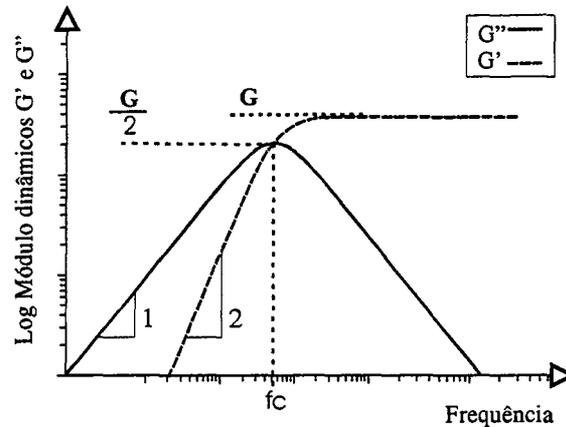


Figura 2-8: Fluido de Maxwell; dependência dos módulos dinâmicos em função da frequência (em escala logarítmica). Onde f_c é inversamente proporcional ao tempo de relaxação

Enquanto o módulo de perda, G'' , apresenta-se como uma função simétrica da frequência, o módulo de armazenamento, G' , aumenta monotonicamente atingindo um platô. A inclinação das retas a baixas é igual a 1 para o módulo de perda e igual a 2 para o módulo de armazenamento. O ponto de cruzamento de ambos os módulos ocorre exatamente no máximo de $G''/2$ do módulo de perda. Aqui os módulos têm o mesmo valor e segundo as equações 2-10 e 2-11 a respectiva frequência angular é $\omega_c = 1/\tau_M$. Com isto a frequência do ponto de cruzamento é $f_c = \omega_c/2\pi$ que é proporcional ao inverso do tempo de relaxação τ_M do fluido de Maxwell. Para altas frequências o módulo de armazenamento atinge um platô com valor G enquanto o módulo de perda decai com uma inclinação igual a -1 [87, 91, 92, 93, 94, 95].

2.3.2 Princípios da superposição de Boltzmann e superposição de tempo-temperatura

A viscoelasticidade de polímeros se refere a dependência que o comportamento mecânico apresenta com a temperatura e com o tempo. Na teoria da viscoelasticidade existem dois princípios que devem ser salientados: o princípio da superposição de Boltzmann e o princípio de superposição tempo-temperatura de Williams-Landel-Ferry.

O princípio da superposição de Boltzmann estabelece que a resposta de um material a uma dada carga é independente da resposta do material a qualquer carga que já esteja sendo aplicada ao mesmo. Uma consequência deste princípio é que a deformação de uma amostra é diretamente proporcional à tensão aplicada quando todas as deformações são comparadas em tempos equivalentes. O efeito de diferentes cargas é aditivo, e, existindo várias tensões $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots$, sendo aplicadas em tempos $t_0, t_1, t_2, t_3, \dots$ o princípio de superposição pode ser expresso como [83, 87, 93, 96]:

$$\sigma(t) = G(t)\gamma_0 + G(t-t_1)(\gamma_1 - \gamma_0) + G(t-t_2)(\gamma_2 - \gamma_0) \dots \quad \text{Eq. 2-13}$$

No princípio de superposição tempo-temperatura observa-se que as curvas de testes mecânicos feitas a diferentes temperaturas podem ser superpostas deslocando-se as mesmas horizontalmente ao longo da escala de tempo de maneira que uma só curva cubra um grande intervalo de tempo. Tais curvas obtidas por superposição utilizando-se uma temperatura de referência, abrangem tempos maiores e menores do que os possíveis de serem medidos experimentalmente pelos equipamentos disponíveis. A curva obtida por superposição é chamada de curva mestre [83, 84, 91, 92], como na Figura 2-9.

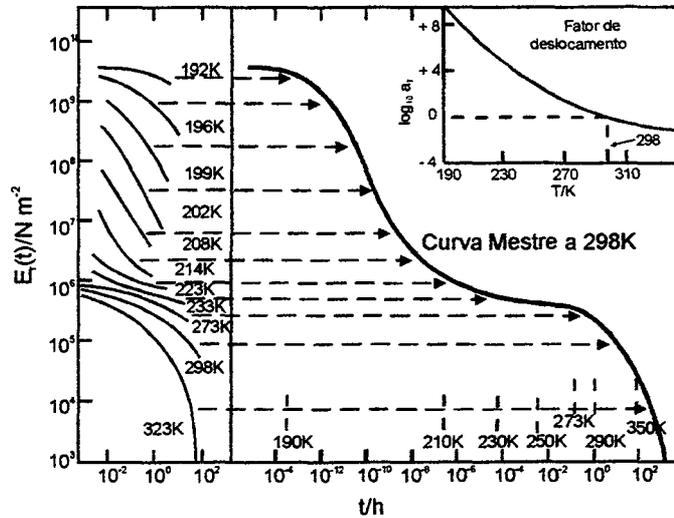


Figura 2-9: Demonstração do princípio de superposição tempo-temperatura do poliisobutileno. As curvas são obtidas como demonstrado à esquerda e deslocadas conforme o fator de deslocamento mostrado a direita acima no gráfico [83].

Ferry mostrou que a superposição requer que não haja mudanças no mecanismo de relaxação ou retardação com a temperatura e que os tempos de relaxação para todos os mecanismos devem variar identicamente com a temperatura. Assim ele definiu a razão entre qualquer tempo de relaxação τ a uma dada temperatura T com o tempo de relaxação τ_0 a uma temperatura de referência T_0 , como sendo o fator de deslocamento a_T utilizado na composição da curva mestre [87].

$$a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_0)} \quad \text{Eq. 2-14}$$

Numa escala logarítmica $\log a_T$ representa o fator horizontal de deslocamento necessário para a superposição. Um método de relacionar os deslocamentos horizontais ao longo da escala de tempo com as variações de temperatura foi proposto por Williams-Landel-Ferry (WLF).

Para a região de temperatura acima da temperatura de transição vítrea o fator de deslocamento, a_T , é geralmente descrito através da equação WLF [87, 97, 98, 99].

$$\log a_T = \frac{-c_1(T - T_0)}{c_2 + (T - T_0)} \quad \text{Eq. 2-15}$$

Onde c_1 e c_2 são constantes específicas do material, a_T é o fator de deslocamento e T e T_0 são as temperaturas de medidas e de referência respectivamente.

A equação WLF pode ser considerada tanto do ponto de vista cinético, como termodinâmico. A região de aplicabilidade dessa equação fica em torno da T_g até $T_g + 120^\circ\text{C}$. O uso da

equação WLF é muito importante para a descrição da dependência dos fatores de deslocamento e construção de uma curva mestra (master curve) consistente tanto para o módulo de armazenamento (G') quanto para o módulo de perda (G'').

2.3.3 Teorias moleculares para estudo da viscoelasticidade

Em polímeros fundidos ou soluções concentradas, as cadeias poliméricas entrelaçam-se umas com as outras como mostrado na Figura 2-10

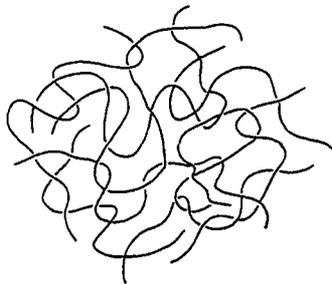


Figura 2-10: Polímeros em um sistema concentrado

No equilíbrio as configurações das cadeias são praticamente randômicas, não há essencialmente correlação entre as posições dos centros de massa e na direção dos segmentos poliméricos.

A origem molecular deste tipo de sistema pode ser qualitativamente entendida pelo que segue. Considera-se um experimento de relaxação de tensões. Quando a amostra está esticada, as cadeias são deformadas e criam uma força elástica que tende a voltar a forma original. A origem molecular da força de retorno é entrópica, a mesma observada em deformações maiores. No caso de borrachas, as cadeias não podem recobrar o equilíbrio configuracional enquanto a amostra está submetida a uma tensão desde que as cadeias poliméricas estejam interligadas (reticuladas). No caso de polímeros fundidos, as cadeias poliméricas podem recobrar o equilíbrio configuracional mesmo se a forma macroscópica esteja fixada desde que no líquido possam difundir-se e fluir livremente [100].

Para descrever tais processos são necessários modelos dinâmicos das cadeias poliméricas.

2.3.3.1 Modelo de Rouse

Diferentes teorias são propostas para uma melhor descrição da viscoelasticidade, todas com base nos movimentos moleculares. As primeiras teorias, formuladas por Rouse, Zimm e Bueche, consideravam que uma molécula polimérica (ou cadeia polimérica) é constituída por sub-unidades ou sub-moléculas as quais são suficientemente longas de maneira que a distância entre os finais de cadeias apresentem uma distribuição Gaussiana, ou seja, as cadeias apresentam-se na forma de novelos randômicos enrolados ao redor de si mesmo. A massa de cada sub-molécula está concentrada em pérolas que estão unidas por molas Hookeanas, Figura 2-11 [84].

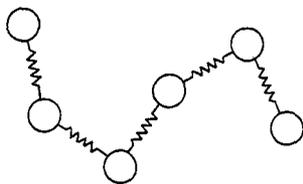


Figura 2-11: Modelo de pérolas e molas de Rouse-Bueche para uma cadeia polimérica. Onde os círculos representam perlas que conectam as submoléculas de polímero.

2.3.3.2 Modelo do tubo

As propriedades viscoelásticas de um polímero dependem fortemente da micro e macroestrutura da cadeia. A dependência das propriedades viscoelásticas em função da micro e macroestrutura polimérica foi estudada em vários polímeros modelo e convencionais [101].

Polidienos com diferentes massas moleculares e microestruturas (teor de estireno, percentual de unidades vinílicas, percentuais de unidades butadiênicas 1,4-cis e 1,4-trans) e polidienos quimicamente modificados, apresentam uma variação significativa na sua temperatura de transição vítrea bem como diferem em seus módulos de perda e armazenamento. Nota-se que com o aumento da densidade de grupos laterais, o módulo no platô elástico decresce devido ao decréscimo na densidade de entrelaçamentos e, as frequências limites da região elástica da borracha são deslocadas para valores mais baixos devido ao aumento da interação molecular. Polímeros com massa molecular grande apresentam o início da região de escoamento em frequências mais baixas estendendo-se até o platô elástico [101, 102]. A base para o entendimento das propriedades de escoamento (flow properties) de polímeros fundidos é a reologia molecular. O modelo do tubo, sugerido inicialmente, Edwards [103] seguido pela apresentação do modelo de reptação de Gennes [104, 105] e posteriormente reformulado por Doi e Edwards [106], pode prever com sucesso o comportamento de polímeros no estado fundido, como no caso das borrachas.

O modelo do tubo considera que as cadeias poliméricas encontram-se na forma de novelos e estão entrelaçadas fisicamente umas com as outras. Uma cadeia polimérica encontra-se confinada em um tubo formado pelas cadeias vizinhas de maneira que os movimentos dessa cadeia estão restringidos pela presença das cadeias vizinhas (Figura 2-12).

a)



b)

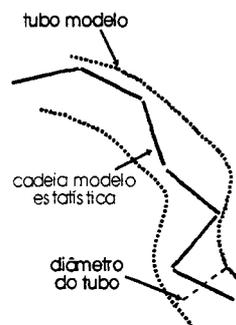


Figura 2-12: Modelo do tubo para viscoelasticidade linear. Cadeia polimérica entrelaçada fisicamente com cadeias vizinha (a) e descrição do modelo da cadeia estatística dentro de um tubo formado pelas cadeias vizinhas tubo (b)

De Gennes sugeriu que essa restrição de movimentação poderia ser descrita através de uma cadeia estatística, a qual se movimentaria como uma cadeia de Rouse, dentro de um tubo [104]. Tanto a cauda quanto a cabeça da cadeia apresentariam um movimento Browniano e o restante dos segmentos seguiriam ao longo do tubo com os movimentos laterais restringidos pelo mesmo [106]. Por este modelo, os entrelaçamentos físicos dificultam a movimentação das moléculas de forma que a ocorrência de um movimento em uma determinada distância maior que o tamanho médio de um entrelaçamento físico só ocorrerá, se a cadeia se movimentar ao longo do seu contorno (tubo) desfazendo o entrelaçamento físico.

Assim que a cadeia se move ao longo do tubo, um final (cabeça ou cauda) move-se para fora do tubo, logo uma nova parte do tubo é criada em uma direção aleatória. Quando um segmento do tubo é criado em um extremo da cadeia, o segmento do tubo do outro extremo fica sem segmento polimérico e se desfaz. Logo, a difusão em uma dimensão do polímero é acompanhada pela criação e destruição do tubo (Figura 2-13) [104].

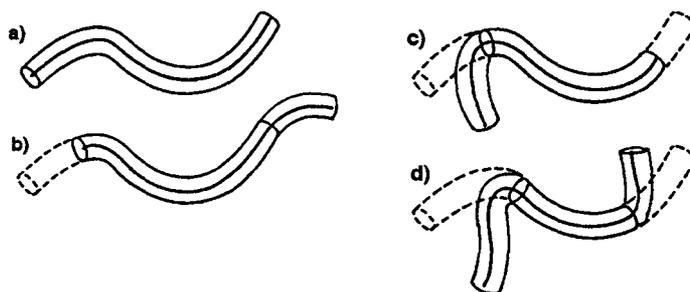


Figura 2-13: Movimentos de reptação

2.3.4 Massa molecular crítica dos entrelaçamentos físicos

Foi experimentalmente demonstrado [107], que a viscosidade, η , de polímeros no estado fundido é fortemente dependente da massa molecular das cadeias. A viscosidade é diretamente proporcional à massa molecular, M , enquanto esta é pequena, de maneira que não seja possível a formação de entrelaçamentos físicos:

$$\text{Cadeias curtas:} \quad \eta \propto M \quad \text{para } M < M_c \quad \text{Eq. 2-16}$$

Para massas moleculares acima de uma massa molecular crítica, M_c , passam a existir entrelaçamentos físicos e muitos polímeros apresentam experimentalmente uma dependência da viscosidade com a massa molecular em um expoente igual a 3,4, logo [108, 109]:

$$\text{Cadeias longas:} \quad \eta \propto M^{3,4} \quad \text{para } M > M_c \quad \text{Eq. 2-17}$$

O valor experimental obtido para a massa molecular crítica é praticamente o dobro do valor da massa molecular de um segmento entre dois pontos de entrelaçamento físico, M_e .

2.3.5 Módulo de relaxação

Pelo modelo proposto por Doi e Ewads considera-se que o polímero é formado por uma cadeia estatística constituída de diferentes segmentos com massa M_s e comprimento l_s , o qual ao sofrer uma pequena deformação dentro da região viscoelástica linear tem seu módulo de relaxação de tensões $G(t)$ dado por [190]:

$$G(t) = G_N \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=1,3,5}^{\infty} \frac{1}{p^2} e^{-\frac{p^2 t}{\tau_{rep}}} \quad \text{Eq. 2-18}$$

O detalhamento matemático para se chegar a esta expressão encontra-se descrito detalhadamente na literatura [106].

Os dois parâmetros módulo elástico, G_N , e o tempo principal de relaxação mais longo, τ_{rep} , estão relacionados com a massa molecular do polímero, M , massa molecular entre um entrelaçamento e outro, M_e , massa molecular de um segmento, M_s , comprimento do segmento, l_s e coeficiente de fricção dos segmentos ζ_s . O coeficiente de fricção e o comprimento de um segmento estatístico da cadeia são grandezas dependentes da constituição da cadeia.

$$G_N = \frac{4}{5} \frac{\rho RT}{M_e} \quad \text{Eq. 2-19}$$

Onde ρ é a densidade do polímero e M_e a massa molecular entre os entrelaçamentos do polímero no estado fundido, R é a constante universal dos gases e T a temperatura.

A massa molecular média de um segmento entre um entrelaçamento físico e outro, M_e , é fortemente influenciada pela seção transversal da cadeia, a qual depende da constituição química da cadeia, como por exemplo, número de grupamentos laterais. Como consequência o valor do platô elástico é um indicativo da presença ou não desses grupamentos laterais.

O tempo de relaxação principal, também chamado de tempo de reptação, depende dos parâmetros moleculares da seguinte forma:

$$\tau_{rep} = \frac{\zeta_s l_s^2}{kT \pi^2 M_s^2} \frac{M^3}{M_e} \quad \text{Eq. 2-20}$$

onde k é a constante de Boltzmann e T a temperatura.

2.3.6 Comportamento dinâmico

Uma transformação de Fourier aplicada ao módulo de relaxação $G(t)$ da equação 2-18 permite o cálculo da dependência da frequência, ω , com o módulo complexo,

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} dt G(t) e^{-i\omega t} \quad \text{Eq. 2-21}$$

OBS: relacionar a dependência.

Através do desmembramento do módulo dinâmico complexo $G^*(\omega)$ são obtidos os módulos de armazenamento $G'(\omega)$ e módulo de perda $G''(\omega)$ dependentes da frequência como segue:

$$G'(\omega) = G_N^0 \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{p^2} \frac{(\omega\tau_{rep}/p^2)^2}{1 + (\omega\tau_{rep}/p^2)^2} \quad \text{Eq. 2-22}$$

e

$$G''(\omega) = G_N^0 \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{p^2} \frac{\omega\tau_{rep}/p^2}{1 + (\omega\tau_{rep}/p^2)^2} \quad \text{Eq. 2-23}$$

Esta formulação do módulo dinâmico, a partir da teoria do modelo do tubo está relacionado com o modelo de elementos de Maxwell, associados em paralelo no qual módulo de relaxação de tensão ou o módulo complexo resultam da soma de diversos elementos. Os tempos de relaxação neste modelo são dados por:

$$\tau_p = \frac{\tau_{rep}}{p^2}; p = 1,3,5,\dots \quad \text{Eq. 2-24}$$

sendo o tempo de relaxação mais longo τ_{rep} , chamado de tempo de reptação.

O módulo dinâmico apresentado na Figura 2-14 se assemelha ao apresentado pelo modelo de Rouse para polímeros fundidos de baixa massa molecular [110, 189]. Entretanto está incluído na previsão do modelo do tubo de Doi-Edwards uma supressão extra dos modos de vibração, de tempos curtos, com $p > 1$ correspondendo uma função de avaliação $1/p^2$. Os módulos formulados através das equações 2-21 e 2-22 são decididos através da soma do primeiro termo do tempo de relaxação, para $p=1$. Para baixas frequências, os módulos de armazenamento e de perda são muito bem aproximados através da soma deste primeiro termo. Considerando que essa aproximação está em boa concordância com o modelo do fluido de Maxwell, é visto que no modelo do tubo para baixas frequências as inclinações das curvas de G' e G'' apresentam as mesmas características que as apresentadas pelo modelo de Maxwell conforme equações 2-9 e 2-10. Da mesma forma a frequência no ponto de cruzamento das curvas dos dois módulos é igual ao inverso do mais longo tempo de relaxação, τ_{rep} , da cadeia polimérica(Eq. 2-36):

$$\tau_{rep} = \frac{1}{\omega_x} = \frac{1}{2\pi f_x} \quad \text{Eq. 2-25}$$

Essa relação resulta do fato que os valores obtidos para a frequência no ponto de cruzamento, através das equações 2-21 e 2-22, é o mesmo. Com isso τ_{rep} marca a transição da região viscosa, a baixas frequências, para a região elástica, a frequências mais altas.

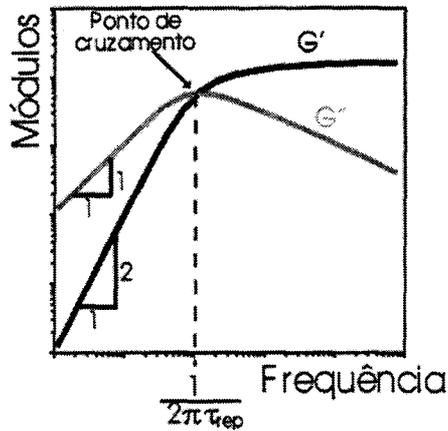


Figura 2-14: Módulos dinâmicos considerando-se o modelo do tubo segundo as equações 2-21 e 2-22 [110]

2.3.7 Flutuação do comprimento de cadeia

Para descrição de sistemas poliméricos de massa molecular com distribuição larga ou bimodal o modelo de Doi-Edwards não é mais válido devido a idealização do tubo fixado no espaço e de comprimento “infinito”. Isto pode ser percebido quando juntamente com a relaxação da cadeia principal passa a haver a relaxação de outras cadeias que compõem o tubo levando a relaxação do mesmo.

O modelo de Doi-Edwards descreve o movimento Browniano de uma cadeia, a qual difunde através de um tubo. O comprimento estatístico de cadeia passa a ser considerado independente do tempo assim como a cadeia polimérica física. Deste modo a relaxação de tensão aparece sempre que através da difusão da cadeia total o antigo tubo é parcialmente abandonado em um dos finais (Figura 2-15a). A cadeia é formada por segmentos os quais podem executar movimentos rotacionais (loop), e com isso o comprimento da cadeia varia (Figura 2-15b). Aparecem, então, flutuações do comprimento do tubo, que leva a um novo espectro de relaxação.

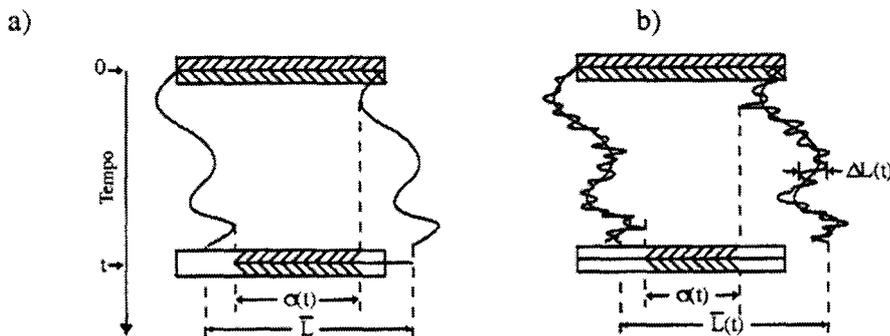


Figura 2-15: Relaxação de tensões através da difusão da cadeia. a) comprimento de cadeia constante; b) comprimento de cadeia flutuante [100]

Uma modificação do modelo de Doi considera as flutuações do comprimento de contorno da cadeia e, neste caso, a temperatura de relaxação é expressa por:

$$\tau_{\text{rep}} = \frac{\zeta_s l_s^2}{kT\pi^2 M_s^2} \frac{M^3}{M_e} \left(1 - \sqrt{\frac{M_e}{M}}\right)^2 \quad \text{Eq. 2-26}$$

Para massas moleculares na região de $10 < M/M_e < 100$ a dependência do tempo de relaxação em função da massa molecular através da equação 2-25 é muito próxima a:

$$\tau_{\text{rep}} \sim M^{3,4} \quad \text{Eq. 2-27}$$

Essa correção, juntamente com a relação $\eta \sim \tau$, leva a dependência da viscosidade zero η_0 em função da massa molecular, como segue:

$$\eta_0 \sim M^{3,4} \quad \text{Eq. 2-28}$$

e descreve muito bem o valor experimental encontrado e descrito através da equação 2-17.

O modelo do tubo descrito até aqui é válido para polímeros monodispersos, onde é considerado que todas as cadeias apresentam o mesmo comprimento. São consideradas também apenas as regiões de pequenas deformações.

2.3.8 Relaxação do tubo para polímeros de massa molecular com distribuição larga e bimodal

O modelo de Doi-Edwards ou também o modelo de flutuação de Doi podem somente ser utilizados para sistemas que apresentam massa molecular com distribuição estreita. Em se tratando de distribuições largas de massa molecular, a forma da dependência do módulo em função da frequência muda fundamentalmente.

A razão pela qual o modelo de Doi-Edwards não pode ser aplicado a sistemas de distribuição de massa molecular larga ou bimodal pode ser explicada pela idealização do tubo fixado no tempo e espaço [100, 111]. Isto pode ser entendido se a relaxação do tubo vizinho é observada simultaneamente em adição a reptação de uma cadeia individual através do tubo (Figura 2-16).

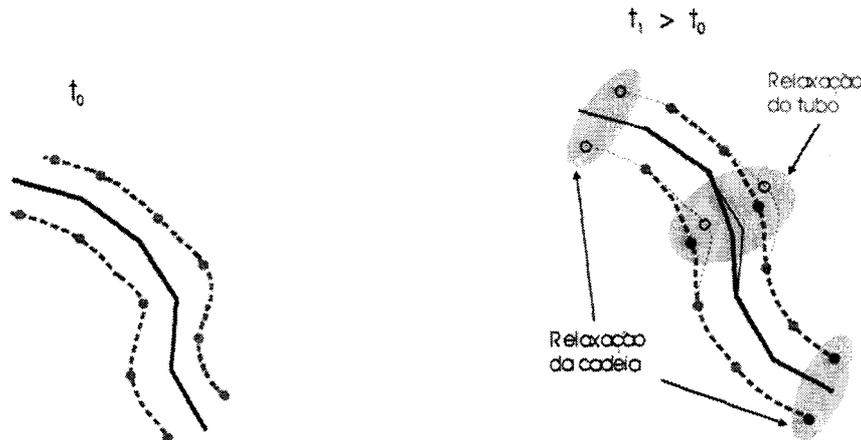


Figura 2-16: Reptação de uma cadeia e simultânea relaxação do tubo [111]

Numa correspondente extensão do modelo de flutuação de Doi (seção 2.3.7) para uma mistura bimodal de cadeias longas e curtas, é aplicado o seguinte tratamento para o módulo de relaxação de tensão:

$$G(t) = G_N^0 \mu(t) R(t) \quad \text{Eq. 2-29}$$

com a função de reptação $\mu(t)$ consistindo de duas contribuições do modelo de Doi [110]:

$$\mu(t) = \phi_l \int_0^1 d\xi e^{-\frac{t}{\tau_{\xi,l}}} + \phi_s \int_0^1 d\xi e^{-\frac{t}{\tau_{\xi,s}}} \quad \text{Eq. 2-30}$$

Para a função de relaxação do tubo $R(t)$, é válido para o caso mais simples:

$$R(t) = \phi_l e^{-\frac{t}{\tau_l}} + \phi_s e^{-\frac{t}{\tau_s}} \quad \text{Eq. 2-31}$$

Onde τ_l e τ_s são os tempos de relaxação mais longos para cadeias longas e cadeias curtas, respectivamente; ϕ_l e ϕ_s são as frações volumétricas dos dois componentes do sistema.

Uma análise deste modelo mostra claramente que tempos de relaxação curtos, τ_s , são representados desproporcionalmente. A multiplicação de $\mu(t)R(t)$ resulta em três termos em ordem de magnitude de τ_s e somente um termo com longo tempo de relaxação τ_l . Isso corresponde a idealização física, na qual as cadeias e tubos são formados por polímeros extremamente longos e extremamente curtos. Em três casos (cadeia curta em tubo de cadeia curta, cadeia curta em tubo de cadeia longa e cadeia longa em tubo de cadeia curta) as cadeias curtas dominam a relaxação. O tempo longo de relaxação, τ_l , domina apenas no caso de cadeia longa em tubo de cadeia longa (Figura 2-17).

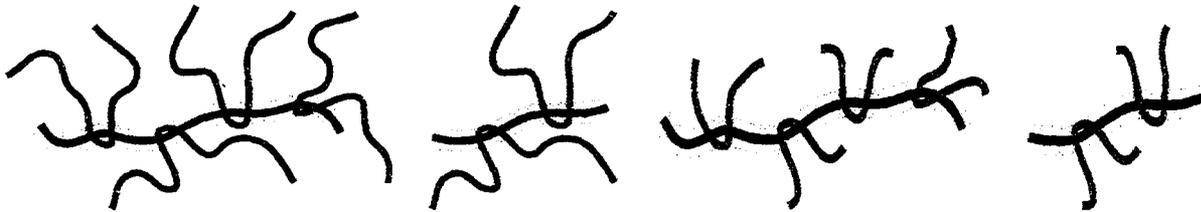


Figura 2-17: contribuições dos diferentes tamanhos de cadeias. a) tubo de cadeia longa envolto por cadeias longas, b) tubo de cadeia curta envolto por cadeias longas, c) tubo longo envolto por cadeias curtas e d) tubo curto envolto por cadeias curtas [83]

A predominância das cadeias curtas é transferida para o módulo complexo $G^*(\omega)$, o qual resulta da transformação de Fourier do módulo de relaxação de tensões $G(t)$ na região viscoelástica linear como descrito nas equações 2-28 a 2-30. O acoplamento da reptação e da relaxação do tubo causa um deslocamento da região de escoamento para altas frequências.

O modelo pode ser melhorado se as cadeias curtas e longas não forem consideradas como completamente independentes umas das outras ou se um efeito mútuo sobre as propriedades de relaxação é assumido. Para isso, pode ser incluído nas equações 2-29 e 2-30 um expoente empírico de relaxação, o qual quantifica a interfase das contribuições de cadeias longas para valores acima de dois [100].

2.4 Vulcanização

Através do processo de vulcanização as cadeias poliméricas passam a interligar-se quimicamente, constituindo uma rede tridimensional (Figura 2-18). Os agentes de interligação podem ser átomos de enxofre ou compostos orgânicos capazes de doar átomos de enxofre [1,

112]. A formação de uma estrutura de rede é a principal responsável pelas propriedades elastoméricas da borracha. Outras substâncias como por exemplo peróxidos, resinas e íons metálicos polivalentes também podem ser empregadas para a formação dessas estruturas tridimensionais, passando o processo a ser denominado de cura, e os agentes são chamados de agentes de reticulação [112, 113].

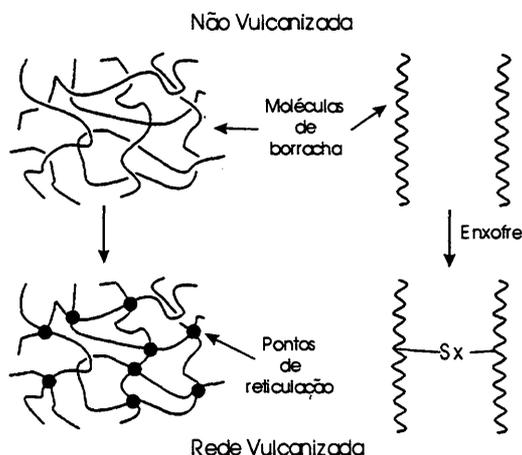


Figura 2-18: Representação esquemática do processo de vulcanização [118]

Pela teoria da elasticidade da borracha [114] as forças de resistência à deformação são proporcionais ao número de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume do elastômero. Cadeia elasticamente efetiva é cada segmento que une dois pontos consecutivos de junção da rede. Havendo um aumento no número de junções ou reticulações ocorre um incremento no número de cadeias elasticamente efetivas. Logo, um aumento da resistência à deformação. Um polímero linear de massa molecular alta não-vulcanizado apresenta cadeias enoveladas resultantes dos entrelaçamentos físicos responsáveis por uma pequena elasticidade a pequenas deformações. Parte destes entrelaçamentos tornam-se também elasticamente efetivos pelo processo de cura ou vulcanização.

Estudos apresentados na literatura [115] demonstram que o módulo e a resistência de um elastômero vulcanizado com enxofre são dependentes apenas da densidade de reticulação. Outras propriedades físicas e químicas são influenciadas de uma forma mais complexa pela estrutura do reticulado (pontes mono, di ou polissulfídicas) e/ou pela modificação da cadeia principal (grupos laterais do tipo enxofre, grupamentos sulfídicos cíclicos) ou ainda pelos grupamentos vizinhos.

Propriedades como resistência ao rasgo e ao calor são dependentes tanto da densidade de reticulação como da estrutura do reticulado [116, 117]. A Figura 2-19[118] mostra esquematicamente a dependência de algumas propriedades do vulcanizado em função da densidade de reticulação para elastômeros sem carga.

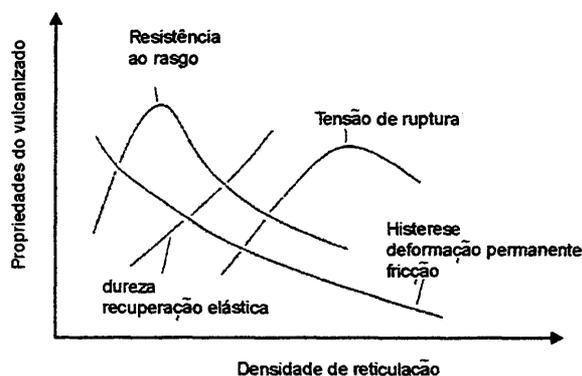


Figura 2-19: Representação esquemática da variação das propriedades físicas de um elastômero vulcanizado sem carga em função da densidade de reticulação [118].

A Figura 2-19 mostra claramente a dependência das propriedades de um vulcanizado em função da densidade de reticulação. Onde é observado que a tensão necessária para a ruptura de uma amostra aumenta com o aumento da densidade de reticulação até um valor máximo e após isso diminuem.

A histerese diminui com o aumento da densidade de reticulação. Histerese é a relação do componente viscoso e do componente elástico da resistência a deformação. Esta é também uma medida da energia de deformação a qual não é armazenada mas sim convertida em calor.

A resistência ao rasgo, resistência a fadiga e tenacidade estão relacionadas com a energia de ruptura. Valores para essas propriedades aumentam com pequenas quantidades de reticulações mas são reduzidos a medida que ocorrem mais reticulações.

Propriedades relacionadas com a energia ruptura aumentam com o aumento em ambos: o número de reticulações da cadeia e histerese. Considerando que a histerese decresce a medida que um maior número de reticulações são desenvolvidas, a energia de ruptura relacionada com as propriedades vai passar por um máximo em densidades de cura intermediárias [118].

2.4.1 Processo de vulcanização

O processo de vulcanização pode ser acompanhado através da análise de uma curva reométrica como mostrado na Figura 2-20.

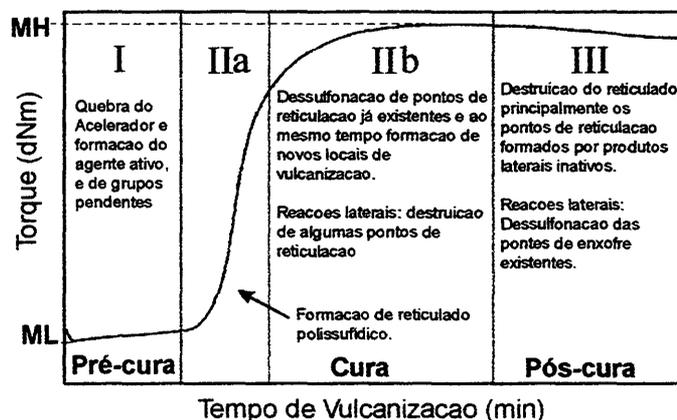


Figura 2-20: Representação esquemática de uma curva reométrica para vulcanização a uma pré-determinada temperatura. Curva do tempo de vulcanização em função do torque [192]

O torque, inicialmente, diminui até um valor mínimo, e após aumenta até um valor máximo, podendo permanecer constante ou diminuir novamente.

A curva reométrica apresenta basicamente 3 regiões podendo haver uma sub-divisão da região de cura dependendo da estrutura da rede formada como mostrado na Figura 2-20.

Região I - Região de pré-cura ou scorch: A resistência ao “scorch” é dada pelo tempo requerido, em uma dada temperatura, para iniciar-se a formação dos retículos indicado por um abrupto incremento na viscosidade.

Região II - Região de cura propriamente dita: a vulcanização é avaliada pelo incremento no torque necessário para manter uma dada amplitude (graus de um arco) de oscilação em uma dada temperatura. O torque é proporcional ao módulo elástico para pequenas deformações. Uma vez que o torque é medido em altas temperaturas de vulcanização, a fração deste, devido aos efeitos viscosos do material, é mínima. Assim, assume-se que o incremento no torque durante a vulcanização deve-se ao comportamento elástico do material e é proporcional ao número de reticulações formadas durante o processo por unidade de volume [118].

Região III - Região de pós-cura: registra como o material já vulcanizado pode sofrer alterações em sua estrutura ao ser exposto a altas temperaturas por longos períodos.

A partir de uma curva reométrica, como a apresentada na Figura 2-20, os seguintes parâmetros podem ser definidos:

- a) Tempo de pré-vulcanização, também chamado de tempo de “scorch”: é o tempo necessário para se atingir um determinado torque a partir do qual ocorre um aumento abrupto do mesmo.
- b) Torque mínimo (ML): é uma medida da viscosidade do composto antes da vulcanização
- c) Torque máximo (MH): fornece o módulo máximo atingido após a vulcanização completa
- d) Tempo ótimo de vulcanização (t_{90}): tempo necessário para se atingir 90% do torque máximo.
- e) Tempo de reversão: tempo a partir do qual o torque começa a diminuir. A partir deste inicia-se o processo de cisão de cadeias, tecnologicamente conhecido como envelhecimento térmico não oxidativo. Pode ocorrer devido a um tempo excessivo de vulcanização ou aquecimento.

2.4.2 Vulcanização com enxofre na presença de aceleradores

A vulcanização de polidienos com enxofre e tendo o CBS (N-ciclo-hexil-2-benzotiazil-polisulfenamida) como acelerador ocorre como esquematicamente demonstrado na Figura 2-21.

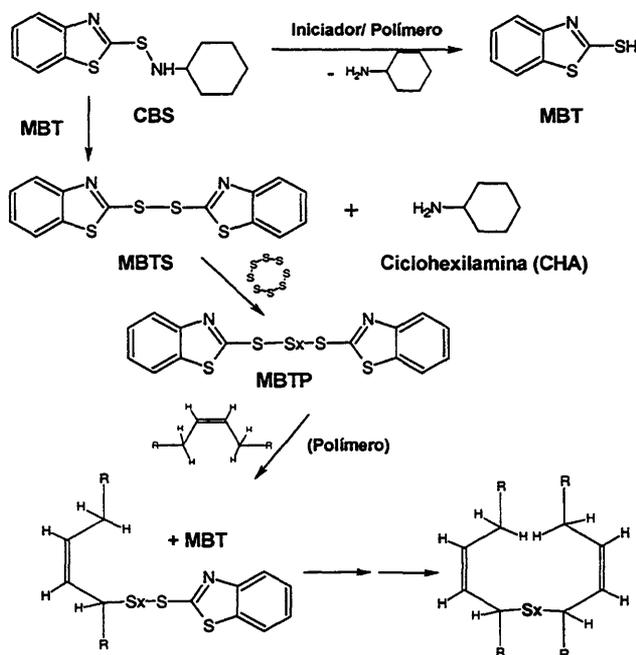


Figura 2-21: Vulcanização com enxofre na presença de aceleradores [118]

A Figura 2-21 mostra a formação da reticulação intermolecular através de ligações de pontes de enxofre entre os centros alílicos da borracha. No primeiro estágio da reação, através da reação do enxofre com o CBS, há a formação de “polissulfetos monoméricos” de dibenzotiazila, os quais podem substituir os restos de benzotiazila através do polímero em um segundo estágio. Os “ polissulfetos poliméricos” substituem em um segundo passo os restos de benzotiazil através do polímero. A partir dos reticulados polissulfídicos, até então formados, no último estágio de reação, são formados, diretamente ou via um intermediário, reticulados com uma cadeia de enxofre de tamanho determinado. A qual é dependente da temperatura, concentração de enxofre, reatividade da borracha e relação acelerador/enxofre (A/S) [112 ,113, 118].

Segundo estudos apresentados na literatura [119] a degradação do reticulado e modificação da cadeia principal são acompanhadas por transformações do reticulado, que ocorrem através de reações de trocas de enxofre entre as cadeias e aumentando-se o teor de acelerador (Figura 2-22).

Sendo mantida constante a concentração de enxofre, ocorre um tipo de vulcanização conhecido como vulcanização eficiente (alta relação A/S), uma maior densidade de pontos de reticulação ligados a grandes quantidades de pontes monossulfídicas e grupos laterais benzotiazilpolissulfídicos do que obtido através do uso do sistema convencional (baixa relação A/S). Ao ser mantida constante a concentração de acelerador e de enxofre é obtido uma alta densidade de pontos de reticulação, além de um grande número de cadeias curtas de reticulado de enxofre, o que também ocorre através da escolha de uma alta concentração de ativadores (ZnO e ácido esteárico) [118, 120].

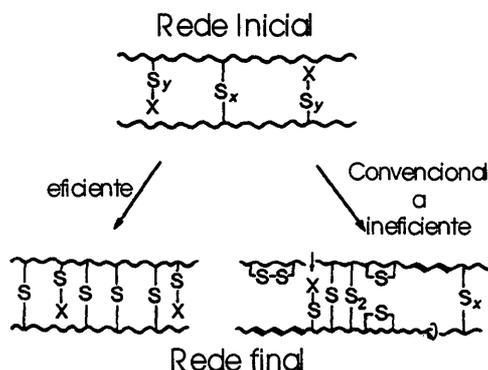


Figura 2-22: Dependência da estrutura do reticulado em função da relação acelerador/enxofre[119]

2.4.3 Caracterização de reticulados

O entendimento da química de vulcanização tem-se mostrado uma grande importância dentro dos estudos sobre materiais elastoméricos, desde borracha natural até um amplo número de borrachas sintéticas e/ou ainda borrachas modificadas. A importância do entendimento do comportamento desses materiais está associado à busca constante de melhores performances e menor custo dos materiais vulcanizados.

A estrutura de uma borracha vulcanizada pode, em princípio ser descrita detalhadamente em dois níveis distintos. O primeiro nível estuda quantitativamente a microgeometria da estrutura básica do reticulado sem se referir a constituição molecular dos elementos. Seria a chamada estrutura microfísica. O segundo nível estuda a descrição da constituição química dos elementos presentes no primeiro nível, a chamada estrutura molecular [121].

As propriedades de uma amostra vulcanizada dependem fortemente das características do reticulado, o qual é formado por pontos de interligações (nós) químicos e físicos (Figura 2-23).

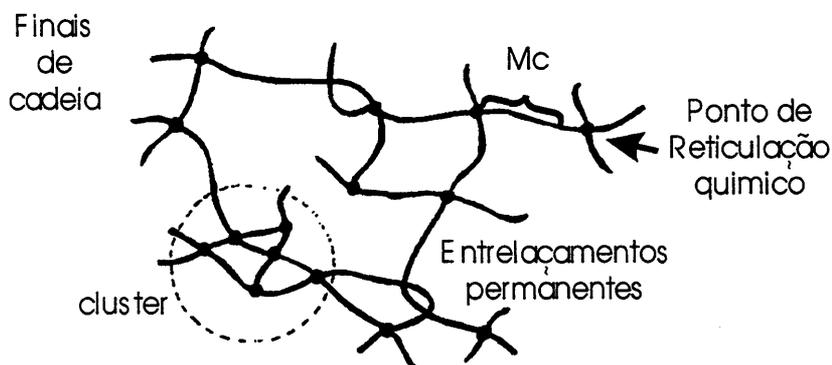


Figura 2-23: Representação de um reticulado com pontos de reticulação normais, formação de "cluster", massa molecular média da cadeia (Mc), entrelaçamentos permanentes e finais livres de uma cadeia [124].

O número de entrelaçamentos elasticamente efetivos pode aumentar com o aumento do grau de reticulação. A depender das condições de obtenção do reticulado, podem formar-se no mesmo, regiões com alta densidade de cura, os chamados "clusters" que, segundo algumas

teorias [122] comportam-se na deformação como um único nó químico, multifuncional. Estes “clusters” exercem grande importância nos chamados reticulados heterogêneos [123].

O grau de reticulação é definido como o número de interligações (nós) entre as cadeias por unidade de volume, e pode ser expresso por três grandezas interligadas entre si, que são:

a) Número de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume, ν/V onde uma cadeia do reticulado é definida como o segmento que une dois pontos de reticulação consecutivos.

b) Número de pontos de interligação por volume, μ/V , que é diretamente proporcional a grandeza anterior. Tanto ν como μ dependem da funcionalidade do retículo, ϕ . A funcionalidade é definida como o número de cadeias que emanam de um determinado ponto de interligação. Os mais importantes tipos de reticulado são os de funcionalidade tetrafuncional ($\phi=4$) e o trifuncional ($\phi=3$) sendo μ igual a:

$$\mu = \left(\frac{2}{\phi}\right)\nu \quad \text{Eq. 2-32}$$

Para $\phi=4$, tem-se que $\mu = (2/4)\nu = \frac{1}{2}\nu$ e para $\phi=3$ tem-se $\mu = 2/3\nu$.

c) Massa molar média das cadeias do reticulado, M_c , que a depende de ν/V e é inversamente proporcional a mesma. Matematicamente pode-se escrever,

$$M_c = \frac{\rho}{\nu/V} \quad \text{Eq. 2-33}$$

onde, ρ = densidade da borracha.

2.4.4 Cálculo da densidade de reticulação - teorias

Uma amostra vulcanizada ao ser submetida a uma determinada força externa, tende a sofrer deformação, ao cessar a força, dependendo da amostra e da força aplicada, a mesma retorna a sua forma original. Este fenômeno é conhecido como elasticidade da borracha sendo a força aplicada dividida pela área da seção transversal denominada de tensão.

Várias teorias têm sido propostas para descrever-se o comportamento de materiais elastoméricos reticulados frente a tensão-deformação, sempre procurando-se relacionar a tensão necessária para uma determinada deformação reversível com a densidade de reticulação total do material (número de interligação química e entrelaçamentos físicos) [90, 124, 125].

2.4.5 Teoria clássica Afim

A teoria Afim parte do pressuposto que os pontos de reticulação estão fixos na rede tridimensional. Isto é, não flutuam com o tempo e só se deslocam quando lhes é aplicada uma força. Este deslocamento microscópico é linear com o deslocamento macroscópico da amostra, ou seja, “a deformação microscópica é *afim* à deformação macroscópica” [90, 124].

2.4.6 Teoria Phantom

Na teoria Phantom, as cadeias de reticulado são consideradas como se não tivessem área transversal, podendo desta forma passar umas pelas outras livremente, como se fossem “fantasmas”, sem a possibilidade das cadeias se entrelaçarem e constituírem efetivos entrelaçamentos. Cada cadeia move-se tão livremente como se apenas ela existisse no meio. Isto significa que se desconsidera propriamente o volume das cadeias. Os pontos de reticulação podem flutuar no espaço. No estado deformado estas flutuações ocorrem de maneira assimétrica, sendo a deformação microscópica média menor que aquela imposta macroscopicamente. A deformação é marcadamente “não afim”. Devido a esta redução no deslocamento dos pontos de reticulação, introduziu-se um fator, representado por A_ϕ , que necessariamente é menor que 1 [90, 124].

Matematicamente tem-se para uma deformação uniaxial:

$$\sigma = \frac{f}{A_0} = A_\phi \frac{\nu k T}{V} (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{Eq. 2-34}$$

onde:

σ = tensão

f = força

A_0 = área inicial da seção no estado não deformado

A_ϕ = fator de estrutura que depende da teoria aplicada

ν/V = n° de cadeias elasticamente efetivos

k = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

$\lambda = L/L_0$

L = comprimento final da amostra deformada

L_0 = comprimento inicial da amostra

$(\lambda - \lambda^{-2})$ = função deformação

Pode-se, ainda, reescrever a equação 2-34 na forma

$$\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = [f^*] = A_\phi \frac{\nu k T}{V} = G \quad \text{Eq. 2-35}$$

onde $[f^*]$ = tensão reduzida, e G = módulo de cisalhamento.

Segundo a teoria afim, $A_\phi = 1$, e segundo a teoria Phantom,

$$A_\phi = 1 - \frac{2}{\phi} \quad \text{Eq. 2-36}$$

Para $\phi = 4$, como no caso de reticulados obtidos por reticulação com enxofre, teríamos que $A_\phi = A_4 = 1/2$, e portanto:

$$[f^*]_{ph} = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{\nu kT}{V} = \left(\frac{1}{2}\right) [f^*]_{afim} \quad \text{Eq. 2-37}$$

Lembrando que $\frac{\nu}{V} = \frac{\text{massa}}{McV} = \frac{\rho}{Mc}$ e, pela equação 2-34

$$\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = \frac{\rho RT}{Mc} = [f^*] = G \quad \text{Eq. 2-38}$$

Experimentalmente a simulação dos dados conduz a valores de A_ϕ entre 0,5 e 1, a depender da natureza do polímero e do sistema de vulcanização utilizado.

2.4.7 Teoria de Mooney – Rivlin: tratamento matemático

Ao analisar-se a equação 2.14, observa-se que os modelos Afim e Phantom, prevêem que a tensão reduzida seja constante ao longo de toda a deformação. Na prática isto não é observado e, portanto, a função deformação $(\lambda - \lambda^{-2})$ proposta não descreve adequadamente o comportamento dos elastômeros, ocorrendo desvios a médias e grandes deformações [84, 90, 124, 126, 127, 128].

Como tentativa de melhorar este aspecto surgiu a teoria de Mooney-Rivlin, que considera válida a relação:

$$[f^*] = 2C_1 + 2C_2 \lambda^{-1} \quad \text{Eq. 2-39}$$

onde $2C_1$ e $2C_2$ são constantes. $2C_1$ está relacionada com a densidade de reticulação. Para $2C_2$ existem muitas controvérsias na interpretação, mas sabe-se que a mesma está relacionada com a estrutura do reticulado. A Figura 2-24 representa graficamente a relação da tensão reduzida, $[f^*]$, em função do inverso da deformação, (λ^{-1}) , segundo Mooney-Rivlin, para as teorias Afim e Phantom.

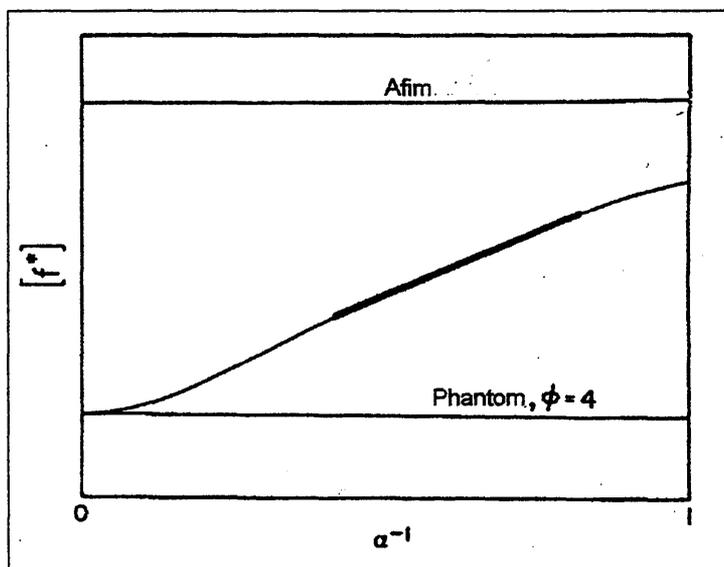


Figura 2-24 Gráfico da tensão reduzida em função do inverso da deformação mostrando o comportamento afim e Phantom segundo a teoria de Mooney – Rivlin [90]

As pequenas deformações, $\lambda \approx 1$, para muitas amostras reais a tensão reduzida é igual a $2C_1+2C_2$, aproximando-se do comportamento dito afim, com $A_\phi=1$. Para deformações infinitas, $1/\lambda = 0$, $[f^*] = 2C_1$, tendo-se um comportamento próximo ao dito Phantom. Como deformações infinitas são impossíveis, pois as cadeias se rompem antes, obtém-se este valor por extrapolação dos valores finitos de deformação.

Portanto, fazendo-se um tratamento matemático adequado dos dados experimentais da força necessária para a deformação de uma determinada amostra, com área transversal conhecida, é possível obter-se, por extrapolação a deformação infinita, o valor de $2C_1$ o qual é considerado igual a:

$$2C_1 = A_\phi \frac{\nu RT}{V} \quad \text{Eq. 2-40}$$

Conhecendo-se o valor de A_ϕ , calcula-se o valor de ν/V .

Tecnologicamente aplica-se muito o valor de $A_\phi = 1$, o qual também será utilizado na análise experimental dos dados neste trabalho. Como o objetivo do presente trabalho é obter valores comparativos e relativos, este valor é perfeitamente aplicável.

Das medidas de tensão-deformação obtém-se, portanto, valores da densidade de reticulação, ν/V , nº de cadeias elasticamente efetivas, ou μ/V , número de pontos de reticulação por cm^3 ou, ainda, valores de M_c .

A eficiência dos entrelaçamentos na contenção das cadeias não é muito bem definida, particularmente para um baixo grau de reticulação, contribuindo com menor eficiência para a elasticidade. Uma das maneiras de avaliá-los é pela relação dos valores de $2C_1$ com o percentual do agente de reticulação químico utilizado. Caso não tivesse contribuição dos entrelaçamentos físicos o valor de $2C_1$ seria igual a zero, a uma concentração zero de agente de reticulação. Isto não é observado experimentalmente, pois existe um valor residual para o mesmo, o qual é atribuído a estes entrelaçamentos [129, 130].

Na prática para determinar-se a parcela relativa aos entrelaçamentos relaciona-se μ/V total com o percentual do agente de reticulação.

2.4.8 Determinação da densidade de reticulação, M_c , por medidas de inchamento

É possível, ainda, determinar-se o valor de M_c por medidas de inchamento, pois polímeros reticulados são insolúveis em qualquer solvente em temperaturas nas quais não ocorra sua degradação. Quando um polímero reticulado é colocado em contato com um determinado solvente, que seja termodinamicamente bom, este absorve o solvente e seu volume aumenta. Este inchamento prossegue até que o estado de equilíbrio seja alcançado, no qual a quantidade de solvente absorvido não varie com o tempo, a uma dada temperatura. A relação entre o volume do polímero inchado e a do não inchado é o grau de inchamento “Q” calculado segundo a expressão abaixo.

$$Q = \frac{1}{V_r} \quad \text{Eq. 2-41}$$

onde: V_r = fração volumétrica do polímero na amostra inchada, a qual depende da densidade de reticulação da amostra. Quanto menor o número de nós, maior é a cadeia do retículo (maior valor de M_c), menor a densidade de reticulação, maior o grau de inchamento .

Segundo a teoria de Flory-Rehner, M_c é definido pela relação:

$$M_c = \frac{V_0 \rho \left(V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2} \right)}{\left[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2 \right]} \quad \text{Eq. 2-42}$$

Onde V_0 = volume molar do solvente, χ = parâmetro de interação polímero-solvente na temperatura considerada, V_r = fração volumétrica do polímero na amostra inchada.

E V_r por:

$$V_r = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad \text{Eq. 2-43}$$

Onde V_1 = volume do solvente e V_2 = volume do polímero

2.5 Reforço em elastômeros através do uso de cargas

Entende-se por reforço, a melhoria de uma ou mais propriedades em um elastômero obtida pela incorporação, na borracha matriz, de um ingrediente. Porém a definição de reforço é tão ampla que, juntamente com o negro de fumo, sílica e silicatos também pigmentos e resinas podem ser classificados como agentes de reforço, sempre que utilizados com o intuito de se atingir uma melhora nas propriedades necessárias para uma determinada aplicação dos produtos feitos de borracha, que vai desde o pneu até pequenos artefatos técnicos., usados nos mais diferentes fins. [131]. Em suma, reforço pode ser entendido como a variação nas propriedades viscoelásticas de vulcanizados com resultado positivo para nas propriedades dos produtos, sem perda da capacidade de deformação reversível mediante a aplicação de um determinado esforço, o que significa que a rede tridimensional não pode ser afetada.[132] [133]. No caso das propriedades de ruptura, as quais estão sempre relacionadas com um dano da rede, o reforço faz com que estas propriedades aumentem significativamente assim como aumentam os ciclos de uso, aos quais o produto será submetido [131].

A capacidade de reforço da carga depende da morfologia e do tamanho das partículas bem como do potencial de interação da superfície da carga. Esses parâmetros influenciam tanto a grandeza quanto a intensidade da interação que ocorre na região da interfase entre a borracha e carga. No caso de haver um alto potencial de interação, a carga estará mais dispersa e com isso há a formação de uma maior interfase polímero-carga. A interfase por unidade de volume produzida é determinada pelo grau de dispersão e pelo tamanho de partícula da carga. Partículas esféricas, com diâmetro de 1 μm , geram uma pequena interfase específica de cerca de $6\text{m}^2/\text{cm}^3$. Causam uma melhoria muito pequena nas propriedades e ficam abaixo do limite do espectro de reforço. O limite para uma grande melhoria nas propriedades é atingida com o uso de cargas com diâmetro de partícula de 10-15nm, podendo ser gerada uma interfase borracha e carga de $300\text{-}400\text{m}^2/\text{cm}^3$. Nestes valores de interfase são encontradas melhorias nas propriedades como dureza, resistência ao crescimento do rasgo, resistência a abrasão e aumento no módulo de armazenamento. Para que esse valor teórico de interfase seja atingido, na prática, depende da concorrência das interações que ocorrem. Depende tanto da interação da borracha-carga, que permite uma melhor dispersão e distribuição da partícula de carga, da

intensidade de ligação entre as fases, como também da interação carga-carga, que propicia uma aglomeração das partículas de carga entre si com conseqüente formação das chamadas redes de carga. A interação borracha-carga é dependentes da natureza química como da microestrutura do segmento da borracha assim e da atividade da superfície da carga [131].

A mistura mecânica da carga de reforço com a uma borracha ou mistura de borrachas leva, após a vulcanização para um sistema de vários componentes que, normalmente, apresenta uma morfologia complexa. Neste caso existe uma sobreposição de efeitos, que são produzidos a partir da incorporação, dispersão e distribuição das partículas de carga na fase de borracha que não ficou bem misturada, com o efeito de ligação entre as fases e a co-vulcanização. Deve ser ressaltada, que a da rede de carga formada [134, 135], pode interpenetrar o reticulado (network) formada pela borracha vulcanizada gerando-se estruturas supramoleculares de organização própria (self-organized) [136, 137]. Enquanto toda a rede de carga ou parte dela esta atuando de forma efetiva na matriz polimérica, as propriedades dinâmicas dos vulcanizados com carga são determinadas pela mesma. [138]. Em misturas de borrachas não compatíveis pode existir uma dispersão seletiva da carga em cada uma das fases [139]. Tanto a formação da rede pela carga como a mudança na estrutura que ocorre durante a estocagem da mistura não vulcanizada ou durante a vulcanização provocam influências, que são causadas pela interação tanto da interfase carga-borracha assim como entre as partículas de carga. Na fase inicial presuppõe-se a existência de ligações químicas entre as cadeias da borracha e da superfície da carga [134, 140].

Diferentemente de sílicas precipitadas, onde agentes de acoplamento ajudam na dispersão e ligação da carga com a cadeia polimérica resultando em uma melhoria das propriedades, no caso do negro de fumo o reforço não é atribuído a ligações químicas entre carga e borracha. O reforço é determinado muitas vezes pela soma de todas as forças interativas entre partículas da carga [137, 138], adsorção das cadeias de borracha na superfície da carga [141], constituição da rede da carga [142, 143, 144] e seus mecanismos de deformações específicas. Para pequenas deformações as propriedades dinâmico-mecânicas do reticulado com carga são marcadas pela estrutura fractal da rede da carga formada e pela dependência da destruição da rede através da variação da amplitude e dissipação de energia [144]. Neste ponto deve ser enfatizada a interação interpartículas. Para grande deformações a interação carga-borracha passa a apresentar uma maior adesão e a ligação entre fases passa a ter um importante significado [144].

2.5.1 Reforço hidrodinâmico

O reforço observado nos compostos de borracha com carga são dependentes da quantidade de carga presente no material, como esquematicamente mostrado na Figura 2-25.

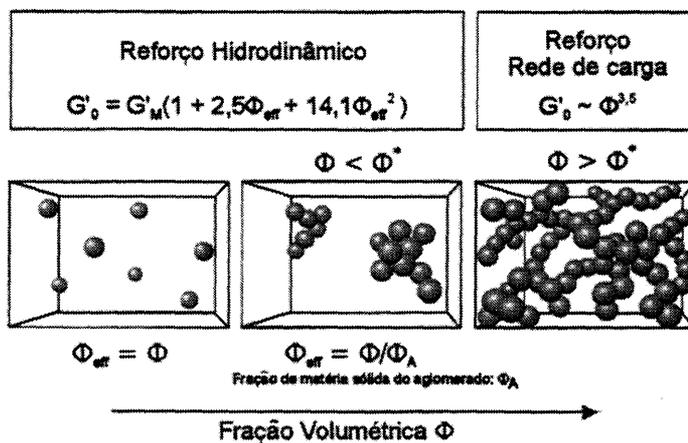


Figura 2-25: Representação esquemática da formação de um aglomerado e da rede tridimensional das partículas de carga.

Para pequenas e médias frações volumétricas de carga, Φ , pode-se assumir que as partículas de carga encontram-se individualmente separadas ou dispersas em aglomerados dentro da matriz da borracha, de maneira que, durante a deformação do composto nota-se, praticamente, apenas a contribuição da matriz de borracha, com um pequeno aumento do módulo devido ao chamado reforço hidrodinâmico que a presença da carga provoca, como representado nas figuras Figura 2-25 e Figura 2-26 [145].

Ao ser aumentada a fração volumétrica de carga aumenta a probabilidade de ocorrerem contatos entre as partículas de carga ou seus agregados. Acima de um certo valor crítico, Φ^* , também chamado de ponto de gel ou limite de percolação, existe quantidade suficiente de carga para formar-se uma rede tridimensional entre as partículas da carga.

Como representado na Figura 2-26 a formação dessa rede tridimensional, acima do ponto de gel, leva a uma mudança no mecanismo de reforço e nota-se uma forte dependência nas propriedades viscoelásticas. Um experimento padrão que é feito para caracterizar essas variações é a determinação dos módulos de armazenamento e perda em função da variação da amplitude de deformação durante a aplicação de um esforço cíclico. Neste experimento um corpo de prova é deformando em ciclos senoidais, iniciando-se com pequenas deformações. Para vulcanizados sem carga nenhum nota-se, apenas, uma pequena dependência de suas propriedades dinâmicas em função da deformação da frequência da deformação. Mas para sistemas com teor de carga, acima do ponto gel, $(\Phi > \Phi^*)$ obtém-se um valor máximo para o módulo de perda e o módulo de armazenamento, a pequenas deformações com uma marcante queda, a medida que a amplitude de deformação é aumentada. Payne, em seus estudos descreveu esta dependência e por isso este efeito é conhecido como [145, 146], [147, 148] como efeito Payne (Payne-Effekt). A diferença entre o módulo de armazenamento para os valores característicos dos platôs para grandes e pequenas deformações $\Delta G' = G'_0 - G'_\infty$ está relacionada com a intensidade da rede da carga formada. A literatura descreve [149] que o efeito hidrodinâmico, a densidade de reticulação do vulcanizado e a interação polímero-carga não apresentam dependência em relação a deformação, porém a interação carga-carga é fortemente dependente da deformação. A atenuação do módulo em pequenas regiões de deformação ocorre devido a quebra da interação carga-carga existente, ou seja, a destruição da rede formada pelas partículas de carga entre si. A figura 4-45 apresenta esquematicamente, o efeito Payne e o efeito qualitativo das diferentes contribuições.

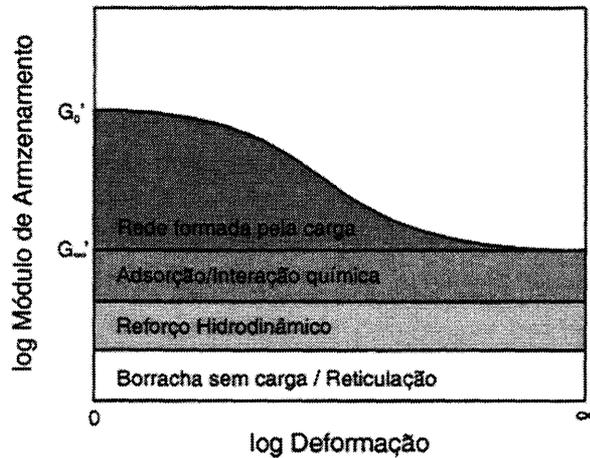


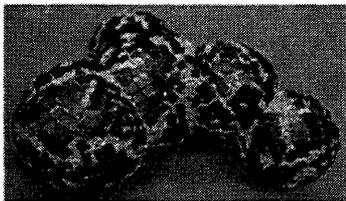
Figura 2-26: Representação esquemática dos diferentes fatores sobre a dependência do módulo de armazenamento em função da deformação [145]

2.5.2 Sílica

Sílicas e silicatos são cargas inorgânicas finamente dispersas (colóides) com superfície específica (BET) de 25 a 700m²/g e morfologia semelhante com a do negro de fumo, conforme representado na

a) Negro de Fumo

- grafitizado
- grupos funcionais
 - * fenol
 - * carboxila
 - * quinona
 - * lactona
 - * cetona
 - * lactol
 - * pirona



b) Sílica

- ligações siloxanas
- grupos silanóis
 - * isolado
 - * vicinal
 - * vicinal

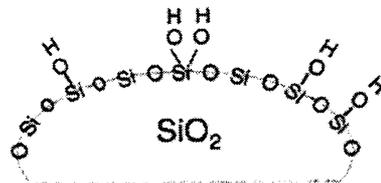


Figura 2-27: Estrutura química a) de um agregado de negro de fumo [150] e da sílica [131]

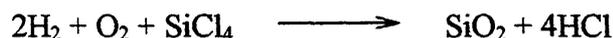
Essas cargas são produzidas sinteticamente. Cerca de 70% das sílicas produzidas são utilizadas na indústria da borracha. Isto correspondente a 15% do uso de negro de fumo e essa quantidade de sílica utilizada cresce a cada ano [133]. Sílica tem sido produzida para utilização em elastômeros claros e devido as suas propriedades específicas também são utilizadas como complemento juntamente do negro de fumo. Vulcanizados de elastômeros carregados com sílica apresentam propriedades tecnológicas semelhantes à de vulcanizados carregados com negro de fumo. Além disso devido à diferença na constituição química da

sílica em relação ao negro de fumo existe uma grande diferença na interação da sílica com o elastômero.

Sílica pode ser produzida basicamente através de dois processos: a) térmico (sílicas pirogênicas) e precipitação (sílicas precipitadas).

2.5.2.1 Sílica pirogênica

O processo de produção de sílicas pirogênicas ocorre basicamente a partir da hidrólise do tetracloreto de silício através de uma chama de oxigênio e hidrogênio a aproximadamente 1800°C, e este processo é conhecido sob o nome de processo Aerosil. A reação que ocorre pode ser descrita por:



A sílica produzida através desse processo apresenta partículas primárias com diâmetro e torno de 7-15nm. Durante a fase de resfriamento (temperaturas ainda acima de 1000°C) essas partículas se fundem e formam agregados desordenados que medem em torno de 100-500nm. No decorrer do processamento da sílica (calcinação, estocagem, empacotamento) ocorre a formação de aglomerados de até 100µm. Esses aglomerados são formados através das forças de Van der Waals, pontes de hidrogênio entre os grupamentos -OH presentes na superfície dos agregados e interações especiais da superfície dos agregados de sílica. Esses aglomerados são destruídos durante os processos industriais de mistura e dispersão, enquanto os menores agregados necessários para a eficiência tecnológica permanecem intactos.

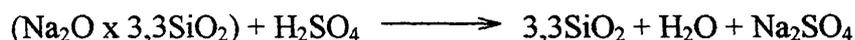
Sílicas pirogênicas são praticamente livres de poros e têm na sua superfície menos grupamentos -OH que sílicas precipitadas. O ácido clorídrico ligado na superfície é retirado em um processo posterior.

Sílicas pirogênicas são utilizadas em sua maioria para reforço de borrachas de silicone, pois devido a sua alta fluidez e baixa densidade, este tipo de sílica é muito difícil de misturar em borrachas comuns [133, 151].

2.5.2.2 Sílicas precipitadas

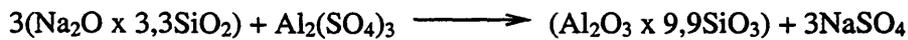
O aparecimento da sílica precipitada data de 1951, quando as primeiras tentativas de uso de produtos vulcanizados, na indústria da borracha, a base de sílicas precipitadas, mostraram desempenhos semelhantes aos, até então conhecidos produtos vulcanizados a base de sílicas pirogênicas. Embora, devido ao alto custo de produção, não tenha havido grande impacto na indústria de borracha (com exceção de borrachas de silicone), começou naquele ano, na Europa, a produção e um trabalho intensivo de marketing em cima da sílica precipitada conhecida no mercado pelo nome de Ultrasil® VN 3 [151].

Os materiais iniciais necessários para a produção de sílica precipitada [152, 153, 154] são soluções básicas de silicatos principalmente silicato de sódio e ácidos, por exemplo, ácido sulfúrico, que são misturados sob condições pré-determinadas, onde a sílica é formada e precipitada conforme a reação,



Se o ácido é substituído parcial ou totalmente por sais metálicos, são obtidos, então, silicatos metálicos segundo as reações,





Na produção da sílica as características do produto final são determinadas pelas condições empregadas durante a produção, como por exemplo tempo e temperatura de precipitação, concentração de eletrólitos e valor do pH [151]. Para uso em elastômeros, são utilizadas sílicas com superfície específica entre de 50 a 230m²/g e para silicatos entre 20 e 130m²/g [133].

Durante a precipitação da sílica as partículas primárias, mais ou menos esféricas são formadas. Seu tamanho, em uma primeira aproximação, determina a superfície específica final do produto. O produto final, sílica precipitada apresenta os chamados aglomerados, formados devido a existência de diferentes tipos de ligações que unem as partículas como, ligações do tipo siloxanas, pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals[151].

Os fatores que influenciam o mecanismo de reforço, tanto no negro de fumo como na sílica, em elastômeros, são comparáveis porém diferem quanto ao aspecto quantitativo. Esses fatores podem ser resumidos da seguinte forma:

Estrutura da partícula de carga: esta relacionada à forma de organização das partículas primárias em um aglomerado. A estrutura pode ser previsto através da determinação do volume livre da carga.

Superfície específica: determinada através do diâmetro da partícula primária. Medida através da capacidade de adsorção de N₂ ou CTAB.

Atividade da superfície:determinada cromatografia gasosa inversa (IGC). É função da energia da superfície e avaliada a partir de substâncias modelos.

A utilização da sílica como carga leva a propriedades finais do vulcanizado comparáveis àquelas obtidas pelo uso de negro de fumo.

A resistência ao rasgo aumenta com superfície específica (BET-superfície) à semelhança dos vulcanizados com negro de fumo. A elongação na ruptura atinge um valor constante para superfície específica a partir de 80m²/g, enquanto para o negro de fumo diminui a medida que a superfície específica aumenta. A energia de ruptura, resistência ao crescimento do rasgo e resistência a abrasão aumentam com o aumento da superfície específica. A resistência ao crescimento do rasgo de elastômeros carregados com sílica é extremamente mais alta do que para elastômeros carregados com negro de fumo [133].

O comportamento frente à tensão-deformação e o valor do módulo de vulcanizados com sílica é muito diferente dos vulcanizados de negro de fumo.

Para deformações menores do que 50%, os valores de tensões são mais altos do que para vulcanizados carregados com negro de fumo. Mas, ao contrário, em regiões de grandes deformações, acima de 100%, os valores das tensões são menores para os vulcanizados carregados com sílica. O comportamento diferenciado é relacionado com o crescimento da destruição da rede da carga de sílica que ocorre com o aumento da deformação [155].

Uma desvantagem do uso de sílica como carga é a ocorrência de uma grande deformação não reversível do vulcanizado, principalmente quando são utilizadas sílicas altamente ativas. Esse efeito ocorre devido a uma variação irreversível na rede formada pela carga de sílica (destruição das interações carga-carga), principalmente a grandes deformações (efeito Payne).

Diferentes opções têm sido apresentadas para diminuir essa desvantagem do uso da sílica como carga, dentre elas o uso de agentes de acoplamento, os chamados agentes de silanização [156] que modificam a superfície da sílica tornando-a menos polar e melhorando a interação

com as borrachas não polares. Outra alternativa é o desenvolvimento de novas cargas a partir de borrachas, como por exemplo, os microgéis [157, 158]. Essas alternativas têm surgido para tentar melhorar a interação da carga com a borracha, e a maioria dos estudos têm sido concentrados em modificações da superfície da carga, porém até o momento pouco tem sido feito em relação à modificação do polímero matriz.

2.5.3 Silanização

A reação de silanização foi introduzida na década de 70, quando o primeiro organossilano bifuncional foi utilizado [159]. O motivo do estudo intensivo a respeito da reação de silanização ocorre devido à demanda cada vez maior do uso de sílica como meio alternativo ao uso de negro de fumo, principalmente na indústria de pneus. Onde, já foi comprovado que a sílica pode garantir as mesmas propriedades obtidas através do uso de negro de fumo e em algumas propriedades apresenta desempenho superior.

A reação de silanização ocorre basicamente em duas etapas (Figura 2-28), onde na primeira etapa, chamada de reação primária, ocorre a reação dos silanos com os grupos silanóis presentes na sílica e com isso uma ligação na superfície da sílica. Isto pode ocorrer através de duas diferentes formas. Uma delas é a conversão direta do grupamento etoxissilil através da liberação de etanol na forma de uma reação de condensação com o grupo silanol na sílica [160]. Além disso, estudos demonstraram que condições de reações que favorecem a hidrólise dos silanos (pH e umidade presente na carga), levam a um aumento da velocidade de conversão [161, 162]. A segunda etapa da reação de silanização, ou reação secundária, é dividida em diferentes reações [160-162] que compreendem a reação de condensação. O agente de silanização ligado à sílica (após a reação primária) sofre a reação de condensação através da liberação de álcool. Ao contrário da reação primária, é necessário neste ponto uma hidrólise antes da condensação, devido ao tipo de mecanismo reacional [161, 162].

Estudos a respeito da cinética da reação [163] mostraram que a reação primária em todos os casos estudados ocorre preferencialmente em relação a reação secundária. Ambas reações são influenciadas por características específicas do material, como tamanho e condições reacionais, como por exemplo: temperatura de reação, concentração do silano, valor do pH e umidade da carga [162].

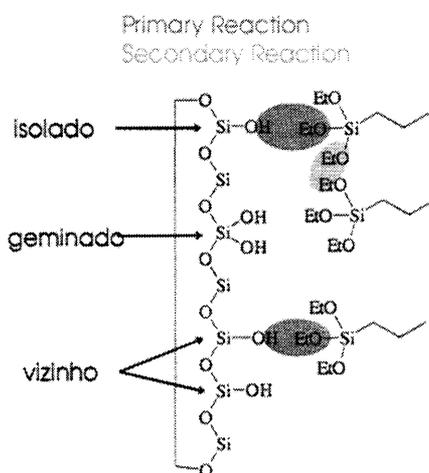


Figura 2-28: Representação esquemática da reação de silanização [156]

2.6 Misturas físicas

Para suprir o amplo espectro de aplicação dos materiais elastoméricos, diferentes estratégias têm sido utilizadas para otimizar as propriedades finais destes materiais. Dentre elas destacam-se a otimização dos métodos, desenvolvimento de novas metodologias de sínteses, bem como desenvolvimento de novos catalisadores e iniciadores, e como alternativa mais recente, o desenvolvimento de polímeros análogos (modificação química de polímeros já existentes). Algumas estratégias ficam limitadas do ponto de vista financeiro, pelo número restrito de monômeros disponíveis para síntese, e ainda em função de problemas de natureza técnica para síntese novos polímeros em escala industrial. Mesmo, em futuro recente estarão disponíveis no mercado, um número limitado de borrachas ($T_g < 0^\circ\text{C}$) e poderão existir variações dessas borrachas com otimização da suas micro- e macroestruturas [164]. Com base nesses conhecimentos pode se afirmar que o uso de apenas uma borracha não é suficiente para gerar o amplo espectro de aplicação das mesmas como material. Isto leva a uma outra possibilidade, a qual já é praticada há muitos anos, que é a mistura física de duas ou mais borrachas (do inglês Blend). Diferentes borrachas são misturadas em diferentes proporções, de maneira a combinar as propriedades primárias de cada um dos componentes e com isso gerar as propriedades desejadas. Desta forma, obtém-se, em geral, um sistema de mais de uma fase. O que não quer dizer que o sistema apresenta uma morfologia em equilíbrio. Dependendo da forma e do tempo de mistura dos componentes serão obtidas morfologias, que estão mais ou menos longe do seu estado de equilíbrio ou melhor, de um estado estacionário. A morfologia não é estável e pode mudar durante o processamento e/ou estocagem até a vulcanização [164].

Devido ao grande número de parâmetros que influenciam a morfologia da mistura física de diferentes borrachas é importante conhecer-se cada um desses parâmetros.

Basicamente os parâmetros podem ser divididos em três grupos: termodinâmico, reologia do fundido e aditivos/cargas (Figura 2-29)

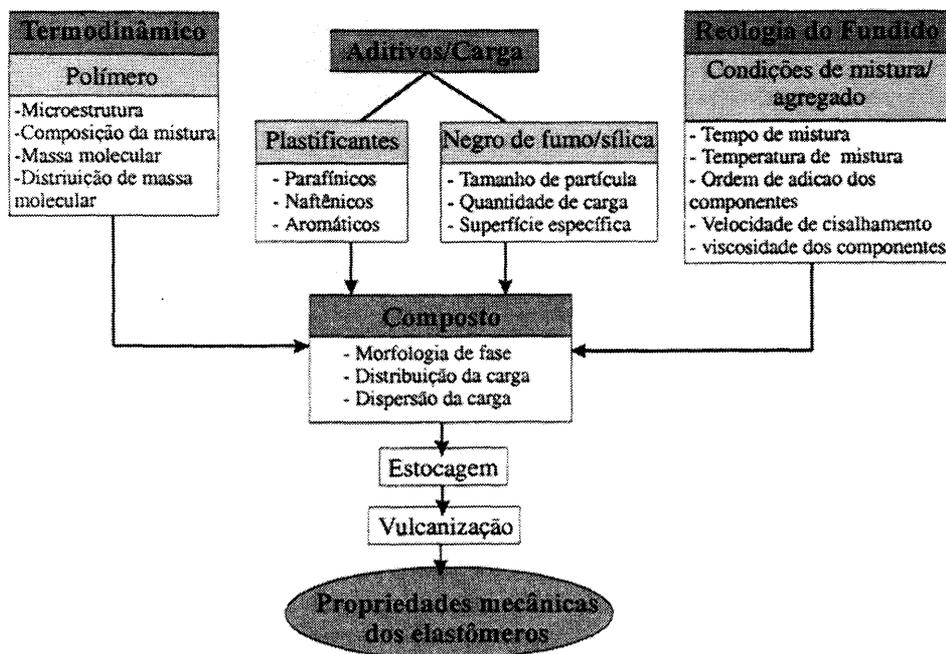


Figura 2-29: Parâmetros que influenciam a morfologia de fase em misturas físicas de diferentes borrachas

Os parâmetros de miscibilidade baseiam-se no contato intermolecular de diferentes segmentos da cadeia são e são calculados partir da termodinâmica clássica. Os parâmetros termodinâmicos como a tensão interfacial, γ , ou o parâmetro de interação polímero-polímero, $\chi_{2,3}$, dependem da constituição química e da microestrutura dos polímeros que são misturados. Como a solubilidade é função da massa molecular, uma amostra polimérica pode ser considerada como constituída por diferentes *espécies* que se diferenciam entre si pelo seu grau de polimerização. Desta forma, para descrição do fenômeno da separação de fase de uma solução polimérica, deve-se considerar a natureza e estrutura do polímero, a composição do sistema a distribuição de massa molecular.

No caso de misturas heterogêneas, isto é, borrachas não miscíveis, deve-se, também, considerar a condição do processo de mistura. A energia gerada durante o processo da mistura, bem como a presença de aditivos e cargas deve influenciar a morfologia final da mistura.

Primeiramente, aditivos eram empregados para baratear o custo e melhorar o processamento das borrachas (óleos plastificantes), ou como no caso de cargas, para melhorar a resistência. Outros aditivos como anti-oxidantes ou sistemas de vulcanização não apresentam grande influência na formação da morfologia, devido à pequena quantidade utilizada. Porém o sistema de vulcanização exerce um importante papel, pois é a última etapa do processo (vulcanização) e vai fixar a morfologia final do composto..

Óleos plastificantes e cargas mudam a relação termodinâmica do sistema como um todo e ainda apresentam uma grande influência sobre a força de cisalhamento, através da variação drástica da viscosidade da mistura e com isso da energia produzida durante o processo de mistura das borrachas [165].

2.6.1 Compatibilidade em misturas físicas

A compatibilidade de polímeros pode ser explicada através da miscibilidade de homopolímeros bem como de copolímeros estatísticos no estado amorfo, isto quer dizer no estado não cristalino. Aqui não há diferenciação entre borracha e termoplásticos.

Um sistema de dois ou mais componentes é dito miscível quando existe uma dispersão a nível molecular. O critério termodinâmico para que haja para miscibilidade, o sistema no estado de equilíbrio termodinâmico, apresenta uma variação livre, ou variação de energia segundo Gibbs e Helmholtz, ΔG , dada por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Eq. 2-44}$$

menor que zero [166].

A descrição da energia livre de mistura de sistemas poliméricos segue até hoje basicamente duas teorias:

Uma delas é baseada no modelo de uma rede tridimensional [114, 167, 168], na qual os espaços da rede estão estatisticamente preenchidos por moléculas de solvente ou segmentos poliméricos. A contribuição entrópica para a energia livre de mistura é calculada pela termodinâmica estatística, e as interações do sistema são mensuradas por um parâmetro adimensional conhecido como parâmetro de interação.

A outra teoria descreve o sistema com parâmetros de estado dos componentes originais e da mistura e sugere a variação do volume durante o decorrer da mistura [169]. Considerando o

conceito de equações de estado (Equations of State) é possível descrever além de sistemas pouco polares, também substâncias com fortes interações e ainda fenômenos físicos não muito convencionais, como por exemplo, o decréscimo do volume de mistura ou o fato do sistema apresentar uma temperatura crítica inferior de separação de fase(LCST). Devido à dificuldade de aplicação prática dos dos parâmetros de estado, essa teoria tem o seu uso restrita.

A maioria das borrachas empregadas, comercialmente, apresenta baixa polaridade, logo a teoria de Flory-Huggins é suficiente e adequada para descrever as misturas do ponto de vista termodinâmico. Os principais princípios e parâmetros que envolvem os sistemas polímero-solvente e polímero-polímero serão apresentados resumidamente como segue.

Como anteriormente comentado, a energia livre de mistura, ΔG_m , é calculada a partir da teoria da rede. Para um sistema atérmico, $\Delta G_m = - T \Delta S_m^k$, onde a variação da entropia de mistura é calculada pela termodinâmica estatística considerando-se o o número de possibilidades de desorganização dos segmentos poliméricos na rede, constituídas de N sítios. Para a expressão final tem-se:

$$\Delta S_m^k = -R(N_1 \ln \Phi_1 + N_2 \ln \Phi_2) \quad \text{Eq. 2-45}$$

com N sendo igual ao número de sítios ocupados por moléculas de solventes(1) ou segmentos poliméricos(2) de volume correspondente à molécula do solvente. No caso de misturas de polímero-polímero toda a rede é ocupada por segmentos polímeros, com o volume do sítio da rede sendo igual a V_r , (volume de referência e igual ao volume do menor segmento polimérico), e Φ sendo a fração volumétrica. Em analogia a entropia de mistura, a entalpia de mistura para soluções poliméricas é dada por [170]:

$$\Delta H_m = \frac{RTV}{V_r} \chi_{12} \Phi_1 \Phi_2 \quad \text{Eq. 2-46}$$

onde χ_{12} é o parâmetro de interação polímero solvente ou polímero-polímero, em um primeiro momento, independente de temperatura e concentração.

Experimentos mais criteriosos realizados em misturas e considerações teóricas [114] levaram a conclusão de que o χ_{12} é um parâmetro dependente tanto da concentração como da temperatura e não deve ser apenas considerado parâmetro entálpico, mas antes como um parâmetro de energia, envolvendo tanto entalpia como a entropia, tendo um caráter de um excesso de energia livre de mistura.

Considerando as contribuições combinatórias entrópicas e a entalpia de mistura de solventes regulares e polímeros, a energia livre de mistura, ΔG_m pode ser descrita como:

$$\Delta G_m = RTV \left[\left(\frac{\Phi_1}{V_1} \right) \ln \Phi_1 + \left(\frac{\Phi_2}{V_2} \right) \ln \Phi_2 + \frac{\chi_{12} \Phi_1 \Phi_2}{V_1 RT} \right] \quad \text{Eq. 2-47}$$

Considerando a energia livre de mistura como função da fração volumétrica de um dos componentes, Φ_2 , é obtido a partir da dependência da temperatura em função da energia livre de mistura um diagrama de fase como esquematicamente representado na Figura 2-30

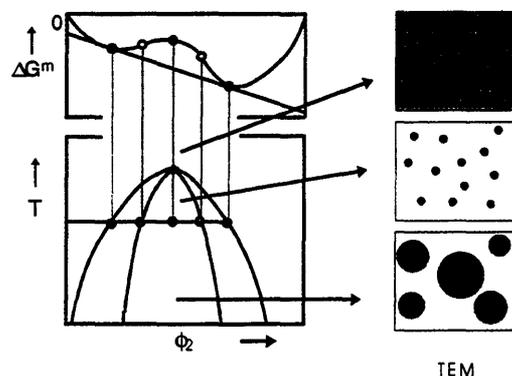


Figura 2-30: Diagrama de fase, parte superior: energia livre de mistura em função da composição; parte inferior: intervalo de miscibilidade curvas coexistentes como função da temperatura e composição; direita: morfologia relacionada a cada fase apresentada no diagrama a esquerda

Borrachas, sendo substâncias de alta massa molecular (acima de 10^5 g/mol), são geralmente não solúveis umas nas outras, considerando que nesse caso a contribuição da entropia de mistura combinatória é muito pequena. Solubilidade ocorre para polímeros de alta massa molecular somente quando existem fortes interações atrativas entre componentes polares, gerando com uma contribuição exotérmica para entalpia de mistura, ΔH_m . Isto quer dizer que a região de interesse técnico para a maioria dos sistemas de borracha fica numa lacuna de miscibilidade. O importante aqui não é a solubilidade da borracha, mas sim a compatibilidade relativa, que está relacionada com o grau de dispersão dos domínios do componente minoritário na matriz e da qualidade da ligação entre as duas fases na região de interfase. Isto por sua vez está relacionado com a tensão interfacial e com tamanho da interfase entre as fases.

2.6.2 Caracterização de propriedades termodinâmicas de borrachas com base no conceito do parâmetro de solubilidade

Uma outra forma de descrever o fator de entalpia, é a partir do conceito de parâmetro de solubilidade (parâmetro- δ , densidade da energia de coesão ou parâmetro de Hildebrand). introduzido por Hildebrand. Baseia-se na energia por unidade de volume, E^k , necessária para separar completamente moléculas iguais. No caso de líquidos é calculado a partir da entalpia de evaporação, e dado por

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E^k}{V}} \quad \text{Eq. 2-48}$$

Muitas vezes o parâmetro de solubilidade é apresentado na literatura como adimensional, porém a dimensão desse parâmetro é dada em $\text{cal}^{0,5} \text{cm}^{-1,5}$ ($=2,5 \text{ J}^{0,5} \text{cm}^{-1,5}$).

A partir das relações termodinâmicas (introduzir aqui alguma referência, que pode ser o Himenz), pode-se estabelecer uma relação entre $\chi_{2,3}$ e o parâmetro de solubilidade δ_2 e δ_3 de dois polímeros 2 e 3, chegando-se à relação,

$$\chi_{23} = \frac{(\delta_2 - \delta_3)^2}{RT} V_r \quad \text{Eq. 2-49}$$

É possível descrever a relação entre a diferença do parâmetro de solubilidade e a contribuição entálpica,

$$\Delta H_m = V(\delta_2 - \delta_3)^2 \Phi_2 \Phi_3 \quad \text{Eq. 2-50}$$

A diferença entre os parâmetros de solubilidade leva com isso a uma medida da grandeza da interação entre os segmentos das cadeias poliméricas dos polímeros 2 e 3 em comparação com a interação entre as cadeias poliméricas da mesma espécie. Se é valido então, que a energia de interação ΔW_{2-2} e/ou ΔW_{3-3} é muito mais forte do que a energia de interação ΔW_{2-3} entre cadeias poliméricas diferentes, não haverá interação entre os polímeros 2 e 3. A diferença $|\delta_2 - \delta_3|$ será muito grande. Para energias de interações iguais ocorrerá então que $|\delta_2 - \delta_3| = 0$ ($\equiv \chi_{23} = 0$) e, do ponto de vista entálpico, uma solubilidade pode ser obtida. Neste caso a entalpia de mistura aproxima-se de zero e com isso a miscibilidade do sistema depende da entropia de mistura combinatória. A diferença máxima $\Delta\delta$ permitida, de maneira a se obter um sistema polímero-polímero solúvel, é muito pequena para polímeros de alta massa molecular, já que com o aumento do grau de polimerização a contribuição da entropia de mistura combinatória rapidamente diminui. Para um sistema polímero-polímero com uma diferença do $\Delta\delta$, devido a constituição química dos polímeros, existe uma massa molecular crítica, acima da qual a entropia de mistura combinatória não é mais suficiente para igualar o calor de mistura endotérmico [171]:

$$M_{cr} \cong \frac{2\rho RT}{(\delta_2 - \delta_3)^2} \quad \text{Eq. 2-51}$$

A partir da equação 4-50 observa-se que a massa molecular crítica é inversamente proporcional ao quadrado da diferença do parâmetro de solubilidade ($\Delta\delta^2$). Polímeros com diferentes polaridades são miscíveis se forem de baixa massa molecular, ou as forças dispersivas dos componentes devem ser muito parecidas, caso o grau de polimerização aumente (Figura 2-31).

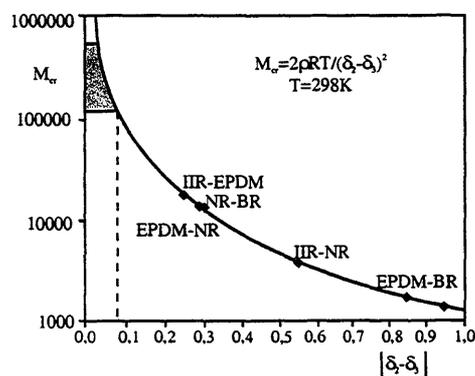


Figura 2-31: Miscibilidade de sistemas poliméricos em função da dependência da massa molecular e $\Delta\delta$ dos componentes [172].

Para sistemas com fortes interações o conceito de parâmetro de solubilidade deve levar em consideração as diferentes interações, quais são: as dispersivas (δ_d), as polares (δ_p) e as pontes de hidrogênio (δ_h) [173]:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \text{Eq. 2-52}$$

Considerando os sistemas de misturas físicas de borrachas mais utilizados na indústria (borrachas não polares) essas interações paraticamente não existem e o conceito do parâmetro de solubilidade de Hildebrand é suficiente para descrever os comportamento dessas borrachas.

O parâmetro de solubilidade de polímeros não pode ser obtido por medidas calorimétricas diretas da entalpia de vaporização, como para substâncias de baixa massa molecular. Para determinação do parâmetro de solubilidade, δ , de polímeros deve ser utilizado um método indireto de medida, onde o parâmetro é determinado através da correlação de uma grandeza física em função de um sistema polímero-solvente. Conforme a concentração do polímero dentro do sistema polímero-solvente é possível a aplicação de diferentes métodos (Tabela 2-1) para a determinação do parâmetro de solubilidade que levam a um valor idêntico dentro da precisão de cada método.

Tabela 2-1 Métodos experimentais para determinação do parâmetro de solubilidade de polímeros

Método	Viscosimetria	Inchamento	Cromatografia Gasosa Inversa
$\Phi_{\text{polímero}}$	$\Phi_{\text{polímero}} \rightarrow 0$	$0 < \Phi_{\text{polímero}} < 1$	$\Phi_{\text{polímero}} \rightarrow 1$
Propriedades do método	Possibilidade de determinação qualitativa Possibilidade de análise a baixas temperaturas		Conhecimento prévio da densidade e M_n do polímero

2.6.3 Determinação da interfase em misturas físicas de dois componentes

Diferentes métodos têm sido utilizados para tentar prever a miscibilidade em misturas físicas [164, 165, 172] e mais recentemente estudos têm se concentrado na descrição da interfase formada em uma mistura de dois ou mais componentes [174, 175].

Sabe-se que a tensão interfacial entre dois polímeros compatíveis um com o outro está relacionada com a energia livre necessária para a formação da superfície de contato, interfase, entre dois polímeros.

Estudos realizados [164, 165, 176] demonstraram, que misturando-se duas borrachas compatíveis o tamanho dos domínios (e com isso a tensão interfacial) é função linear da diferença dos parâmetros de solubilidade das ,mesmas.

No caso da mistura borrachas e carga. forma-se um sistema heterogêneo com uma interfase estável entre os domínios da borracha e os domínios da carga. Este é o motivo pelo qual as propriedades mecânicas estão relacionadas com a espessura da camada de contato (interfase), a qual depende da qualidade e da grandeza das interações dos segmentos poliméricos e dos sítios ativos da superfície da carga.

O ganho de energia livre para polímeros não polares devido à interação (interdifusão) dos segmentos de cadeia na interfase pode ser estimado a partir da teoria da rede [177] obtendo a expressão abaixo para o cálculo da tensão interfacial, γ

$$\gamma = \rho_0 RT \sqrt{\frac{\chi \langle R_g^2 \rangle}{N}} \quad \text{Eq. 2-53}$$

onde ρ_0 é a média da densidade dos segmentos, $\langle R_g^2 \rangle$ é a média quadrados do raio de giração, N é o número de segmentos estatísticos por cadeia e χ é o parâmetro de interação polímero-polímero. A mesma expressão pode ser escrita em função da diferença dos respectivos parâmetros de solubilidade $\Delta\delta = |\delta_2 - \delta_3|$. Se a interação entre os componentes do sistema se deteriora e $\Delta\delta$ aumenta, a tensão interfacial aumenta. Mesmo para polímeros muito incompatíveis, forma-se uma pequena interfase em função das contribuições entálpicas e entrópicas [177]. Enquanto o coeficiente de interdifusão é limitado pelo parâmetro de interação crítica de separação de fase [178], a espessura da interfase a_{IPH} é inversamente proporcional à diferença do parâmetro de solubilidade:

$$a_{IPH} \sim \frac{1}{\sqrt{\chi}} \sim \frac{1}{|\delta_2 - \delta_3|} \quad \text{Eq. 2-54}$$

Para misturas com frações volumétricas constantes a quantidade da interfase aumenta com o aumento da compatibilidade do sistema [174].

Um estudo recente [175] demonstrou ser possível obter informações quantitativas sobre a interfase formada em misturas a partir da análise mecânico-dinâmica das misturas. Parte-se do pressuposto que tanto a quantidade de borracha na mistura como a presença da carga gera uma variação do sinal do módulo de perda na região da T_g .

Para avaliar-se a fração volumétrica da interfase Φ_{IPH} assume-se que o máximo do módulo de perda da interfase, G''_{IPH} , varia linearmente com a fração volumétrica do componente e que a quantidade de interfase é proporcional a probabilidade de contato das duas fases, o que é dado, em uma primeira aproximação, pelo produto das frações volumétricas das borrachas correspondentes, Φ_A e Φ_B . Matematicamente pode-se escrever:

$$G''_{IPH} \sim \Phi_{IPH} \sim \Phi_A \cdot \Phi_B \sim \Phi_A \cdot (1 - \Phi_A) \quad \text{Eq. 2-55}$$

3 EXPERIMENTAL

3.1 Materiais Utilizados

Os polímeros utilizados neste trabalho são borrachas especiais do tipo polibutadieno, BR, e copolímeros aleatórios de butadieno e estireno, SBR, obtidos em solução fornecidas pela empresa alemã Bayer (AG), com as características descritas na Tabela 3-1.

Tabela 3-1: Características das borrachas utilizadas no estudo

Borrachas Nome Comercial	Borrachas	Mw	Mn/Mw	Estireno (massa%)	Unidades 1,2 (massa%)	1,4-cis (massa%)	1,4-trans (massa%)
SL25-0	SBR-10	172650	-	25	8	67	
VSL2525-0	SBR-32	206600	2,12	25	25	50	
VSL5525-0	SBR-73	188600	-	25	50	25	
GBR223U	SBR	212400	1,20	25	24	51	
GBR252H	BR	137000	1,08	-	10	40	50
GBR252Q	BR	265000	1,03	-	10	40	50
CB24	BR	*	*	-	1	96-98	1-3

* não informado pelo fornecedor

3.2 Sulfonação

A reação de sulfonação deste trabalho utilizando-se ácido clorosulfônico foi feita baseando-se em estudos anteriormente apresentados na literatura [27, 29, 31]. A temperatura de reação é um parâmetro considerado crítico considerando-se a formação de gel durante a reação. Da mesma forma, a atmosfera na qual a reação ocorre apresenta um importante papel durante a reação de sulfonação.

Para o estudo da reação de sulfonação optou-se por trabalhar com borrachas que apresentassem alto teor de unidades cis-1,4 (CB24) visando minimizar a formação de gel que pode ocorrer com borrachas que apresentam alto teor de unidades 1,2. Para tanto, 0,54g (0,01 mol) de borracha foram dissolvidas em 10 mL de diclorometano, sob atmosfera de nitrogênio, e a solução foi resfriada até aproximadamente 0°C. A parte, sob atmosfera de N₂ fez-se a mistura de 1:2 em mol de ácido clorosulfônico (ClSO₃H) e tetrahidrofurano (THF) e esta foi diluída em 20 vezes, com diclorometano. Uma quantidade previamente calculada dessa mistura foi adicionada, sob agitação constante, a solução resfriada de borracha. Após os cinco primeiros minutos o resfriamento foi removido deixando prosseguir-se a reação por mais 25 minutos. Completado o tempo de reação, o polímero modificado foi coagulado em uma solução de NaOH, lavado e seco sob vácuo a uma temperatura de aproximadamente 80 °C. As quantidades de solução de ClSO₃H:THF foram previamente calculadas conforme o grau desejado de modificação.

3.3 Maleinização

Para a reação de maleinização optou-se, também, por trabalhar com borracha de alto teor de unidades 1,4-cis (CB24) pelo mesmo motivo comentado na seção 3.2.

Normalmente os estudos de maleinização são conduzidos a altas temperaturas (160-220°C) mesmo na presença de iniciadores de reação, o que favorece a ocorrência de mais de um mecanismo.

Neste estudo optou-se por trabalhar em condições brandas (temperatura de 60-80°C) e utilizando-se iniciador de reação (AIBN). Trabalhando-se nessas condições supõe-se que se obtenha apenas um mecanismo de reação e que se consiga de moderados a altos graus de substituição sem a ocorrência de reticulação.

A reação foi conduzida sob atmosfera de nitrogênio e sob agitação constante, e diferentes relações de concentrações do polímero, anidrido malêico (MAH) e iniciador (AIBN) foram testadas. As condições de um experimento típico são descritas a seguir: 10 gramas (0,37 mol/L de ligações duplas) de borracha são previamente dissolvidas em 500 mL ciclohexano. A esta solução são adicionadas 7,3545g (0,075móis) de anidrido malêico (MAH) e a solução é aquecida até 60°C. Após a dissolução total do MAH adiciona-se 0,1642g (1 mmol) de AIBN. Alíquotas, em diferentes tempos de reação, são retiradas e estas imediatamente coaguladas em etanol e secas sob vácuo a 50°C.

As amostras secas são extraídas com acetona durante 24h, para a remoção do excesso de anidrido malêico e novamente secas até de peso constante. Após isso as amostras são solubilizadas (parcialmente) em tolueno para determinação do teor de gel. A parte solúvel é titulada conforme descrito na literatura [7], para a determinação do teor de maleinização

Outras concentrações de anidrido malêico e iniciador foram testadas.

3.4 Epoxidação

A reação de epoxidação foi realizada em balão de duas bocas adaptado com funil de adição. Primeiramente uma quantidade exatamente conhecida de borracha é dissolvida, em um volume pré calculado de tolueno (grau técnico) sob agitação constante (7% m/V). Após a dissolução total da borracha adiciona-se o surfactante (Tween20-Fluka) a $1,9 \times 10^{-4}$ % em massa. O sistema é aquecido até a temperatura desejada, e é adicionada a quantidade molar de ácido fórmico (Aldrich) seguida o peróxido de hidrogênio (Fluka). A adição do peróxido de hidrogênio deve ser feita gota a gota a uma velocidade que permita que a concentração do meio reacional seja constante em todos os experimentos. O tempo de reação começa a ser considerado a partir do momento que a primeira gota de peróxido de hidrogênio entra em contato com a solução, a partir de então foram retiradas alíquotas em diferentes tempos de reação para controlar-se o progresso da mesma. Cada alíquota é imediatamente neutralizada com solução de Na_2CO_3 (Aldrich) a 5%, lavada com água destilada de maneira a se retirar qualquer peróxido remanescente e sais formados. As duas fases, obtidas a partir dos procedimentos anteriores, são separadas e descarta-se a fase aquosa. Esse procedimento foi feito até que não foi mais detectado peróxido de hidrogênio na amostra (testado via papel indicador de peróxido- Peroxid 100 Quantofix). A fase orgânica (polimérica) é então coagulada em etanol (grau técnico) e o polímero seco sob vácuo até atingir peso constante.

As condições gerais da reação de epoxidação aplicadas estudo da influência da microestrutura do polímero sobre a epoxidação estão descritas na Tabela 3-2

Tabela 3-2: condições experimentais para reação de epoxidação das diferentes borrachas em estudo.

Borracha	Temperatura (°C)	50	Alíquotas	
	Massa de polímero(g)	20		
	H ₂ O ₂ /C=C (relação molar)	1,5/1	A ₁	1h
			A ₂	2h
	H ₂ O ₂ /HCOOH (relação molar)	3/1	A ₄	4h
			A ₆	6h
	[H ₂ O ₂] (%)	30	A ₈	8h
	V(mL) Tolueno	300		

Para estudo da cinética de reação e determinação da energia de ativação trabalhou-se com a SBR-32 e relação molar de peróxido de hidrogênio e ligações duplas de ½ (H₂O₂/C=C) e a temperaturas de reação que variaram de 5 a 50°C.

3.5 Metodologia de caracterização

O polímero após ter sido seco foi avaliado via ressonância magnética nuclear de próton (RMN de ¹H) a fim de determinar-se o teor de grupos epóxidos na amostra, para isso foram utilizados equipamentos de NMR das firmas Bruker modelo DRX 500 e Varian modelo VXR-200 MHz. O polímero epoxidado foi dissolvido (16mg/mL) em clorofórmio (Aldrich) para análise dos polibutadienos e em tetracloreto de carbono (Aldrich) com capilar de D₂O para análise dos SBR. Como referência foi utilizado o TMS (tetrametilsilano).

O teor de anidrido malêico incorporado no polímero foi determinado via titulação segundo descrito na literatura [7]. Uma quantidade do polímero modificado é pesada (precisão de 0,1mg) e dissolvida sob refluxo em tolueno ou ciclohexano, após a dissolução são acrescentados 200µL de H₂O e o refluxo é mantido por mais 1 hora. Em seguida a solução polimérica é titulada a quente com uma solução alcóolica de KOH utilizando-se fenolftaleína como indicador.

O grau de sulfonação foi obtido via análise elementar no laboratório “Analytische Laboratorien Prof. Dr. H.Malissa und G. Reuter.GmbH”.

- O acompanhamento das modificações químicas e de reações secundárias foi feito pela técnica de espectroscopia de infra vermelho com transformada de Fourier (FT-IR). A amostra do polímero é dissolvida em solvente apropriado (THF, clorofórmio ou diclorometano). A partir dessa solução obtém-se filmes sobre placas de NaCl, KBr ou

BaF₂, os quais são submetidos à análise em um equipamento FT-IR modelo Nicolet 60-Nexus utilizando-se resolução de 32 scans e 4 cm⁻¹. Foram feitas também medidas em solução para estudo quantitativo e medidas de ATR para os polímeros insolúveis.

- O comportamento térmico do polímero modificado e de suas misturas poliméricas foi realizado em equipamento de calorimetria diferencial de varredura (Modulated DSC 2920-TA Instruments) a uma taxa de aquecimento de 10⁰C/minuto sob atmosfera de N₂ em cápsulas herméticas. As análises de termogravimetria diferencial (TGA) foram conduzidas em balança termogravimétrica (Hi-Res TGA 2950 Thermogravimetric analyzer-TA Instruments), com taxa de aquecimento de 10⁰C/ minuto, sob atmosfera de N₂, a partir da temperatura ambiente até 500⁰C e, sob atmosfera oxidativa, de 500-750⁰C.
- Após ter sido determinado o teor de epoxidação das borrachas, algumas amostras foram então escolhidas e submetidas a testes dinâmico-mecânicos- conduzidos em geometria de placas paralelas, amplitude de 0,5%, frequência de 0,2 a 200 rad/s em um equipamento ARES 3A5 – Rheometrics. A partir dos dados foi construída uma curva mestre utilizando-se como temperatura de referência 20⁰C pelo princípio da superposição. Para a confecção dos corpos de prova utilizados no estudo das propriedades mecânico-dinâmicas dos polímeros epoxidados foi tomado o cuidado para que nenhuma bolha de ar ficasse no corpo de prova e com isso houvesse uma variação da força. Para isso os corpos de prova foram prensados durante 30 minutos a uma temperatura de 100⁰C sob vácuo.

Para análise das propriedades mecânicas-dinâmicas dos polímeros em estudo foi feita uma varredura de frequência a diferentes temperaturas e construída uma curva mestra (“master curve”) para a temperatura de 20⁰C utilizando-se o princípio de superposição tempo-temperatura [87].

Para a obtenção da curva mestra as seguintes etapas foram seguidas: primeiramente realizaram-se medidas mecânicas-dinâmicas, em geometria de placas paralelas (Figura 3-1), para a determinação do módulo de cisalhamento em diferentes temperatura variando-se a frequência de 0,1 a 100 rad/s (0,016-16 Hz).

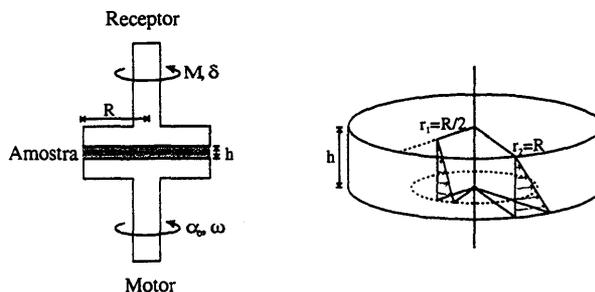


Figura 3-1: representação esquemática das medidas dinâmico-mecânicas utilizando-se a geometria de pratos paralelos.

Após a obtenção das curvas do módulo de cisalhamento (G'), por exemplo, em função da frequência, Figura 2-9, para uma determinada temperatura e sendo escolhida uma temperatura de referência é possível a construção da curva mestre como discutido na seção 2.3.2 (Figura 2-9). A partir destas curvas e tendo-se como referência a temperatura de 20 °C construiu-se a curva mestra (Figura 2-9 direita).

Com o deslocamento das curvas e a construção da curva mestra obtém-se um fator de deslocamento o qual descreve a relação entre o tempo de relaxação τ (T) e o tempo de relaxação tomado como referência τ (T_r) os quais são dependentes da temperatura [83, 179].

3.6 Vulcanizados

3.6.1 Obtenção das misturas e vulcanização

Para obtenção das misturas de borracha epoxidada e borracha não epoxidada (EpSBR/SBR) diferentes formulações foram preparadas, onde variou-se:

- a concentração de enxofre mantendo-se a relação borracha epoxidada/borracha não epoxidada constante de (30/70) Tabela 3-3, - Serie A;
- a relação de borracha epoxidada e borracha não epoxidada, mantendo-se a concentração de enxofre constante Tabela 3-4, - Serie B;
- a relação de borracha epoxidada e borracha não epoxidada, mantendo-se a concentração de enxofre constante e adicionando-se sílica como carga (VN_3) e agente de silanização Si69, - Série C;
- a relação de borracha epoxidada e borracha não epoxidada, mantendo-se a concentração de enxofre constante e adicionando-se Coupsil 7108 como carga, -Série D;
- a relação de borracha epoxidada e borracha não epoxidada, mantendo-se a concentração de enxofre constante e adicionando-se apenas sílica como carga (VN_3) sem agente de acoplamento, - Série E.

Todos os valores apresentados nas tabelas a seguir são descritos em phr (partes per hundred of rubber)

Tabela 3-3: Formulações para compostos 30/70 (borracha epoxidada/borracha não epoxidada) e variação da concentração de enxofre, Série A

	a	b	c	d
SBR-32	70	70	70	70
*EpSBR-32	30	30	30	30
ZnO	2,5	2,5	2,5	2,5
Estearina	1	1	1	1
CBS	2,5	2,5	2,5	2,5
Enxofre	1,7	2,5	3	3,5

* EpSBR-32 = designa borracha SBR-32 epoxidada com 30 mol% de grupamentos epóxidos

Tabela 3-4: Formulações variando-se a relação borracha não epoxidada/borracha epoxidada, mantidos constantes o teor de enxofre e de CBS, - Série B

	e	g	a	h	i	j	f
SBR-32	100	85	70	50	30	15	0
*EpSBR-32	0	15	30	50	70	85	100
ZnO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Estearina	1	1	1	1	1	1	1
**CBS	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
**Enxofre	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7

* EpSBR-32 = designa borracha SBR-32 epoxidada com 30 mol% de grupamentos epóxidos

** Foi utilizado o sistema semi eficiente de vulcanização

Os compostos com as formulações descritas na Tabela 3-3 e Tabela 3-4 foram obtidos misturando-se os componentes em um misturador Haake (Thermo Haake Polylabsystem-Rheocord + Rheomix), volume total da câmara 120 cm³ com preenchimento de 65%, utilizando-se rotores do tipo Branbury e condições descritas na Tabela 3-5

Tabela 3-5: Condições experimentais utilizadas para obtenção das misturas sem carga

Tempo (minutos)	Rotação dos rotores (rpm)	Temperatura (°C)	
0-2	5	50	Adição das borrachas
2-4*	0	50	Tempo destinado para a obtenção do equilíbrio térmico entre as borrachas
4-14**	85	50	mistura

*no 4º minuto adiciona-se o ZnO e a estearina

**no 10º minuto adiciona-se o S e CBS

Após o estudo das misturas de borrachas epoxidada e não epoxidada fez-se um estudo da influência da concentração da borracha epoxidada em misturas contendo sílica como carga. O teor de grupamentos epóxidos da borracha epoxidada é de 7%.

Tabela 3-6: Composição para estudo da influência da concentração de SBR epoxidada em misturas contendo sílica como carga (VN₃) e o agente de silanização, Si69 - -Série C

	EpSi69 1	EpSi69 2	EpSi69 3	EpSi69 4	EpSi69 5	EpSi69 6	EpSi69 7
SBR	100	85	70	50	30	15	0
EpSBR	0	15	30	50	70	85	100
VN₃	60	60	60	60	60	60	60
Si69	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
ZnO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Estearina	1	1	1	1	1	1	1
Antioxidante	1	1	1	1	1	1	1
CBS	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Enxofre	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7

As misturas apresentadas na

Tabela 3-6 foram silanizadas dentro da câmara do Haake (VN₃ (sílica)+ Si69 (agente de silanização)) conforme procedimento descrito na Tabela 3-10

Tabela 3-7: influência da concentração de EpSBR na mistura sem sílica

	EpSi69 8	EpSi69 11	EpSi69 14
SBR	0	100	70
EpSBR (7%)	100	0	30
ZnO	2,5	2,5	2,5
Ácido esteárico	1	1	1
Antioxidante	1	1	1
CBS	2,5	2,5	2,5
Enxofre	1,7	1,7	1,7

Tabela 3-8: influência da concentração de EpSBR na mistura utilizando-se sílica previamente silanizada, (Coupsil 7108) – Série D

	EpSi69 9	EpSi69 12	EpSi69 15
SBR	0	100	70
EpSBR (%)	100	0	30
Coupsil 7108*	60	60	60
ZnO	2,5	2,5	2,5
Ácido esteárico	1	1	1
Antioxidante	1	1	1
CBS	2,5	2,5	2,5
Enxofre	1,7	1,7	1,7

*Coupsil7108 (sílica VN₃ previamente silanizada com o agente Si69)

Tabela 3-9: influência da concentração de EpSBR na mistura utilizando-se sílica sem agente de acoplamento - Série E

	EpSi69 10	EpSi69 13	EpSi69 16
SBR	0	100	70
EpSBR	100	0	30
VN ₃	60	60	60
ZnO	2,5	2,5	2,5
Ácido esteárico	1	1	1
Antioxidante	1	1	1
CBS	2,5	2,5	2,5
Enxofre	1,7	1,7	1,7

As misturas feitas para estudo da influência do teor de borracha epoxidada nas propriedades finais dos vulcanizados e contendo sílica foram realizados em diferentes ciclos conforme apresentado na Tabela 3-10.

Tabela 3-10: condições utilizadas para a obtenção de misturas de SBR/EpSBR com sílica

Ciclo de mistura 1:				
Componente	SBR + EpSBR	½ VN ₃	½VN ₃ + Si69 + ZnO+ stearina	Final ciclo 1*
Tempo (min)	0'	1'30"	4'30"	10'
Adição dos componentes				
temperatura	60°C			
RPM	60			
Ciclo de mistura 2:				
Componente	Mistura obtida no ciclo 1		Final ciclo 2	
Tempo (min)	0'		5'	
Temperatura	120°C			
RPM	85			
Ciclo de mistura 3**:				
Componente	Mistura obtida no ciclo 2	CBS + Enxofre	Final da mistura	
Tempo (min)	0'	1'	8'	

***após os primeiros 15 minutos (final do ciclo2) a mistura deve ser retirada da câmara de mistura e deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente**

****este ciclo foi realizado em misturador aberto de rolo**

Para estudo da interfase formada nas misturas físicas foi utilizada a formulação descrita na Tabela 3-4, porém foram trabalhados com diferentes tipos de borracha.

As misturas físicas para estudo da interfase foram obtidas através das misturas de SBR/NR, EpSBR/ENR, EpSBR/SBR, EpSBR/NR, ENR/NR e SBR/ENR.

Obtidas as misturas das borrachas, foram imediatamente realizadas as curvas reométricas para determinação do tempo de vulcanização. Em um reômetro de disco oscilatório (Rheometer MDR2000E-Montech Monsanto) com frequência de 1,66Hz e amplitude de deformação de 0,5%. O tempo utilizado para vulcanização, foi o chamado t₉₀, que é o tempo necessário para ser atingido 90% do torque máximo na curva reométrica, que está relacionado ao teor vulcanização da amostra na temperatura de 160°C.

Após a determinação do t₉₀, as amostras foram deixadas em repouso por 24h e então vulcanizadas em uma prensa da firma J. Wickert & Söhne a uma pressão de 150 Bar e temperatura de 160°C. As amostras foram prensadas em moldes de 1 e/ou 2 mm de espessura,

8 cm de largura e 18 cm de comprimento. O tempo de vulcanização utilizado foi igual ao t_{90} acrescido de um minuto por mm de espessura do molde. Completado o tempo, as amostras são retiradas da prensa e imersas em água gelada, para a suspensão imediata da vulcanização e evitar-se oxidação da amostra que possa ocorrer devido ao contato do material, ainda em processo de vulcanização, com o ar.

3.6.2 Caracterização dos vulcanizados

A caracterização dos vulcanizados consiste na avaliação de suas propriedades térmicas, mecânicas e mecânicas-dinâmicas.

Para análise das propriedades térmicas, utilizaram-se as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA) seguindo a mesma sistemática de trabalho anteriormente descrita em 3.5. aplicada aos polímeros epoxidados.

3.6.3 Comportamento térmico dos vulcanizados contendo sílica como carga

A análise térmica de borrachas é uma ferramenta importante na identificação dos possíveis componentes presentes em uma mistura. Através da utilização da técnica de TGA é possível obter-se informações a respeito das quantidades dos diferentes componentes na amostra e isso é conseguido através da análise da perda de massa desses componentes como esquematizado na Figura 3-2.

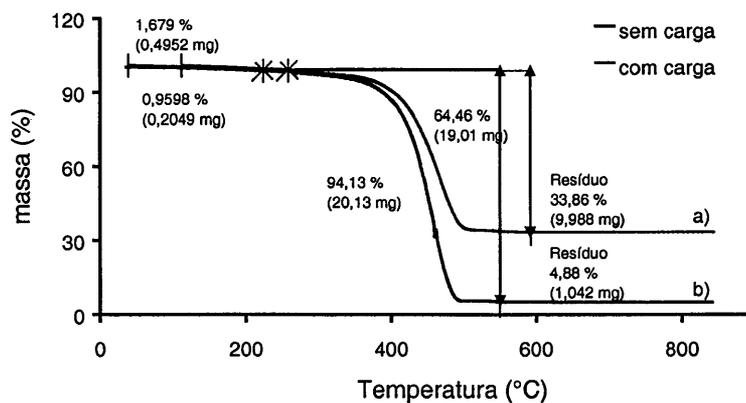


Figura 3-2: termograma da borracha epoxidada (EpSBR32) a) com e b) sem carga (VN3)

A análise da Figura 3-2 mostra que há uma quantidade maior de resíduo para a mistura da borracha com carga do que para a borracha pura. O resíduo é uma indicação da quantidade de carga efetivamente incorporada na amostra.

Analisando-se primeiramente a curva de perda de massa para a borracha não epoxidada (a) nota-se que até aproximadamente 250°C há uma pequena perda de massa, a qual está relacionada com a perda de componentes de baixo peso molecular como por exemplo antioxidantes, plastificantes, óleos etc, porém não é possível dizer exatamente o quanto de cada um desses componentes está presente nessa mistura. Uma segunda e marcante perda de massa é notada na região de temperatura entre 250 e 580°C. Essa perda de massa é relativa a

borracha presente na amostra e a ocorrência dessa perda de massa em apenas uma queda pode indicar também a presença de apenas um tipo de borracha ou ainda a presença de uma mistura bastante compatível de borrachas. Acima de 580°C têm-se então o resíduo da mistura.

Analisando-se a curva de perda de massa da mistura de borracha com carga b), nota-se também uma primeira pequena perda de massa na mesma região de temperatura que a anterior e a segunda perda de massa característica para a borracha presente na amostra. Porém o resíduo presente na amostra apresenta um valor muito maior do que para a curva da mistura sem carga. Considerando-se essas informações e supondo-se que a carga presente na amostra está presente no resíduo pode-se calcular aproximadamente a quantidade de carga presente em uma determinada mistura vulcanizada, conhecer-se a formulação utilizada na obtenção da mesma.

Os valores das perdas de massa das misturas apresentadas na Figura 3-2 estão sumarizados na Tabela 3-11 e a partir desses resultados apresentamos um cálculo do teor de carga presente nessas misturas.

Tabela 3-11: perdas de massa obtidas via TGA

Temperatura (°C)	Tipo de perda	Perda de massa (%)	
		Sem carga	Com carga
20-250	Compostos de baixo peso molecular	0,96	1,88
250-580	borracha	94,13	64,46
580-850	carga e resíduo	4,88	33,86

Para calcular-se a quantidade de carga na mistura parte-se do princípio de que foram utilizados 100 phr de borracha (massa essa que pode ser constituída por diferentes borrachas) e o cálculo é feito como segue:

perda de massa relativa ao polímero sem carga – resíduo do polímero sem carga = perda de massa real do polímero sem carga

$$94,13 - 4,88 = 89,25$$

perda de massa relativa ao polímero com carga – resíduo do polímero sem carga = perda de massa real do polímero com carga

$$64,46 - 4,88 = 59,58$$

Considerando-se que a perda de massa real do polímero com carga está relacionada com 100 phr de borracha presente nessa mistura pode-se calcular a quantidade de carga em phr presente na amostra utilizando-se regra de três:

$$\begin{array}{l} \text{perda de massa real do polímero com carga} \quad \text{—————} \quad 100 \text{ phr} \\ \text{resíduo do polímero sem carga} \quad \text{—————} \quad \boxed{X} \end{array}$$

calculando-se para a mistura com sílica apresentada na curva b) da Figura 3-2 é obtido o seguinte resultado,

59,58	—————	100 phr
33,86	—————	56,83 phr

o qual pode ser considerado em boa concordância com a quantidade de sílica inicialmente adicionada nessa mistura, que foi de 60 phr. A pequena diferença encontrada entre os valores de sílica adicionada e calculada está dentro do erro experimental.

3.6.4 Propriedades dinâmicas-mecânicas (módulo de torção)

As propriedades mecânicas-dinâmicas foram estudadas em geometria retangular de torção com o corpo de prova de espessura de 1 ou 2mm, largura 10mm e comprimento 30mm e uma varredura de temperatura (1°C/min), com frequência de 1Hz e amplitude de deformação de 1%.

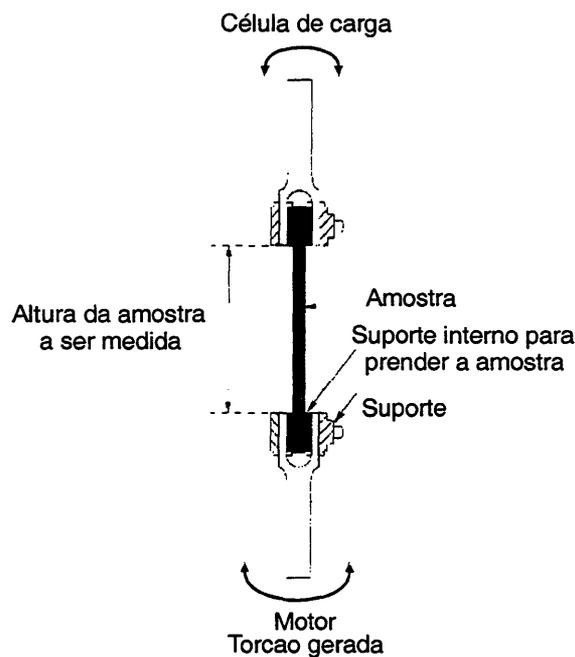


Figura 3-3: Esquema representativo da medida mecânica dinâmica para a geometria de torção.

3.6.5 Medidas de propriedades mecânicas (tensão X deformação)

Paralelamente, as amostras foram submetidas a ensaios de tensão X deformação em um corpo de prova em forma de “gravata” segundo a norma DIN53504, sendo deformado uniaxialmente a uma velocidade de 10mm/min até a sua ruptura. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaio universal Zwick 1445 munida de uma célula de carga de 10kN e leitor óptico dos pontos de medidas.

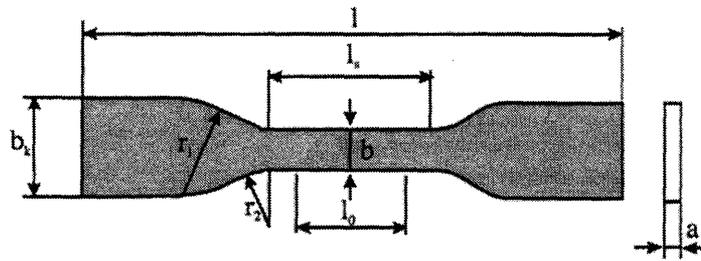


Figura 3-4: Corpo de prova utilizado para o ensaio de tração (tensão X deformação)

Onde l é o comprimento total mínimo (75mm), l_s é o comprimento da parte da amostra (25mm), l_0 é o comprimento inicial a ser medido (20mm), a é espessura que pode variar de 1,5 a 3,5mm, b_k é a largura da cabeça da amostra, b é largura da parte retilínea da amostra, r_1 é a medida média da parte interna (12,5) e r_2 da externa (8mm) da zona de transição da amostra.

3.6.6 Propriedades dinâmicas-mecânicas (módulo de cisalhamento)

O estudo das propriedades dinâmicas-mecânicas das amostras utilizando-se o módulo de cisalhamento e sendo feita uma variação da amplitude de deformação foram realizados utilizando-se uma máquina cervo hidráulica Elastomertestsystem 831.50 da firma MTS Systems Corp., na região de força de 2N até 5kN e uma variação de distância de ± 25 mm foram realizados. As medidas foram feitas com corpos de prova cilíndricos (diâmetro 20mm, espessura 1 ou 2 mm) a temperatura ambiente e frequência de 1Hz.

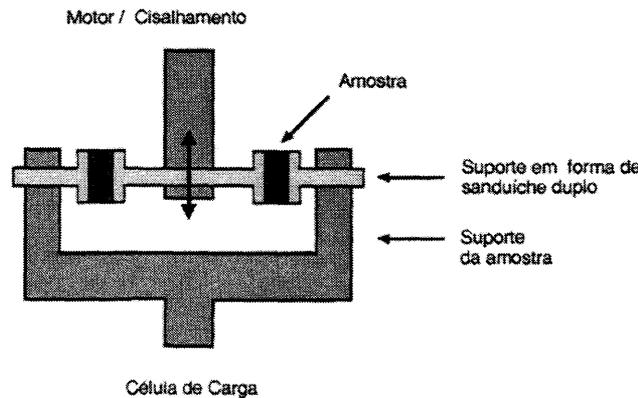


Figura 3-5: Representação esquemática da medida dinâmica mecânica utilizando força de cisalhamento

3.6.7 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Amostras para análise da morfologia via técnica de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas através de cortes ultrafinos (70nm) feitos em um micrótomo Cut FC4 (Reichert-Jung) como apresentado na Figura 3-6

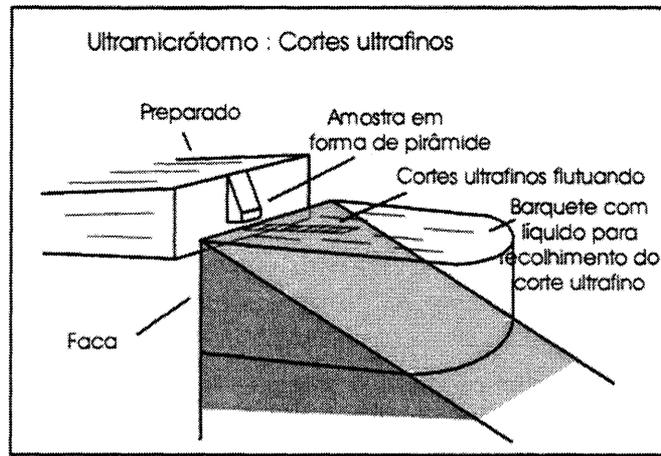


Figura 3-6: Representação esquemática do corte fino obtido no micrótomo

As micrografias foram obtidas usando um equipamento EM 902 (Zeiss). Sendo feito uso de filtros de energia os elétrons inelasticamente dispersos são removidos. As micrografias obtidas pelos elétrons elasticamente dispersos somente mostram um bom contraste baseados nas diferenças de densidade de carbono das fases analisadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Sulfonação

4.1.1 Grau de Sulfonação

O grau de sulfonação como mencionado anteriormente, foi determinado, com uma precisão superior a 1%, via análise elementar a partir da quantidade de enxofre incorporada na amostra.

A Figura 4-1 mostra que para baixos graus de sulfonação tem-se uma relação linear entre o grau de sulfonação teoricamente calculado pela quantidade de ClSO_3H adicionado e o grau de sulfonação determinado. Foi observado que ocorre apenas a adição de aproximadamente 50% da quantidade molar de ClSO_3H adicionada. Acredita-se que esse fenômeno ocorre devido à utilização do complexo formado entre ClSO_3H e THF, o qual menos reativo do que o ClSO_3H puro.

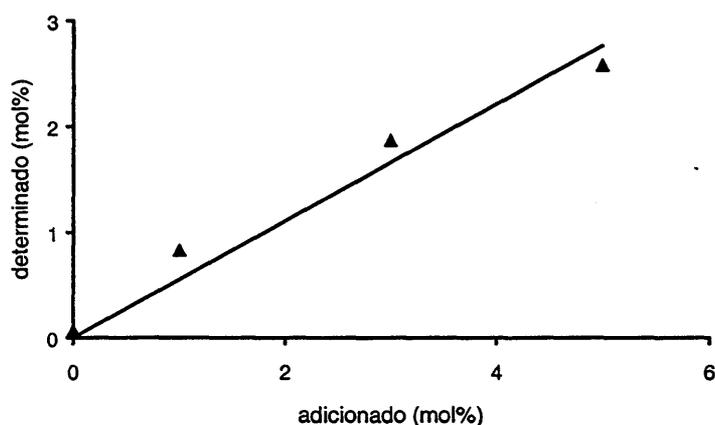


Figura 4-1: Gráfico relacionando a quantidade molar de enxofre determinada (via análise elementar) e a quantidade molar de ClSO_3H adicionada

4.1.2 Infravermelho

Através da análise do espectro de infravermelho apresentado na Figura 4-2 foi possível a verificação do aparecimento dos picos característicos para os grupamentos $-\text{SO}_3\text{H}$ e $-\text{SO}_3\text{Na}$ na região de 3600 cm^{-1} . Para graus de sulfonação superiores a 20% é visto, apenas, o aparecimento de uma larga banda nesta região.

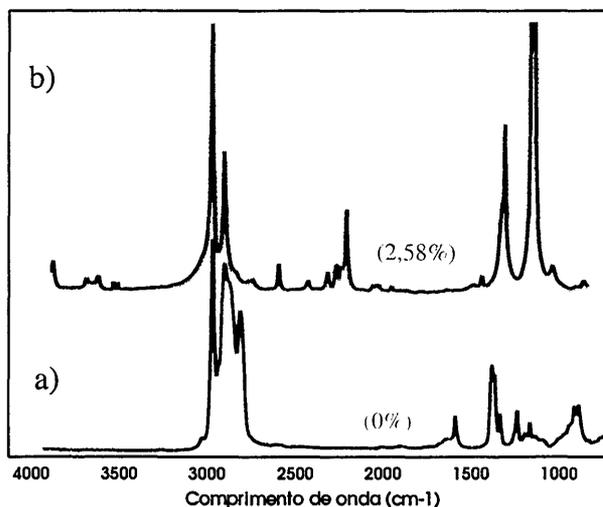


Figura 4-2: Espectros de infravermelho do polibutadieno, (CB24) a) antes e b) após a reação de sulfonação (os valores em parênteses são correspondentes ao percentual de sulfonação)

4.1.3 TGA

O comportamento de degradação térmica tanto do polibutadieno não sulfonado bem como após a sulfonação foi acompanhado através da análise termogravimétrica.

As análises termogravimétricas das amostras de polibutadieno contendo diferentes graus de sulfonação apresentaram variação nos termogramas conforme apresentado na Figura 4-3.

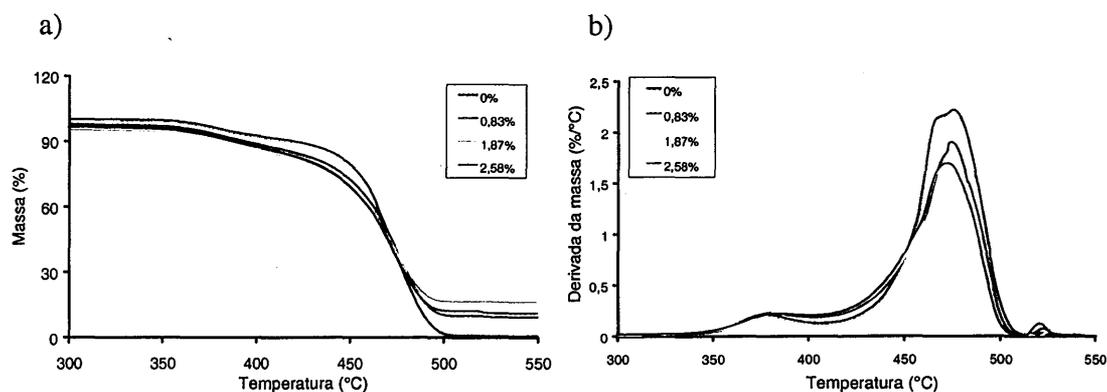


Figura 4-3: Termogramas das amostras de polibutadieno (CB24) com diferentes graus de sulfonação (0 a 2,58%)

Na análise da Figura 4-3 pode ser visto que há um aumento de massa residual a medida que há um aumento do teor de sulfonação. Isso está associado à incorporação de grupamento sulfônico na cadeia polimérica o que influencia também na temperatura de degradação do polímero.

A Figura 4-3 a) mostra o termograma de perda de massa para o polibutadieno (CB24) com diferentes graus de sulfonação. A primeira perda de massa detectada no termograma em torno

de 370°C está diretamente relacionada com a degradação de compostos do tipo plastificantes, antioxidantes, entre outros, utilizados na formulação das misturas. Uma segunda e marcante perda de massa ocorre próximo de 450°C. Essa perda ocorre devido à degradação do polímero propriamente dito. É interessante notar que a incorporação de grupamentos sulfônicos, praticamente não altera a temperatura de degradação do polímero mas sim o teor de resíduo. Foi verificado que com a incorporação de apenas 1% de grupamentos sulfônicos o resíduo aumenta em cerca de 7%.

4.1.4 DSC

A técnica de calorimetria diferencial de varredura foi utilizada para análise do comportamento térmico do polibutadieno antes e após a sulfonação. Curvas características de polibutadienos sulfonados são apresentadas na Figura 4-4.

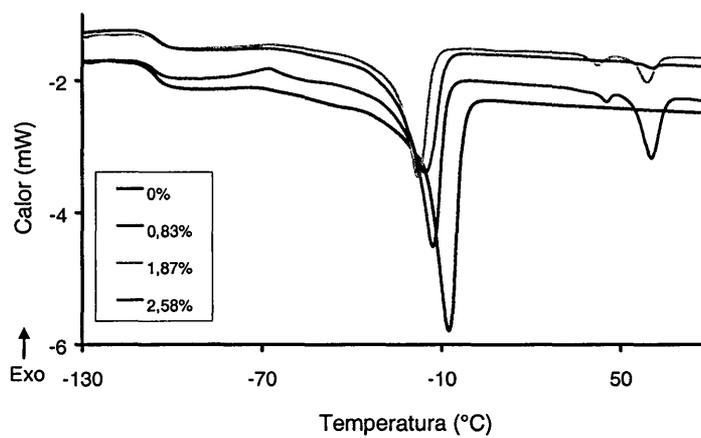


Figura 4-4: Termogramas de DSC para polibutadieno (CB24) para diferentes graus de sulfonação (0 a 2,58%)

Observa-se que há uma determinada influência do teor de sulfonação sobre a temperatura de transição vítrea. Considerando os valores de sulfonação estudados (máximo ~ 2,5%) a variação nos valores da Tg é pequena, porém foi possível notar o aparecimento de um novo pico de fusão próximo a 50°C e observa-se ainda a diminuição do valor do pico de fusão com o aumento do grau de sulfonação o que é atribuído à introdução dos grupamentos sulfônicos na cadeia polimérica.

4.2 Maleinização

Como mencionado na seção 3.3, na maleinização, foi trabalhado com a seguinte relação reacional: 0,37 mol/L de ligações duplas (10g de BR), 0,075móis de anidrido malêico (MAH) e 1 mmol de AIBN. Nestas condições reacionais, mesmo utilizando-se quantidades tão pequenas de agente iniciador e anidrido malêico, é obtida um grande teor de gel e, por este motivo, apenas a parte solúvel do material foi titulada, ou seja, o grau de modificação foi determinado a partir da fração solúvel. O teor de maleinização em função do tempo reacional é apresentado na Tabela 4-1.

Tabela 4-1: Grau de maleinização do polímero em função do tempo reacional; condições reacionais: 0,37 mol/L de ligações duplas 0,075móis MAH e 1 mmol de AIBN

Tempo reacional (minutos)	Teor de gel (%)	Teor de modificação (fase solúvel) (%)
15	69,12	0,23
30	77,55	0,32
60	83,08	0,68
120	82,02	0,92
240	87,92	1,1

Com o decorrer da reação há um incremento do teor de anidrido malêico incorporado à cadeia polimérica, devido ao maior tempo reacional e com isso maior probabilidade de contato dos radicais conforme esquematicamente demonstrado na Figura 2-2. Infelizmente, com o aumento do tempo reacional aumenta também o teor de gel presente na amostra, já que há uma maior probabilidade dos radicais reagirem entre si formando ligação cruzada entre cadeias.

4.2.1 Infravermelho

A análise de infravermelho (Figura 4-5) foi utilizada como um método de análise qualitativa da reação do anidrido malêico com o polímero. A medida que o anidrido malêico é incorporado na cadeia polimérica há o aparecimento de uma nova banda na região de 1750 cm^{-1} [51] característica de carbonilas de anidridos cíclicos de cinco membros.

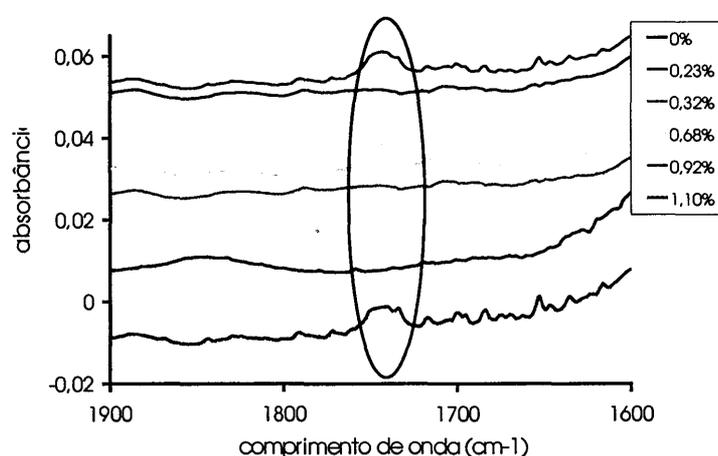


Figura 4-5: Espectros de infravermelho para a borracha não modificado e com diferentes graus de maleinização.

Segundo apresentado na literatura [4 ,5, 7, 180] para a análise de infravermelho a presença de grupamentos carboxílicos derivados da adição de anidrido maleico se caracteriza pela existência de um dublete, com uma forte absorção na região de 1780 cm^{-1} atribuído ao estiramento simétrico dos grupamentos C=O e uma fraca absorção na região de 1850 cm^{-1} devido ao estiramento assimétrico das carbonilas.

Analisando-se a Figura 4-5 nota-se um pequeno deslocamento da banda de absorção característica para o estiramento simétrico do grupamento C=O, aparecendo na região de 1750 cm^{-1} . A banda característica para o estiramento assimétrico das carbonilas não foi observada, provavelmente devido a baixa concentração de anidrido incorporado no polímero.

4.2.2 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas do polímero modificado foram estudadas através das técnicas de DSC e TGA. A Figura 4-6 mostra um exemplo de termograma obtido na análise de DSC e a Figura 4-7 apresenta os termogramas das amostras com diferentes teores de maleinização.

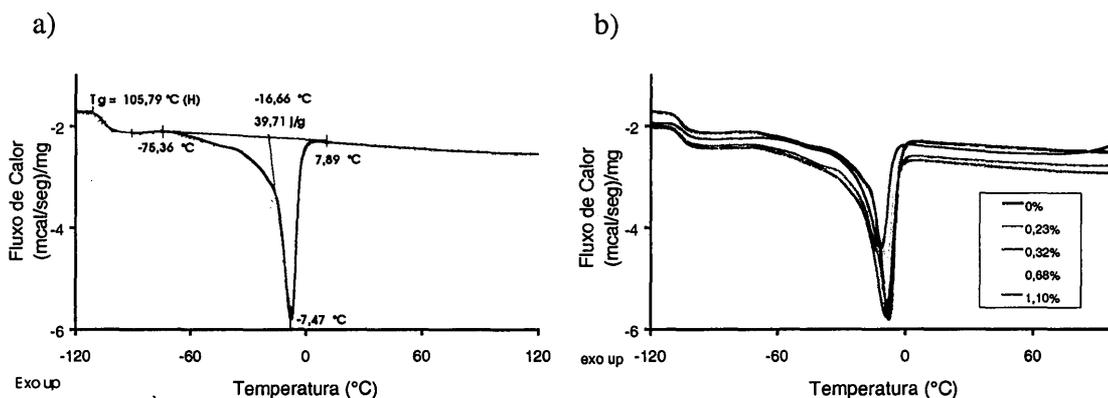


Figura 4-6: : a) Termograma de DSC do polibutadienos CB-24 não epoxidado indicando a Tg e Tm e b) sobreposição dos termogramas dos polibutadienos com diferentes graus de maleinização

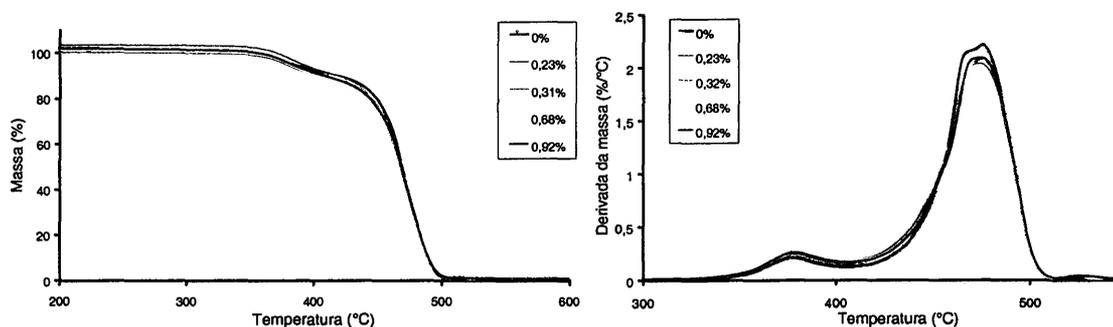


Figura 4-7: Termogramas obtidos para as amostras de polibutadieno modificadas com anidrido malêico a) perda de massa b)derivada da perda de massa

Como pôde ser visto através das Figura 4-6 e Figura 4-7 a influência da incorporação de anidrido maléico na cadeia polimérica sobre as propriedades térmicas do polímero foi mínima. Deve ser ressaltado, porém, que os teores de incorporação máximos de anidrido maléico no polímero ficam em torno de 1%. Esse valor é um valor muito baixo para se fazer perceber através dessas técnicas (DSC e TGA).

A Tabela 4-2 sumariza os dados obtidos da análise de DSC e TGA.

Tabela 4-2: propriedades térmicas do polibutadieno (CB24) maleinizado

Modificação (%)	1ª perda de massa (% massa)	2ª perda de massa (% massa)	Resíduo (% massa)	1º pico de perda de massa (°C)	2º pico de perda de massa (°C)
0	7,215	92,81	0,2204	376,84	475,05
0,23	9,13	93,46	0,7244	378,26	475,10
0,32	9,097	91,02	0,1126	376,94	474,15
0,68	9,294	91,60	0,4709	379,86	474,90
0,92	9,134	92,57	0,2481	377,75	474,52
1,1	10,05	91,36	0,2381	378,15	474,33

4.3 Epoxidação

Considerando os resultados obtidos nas modificações através da sulfonação e maleinização e comparando-os com resultados preliminares de epoxidação, optou-se por um estudo mais aprofundando da reação de epoxidação e da influência da epoxidação sobre as propriedades das borrachas epoxidadas.

4.3.1 Investigação de reações secundárias

O aparecimento de reações secundárias, as quais podem resultar a partir da reação do grupamento epóxi com o ácido regenerado durante a reação, foi monitorado via espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

Como apresentado na Figura 4-8 não foram identificadas bandas relativas a reações secundárias, as quais apareceriam na região em torno de 3500 cm^{-1} (grupos OH e outros). Por este motivo é apresentado na Figura 4-9 a região de interesse do espectro, onde aparecem as bandas características dos grupamentos epóxidos ($600\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$).

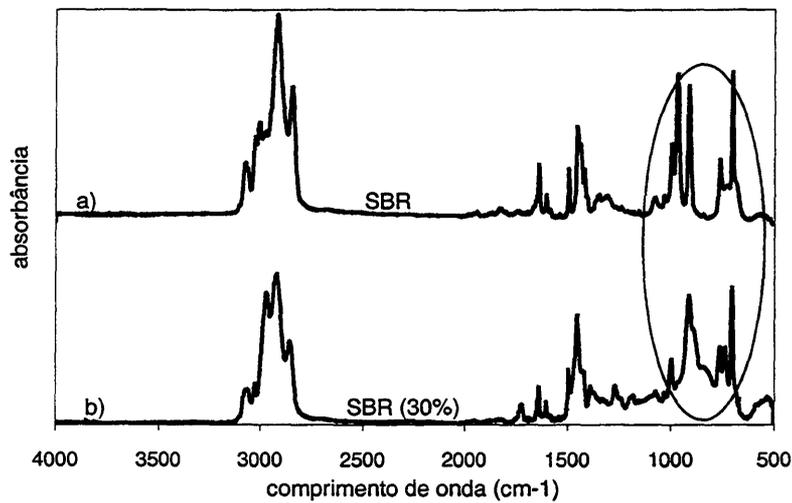


Figura 4-8: Comparação dos espectro de FT-IR para a SBR-32 não epoxidada (a) e SBR-32epoxidada(b).

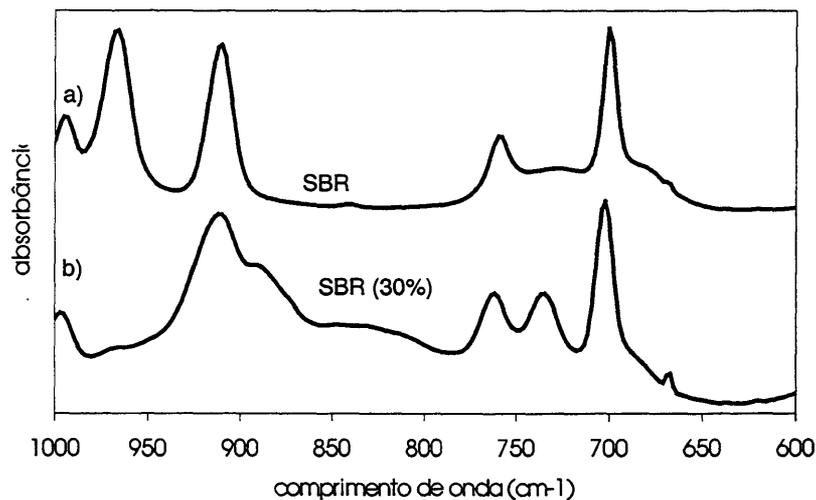


Figura 4-9: Espectro de FT-IR da região de análise característica dos grupamentos epóxi para SBR-32 não epoxidada (a) e SBR-32 epoxidada (b).

A análise do espectro (a) apresentado na Figura 4-9 mostra a banda relativa ao estiramento fora do plano para o estireno a 700 cm^{-1} e as bandas características dos grupamentos 1,4-cis-butadieno (760 cm^{-1}) e 1,4-trans-butadieno (960 cm^{-1}) e ainda para 1,2-vinil (911 cm^{-1}). No espectro (b) nota-se que há o aparecimento de uma nova banda na região de 740 cm^{-1} do espectro. Essa banda está relacionada à vibração do grupamento cis-epóxi e na região de 760 cm^{-1} deve estar presente a banda relativa ao grupamento trans-epóxi, que aparece também como um ombro no pico da região de 890 cm^{-1} . Deve ser levado em conta o fato de que existe uma sobreposição da banda do grupamento trans-epóxi com a banda do grupamento 1,4-cis-butadieno ($\sim 740\text{--}760\text{ cm}^{-1}$) tornando difícil a quantificação dos grupamento epóxidos através da espectroscopia de infra vermelho. Porém, foi observado que a banda relativa ao grupamento 1,4-trans-butadieno (960 cm^{-1}) praticamente desaparece, no espectro da SBR 30% epoxidada (Figura 4-9a), indicando que essas ligações reagiram, sendo possível então a

utilização do FT-IR como uma técnica qualitativa para determinação dos grupamentos epóxidos.

4.3.2 Determinação quantitativa do grau de epoxidação

O progresso da reação foi monitorado através da determinação do grau de epoxidação via espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons (¹H-NMR).

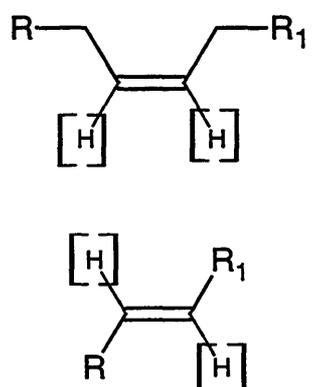
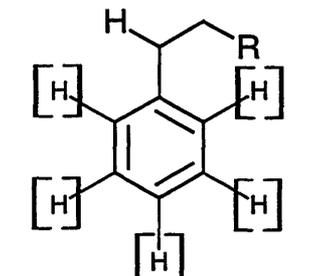
Para a determinação do grau de epoxidação foram consideradas as áreas normalizadas dos sinais dos hidrogênios dos grupamentos descritos na Tabela 4-3 e o valor do grau de epoxidação foi calculado através da equação 4-1

$$X\% = \left(\frac{A_{\text{epox}} - A_{\text{H}_{\text{est}}}}{(A_{\text{epox}} - A_{\text{H}_{\text{est}}}) + A_{1,4} + A_{1,2}} \right) \times 100 \quad \text{eq. 4-1}$$

Onde A_{epox} é a área normalizada relativa ao sinal dos hidrogênios dos grupamentos trans- e cis-epóxi; $A_{\text{H}_{\text{est}}}$ é a área normalizada relativa ao hidrogênio metilênico do grupamento estireno; $A_{1,4}$ é a área normalizada dos hidrogênios dos grupamentos 1,4-cis e trans-butadiênicos e $A_{1,2}$ é a área normalizada dos hidrogênios terminais do grupamento 1,2-vinila.

Tabela 4-3: Sinais característicos dos hidrogênios da borracha epoxidada e não epoxidada (hidrogênios entre colchetes)

δ (ppm)	Grupamento	Estrutura
2,48	1 hidrogênio metilênico do estireno	
2,45	2 hidrogênios do epóxi trans	
2,70	2 hidrogênios do epóxi cis	
4,90	2 hidrogênios terminais 1,2-vinílicos	

<p>5,20</p>	<p>2 hidrogênios 1,4-cis-butadiênico e 2 hidrogênios 1,4-trans-butadiênico</p>	
<p>7,00</p>	<p>5 hidrogênios do anel aromático do estireno</p>	

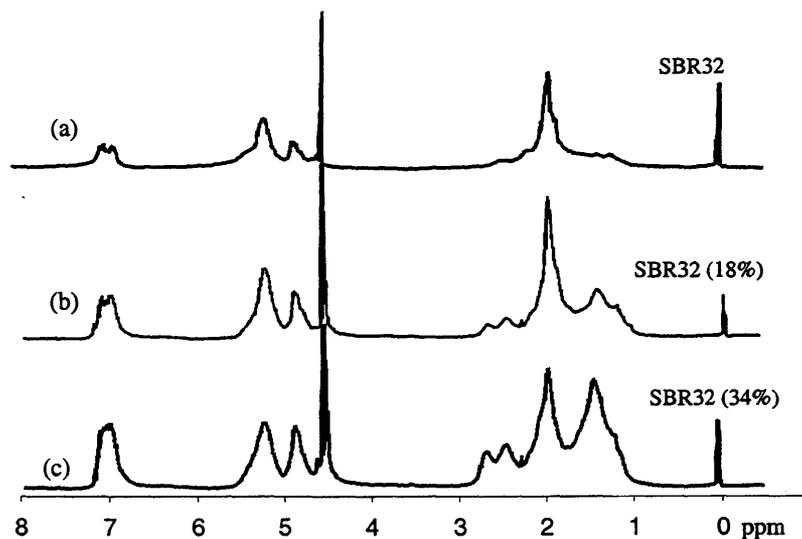


Figura 4-10: Espectro de $^1\text{H-NMR}$ comparativo para SBR-32 não epoxidada (a), e para graus de epoxidação de 18% (b) e 34% (c).

Na Figura 4-10, onde são apresentados os espectros da SBR-32 antes e após a epoxidação pode ser visto que há um aumento da área dos sinais relativos aos hidrogênios dos grupamentos trans-epóxi ($\delta = 2,45$ ppm) e cis-epóxi ($\delta = 2,70$ ppm) a medida que há uma diminuição na área do sinal dos grupamentos 1,4-cis-e trans-butadieno ($\delta = 5,40$ ppm). Além disso a área do sinal associado aos dois hidrogênios terminais da unidade 1,2-vinila ($\delta = 4,9$ ppm) permanece praticamente constante, apenas para graus muito altos de epoxidação foi possível perceber uma diminuição desse sinal. Este comportamento foi observado para todas as borrachas estudadas.

Foram feitos ainda estudos qualitativos via $^1\text{H-NMR}$, utilizando-se um equipamento de RMN 500 MHz e através dos espectros obtidos nesse equipamento pôde-se ver os picos relativos às ligações duplas 1,4-cis ($\delta = 4,37$ ppm) e 1,4-trans ($\delta = 4,42$ ppm) como dois sinais distintos, tanto para BR's como para SBR's (anexo para RMN). Nesses espectros pôde-se notar que a medida que a epoxidação vai ocorrendo as unidades 1,4-cis vão sendo mais rapidamente consumidas que as unidades 1,4-trans e o sinal relativo ao grupamento epóxido cis ($\delta = 2,90$ ppm) aparece maior que o sinal do grupamento epóxido trans ($\delta = 2,67$ ppm)

Tomando-se por base os resultados de $^1\text{H-NMR}$, pode-se dizer que as unidades 1,4-cis e trans-butadiênicas são consumidas com uma velocidade maior do que as unidades 1,2-vinila logo, apresentam uma reatividade maior.

4.3.3 Comportamento reacional da epoxidação

A reação de epoxidação foi feita seguindo as condições previamente descritas em [68] onde foram variadas as temperaturas de reação e o rendimento reacional foi acompanhado através da caracterização do grau de epoxidação das alíquotas retiradas a diferentes tempos.

O comportamento das diferentes borrachas em estudo, no decorrer da reação de epoxidação, pode ser visto na Figura 4-11 onde é mostrada variação do teor de epoxidação em relação ao tempo de reação para borrachas com três teores diferentes de unidades vinílicas.

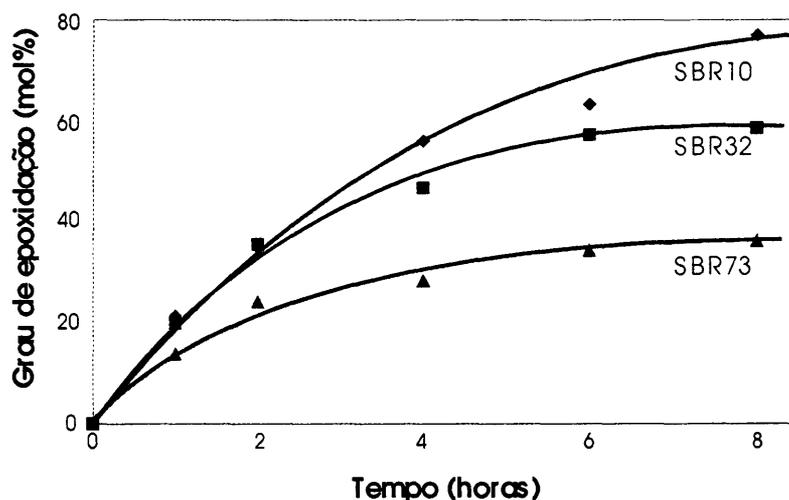


Figura 4-11: Comportamento reacional de borrachas SBR com diferentes teores de unidades 1,2-vinílicas

Como pode ser visto na Figura 4-11 o teor de epoxidação aumenta a medida que o teor de unidades vinílicas diminui. Isto indica que as unidades vinílicas são menos reativas que as unidades 1,4-cis e -trans butadiênicas.

Na Figura 4-11 nota-se ainda que no início da reação há um aumento da conversão de ligações duplas em grupamentos epóxidos e com o decorrer da reação há uma diminuição na velocidade de conversão dessas ligações tendendo a um valor limite. Isto está associado ao fato de que com o decorrer da reação há um decréscimo da concentração de ligações duplas,

bem como um decréscimo da concentração de peróxido de hidrogênio no meio reacional, além do que existem três diferentes tipo de unidades butadiênicas (1,4-cis, 1,4-trans e 1,2-butadieno). Deve-se lembrar ainda que com o decorrer da reação são introduzidos grupamentos epóxi na cadeia que causam um efeito indutivo diminuindo a velocidade de conversão das ligações duplas.

Essas diferentes unidades butadiênicas apresentam diferentes velocidades de reação e a medida que a reação de epoxidação ocorre mais unidades 1,4-butadiênicas vão sendo consumidas e o sistema passa a ter mais unidades 1,2-butadênicas que reagem mais lentamente levando a tendência de atingir-se um valor limite do grau de epoxidação.

A velocidade de reação dessas unidades pode ser descrita através das equações 4-2, 4-3 e 4-4

$$v_{cis} = k_{cis} [C = C]_{cis} [H_2O_2] \quad \text{eq. 4-3}$$

$$v_{trans} = k_{trans} [C = C]_{trans} [H_2O_2] \quad \text{eq. 4-5}$$

$$v_{1,2} = k_{1,2} [C = C]_{1,2} [H_2O_2] \quad \text{eq. 4-7}$$

Tomando-se como base as considerações anteriormente feitas, pode-se propor que a velocidade geral de reação é de primeira ordem em relação ao peróxido de hidrogênio. E, se a concentração dos demais reagentes for mantida constante haverá um aumento da velocidade de epoxidação a medida que a concentração do peróxido de hidrogênio for aumentada.

Resultados da literatura [9] relatam que as unidades 1,4-cis e 1,4-trans são mais reativas do que as unidades 1,2-butadiênica. Esse comportamento é corroborado através dos resultados obtidos a partir da espectroscopia de de ¹H-NMR (Figura 4-10).

Em nossos estudos qualitativos encontramos que as unidades 1,4-cis butadiênicas reagem mais rapidamente que as unidades 1,4-trans, as quais são muito mais reativas que as unidades 1,2 vinilas. Esses resultados estão em pleno acordo com a reatividade atribuída às diferentes duplas ligações descritas na literatura [181], onde a ordem apresentada é a seguinte:

Cis-1,4-poliisopreno > trans-1,4-polisopreno > 1,2 e 3,4 poliisopreno > cis-1,4 polibutadieno > trans-1,4 polibutadieno > 1,2-polibutadieno > copolímeros de estireno-butadieno > policloropreno.

Em trabalhos feitos com 1,4-polibutadieno e 1,2 polibutadieno [9] foram encontradas diferentes reatividades das ligações 1,4-cis e 1,4-trans-butadiênicas, mostrando que a reatividade dessas ligações está diretamente relacionada à microestrutura do polímero. Para 1,4-PB foi encontrada a seguinte ordem de reatividade: cis-1,4 > trans-1,4 >> 1,2 e para o 1,2-PB: 1,4-trans > 1,4 cis >> 1,2. Ainda na literatura [182], é apresentado um estudo feito com polibutadieno parcialmente hidrogenado, onde a seguinte reatividade de ligações duplas é apresentada: 1,4-trans > 1,4 cis >> 1,2.

Como as borrachas utilizadas em nosso estudo apresentam alto teor de unidades 1,4-cis e trans butadiênicas (Tabela 3-1), pode-se associar a reatividade das ligações 1,4-cis, 1,4-trans e

1,2 vinila das borrachas em estudo, aos resultados apresentados na literatura [9] para o polibutadieno 1,4.

4.3.4 Tratamento Cinético

Sabendo-se que a reação de epoxidação ocorre em duas etapas e se for assumido que a primeira etapa, a formação do perácido é a etapa mais lenta e determinante da reação, a conversão de ligações duplas em grupamentos epóxi pode ser considerada como uma reação de segunda ordem dependente da concentração do perácido, a qual é dependente das concentrações do ácido e do peróxido de hidrogênio, porém a concentração do ácido pode ser considerada constante, pois o mesmo é regenerado durante a reação.

A reação de epoxidação ocorre em um sistema heterogêneo e por isso um tratamento cinético exato ainda é algo que está sendo desenvolvido. Mas, um tratamento simplificado, considerando estudos prévios da literatura [63] pode ser feito. Onde, assume-se que a epoxidação das borrachas SBR seguem uma reação de primeira ordem em relação às duplas ligações, e a taxa de conversão dessas duplas ligações pode ser expressa simplificada conforme descrito na equação 4-5.

$$-\frac{d[C=C]}{dt} = k_{app} [C=C] \quad \text{eq. 4-9}$$

onde k_{app} é a constante aparente da velocidade de reação e é uma função da concentração do peróxido de hidrogênio e do ácido. Mas como o ácido é regenerado durante a reação a sua concentração permanece constante.

Tomando-se a $[C=C]$ em função do tempo reacional, a equação 4-5 pode ser descrita como segue:

$$\ln \frac{[C=C]_0}{[C=C]_t} = k_{app} t \quad \text{eq. 4-11}$$

onde $[C=C]_0$ e $[C=C]_t$ são as concentrações das duplas ligações no tempo inicial e a um determinado tempo, t , de reação.

Expressando-se a equação 4-6 em função do grau de epoxidação, X , e assumindo-se que um mol de ligações são transformados em um mol de grupamentos epóxi, obtém-se a equação 4-7

$$\ln \frac{1}{1-X} = k_{app} t \quad \text{eq. 4-13}$$

Plotando-se os resultados da Figura 4-11 de acordo com a equação 4-7 obtém-se os resultados na Figura 4-12.

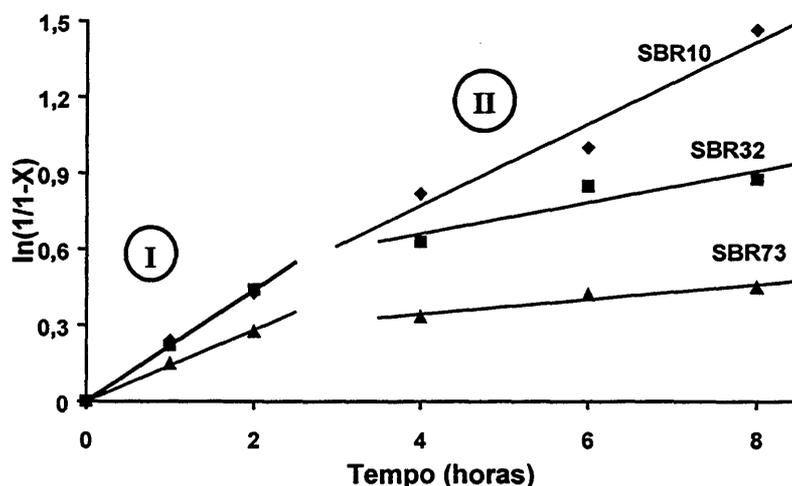


Figura 4-12: Comportamento da epoxidação das borrachas SBR em função da equação 4-7

Analisando-se a Figura 4-12 pode-se notar que existe um comportamento linear entre $\ln[1/(1-X)]$ e tempo, para tempos menores do que duas horas de reação, que apresenta uma determinada inclinação da curva associada a uma primeira constante aparente de velocidade (I). Para tempos de reação superiores a duas horas, um outro comportamento é observado, apresentando uma inclinação da curva menor do que a primeira e que está associada a uma segunda constante aparente de velocidade (II).

Este comportamento pode ser explicado, considerando-se o fator microestrutura, a isomeria das unidades butadiênicas (1,4-cis e 1,4-trans e 1,2 vinil), bem como a variação da concentração do peróxido de hidrogênio.

Deve-se considerar que a medida que a reação progride há um consumo das unidades 1,4-cis e trans, havendo uma diminuição na concentração destas ligações duplas, bem como da concentração do peróxido de hidrogênio. O sistema, passa então, a ter uma maior concentração de unidades 1,2-vinilas, as quais são menos reativas, resultando em constantes aparentes de velocidade de reação menores, que estão mostradas na Tabela 4-4.

Tabela 4-4: Primeira e segunda constantes aparentes de velocidade de reação para a epoxidação de SBR com diferentes microestruturas (teor de 1,2-vinila) sendo utilizado o peróxido de hidrogênio a 30%

Borrachas	[H ₂ O ₂] (m/V%)	K _{app} (s ⁻¹) (I)	K _{app} (s ⁻¹) (II)
SBR-10	30	6,08x10 ⁻⁵	4,44x10 ⁻⁵
SBR-32	30	6,11x10 ⁻⁵	1,73x10 ⁻⁵
SBR-73	30	3,90x10 ⁻⁵	0,81x10 ⁻⁵

A partir dos resultados apresentados na Figura 4-12 e na Tabela 4-4 é visto que o desvio da linearidade é muito mais pronunciado para borrachas que apresentam maior teor de unidades

vinílicas (SBR-73) o que vem a corroborar a suposição de que durante a reação de epoxidação no início apenas as unidades 1,4-cis e trans estão reagindo e com o decorrer da reação o sistema passa a ter maior concentração de unidades 1,2-vinilas, e a velocidade de reação cai devido a menor reatividade dessas unidades. Esses resultados são ainda suportados pelos espectros de $^1\text{H-NMR}$ (Figura 4-10) conforme anteriormente discutido.

Concluindo-se pode-se afirmar que a velocidade de reação depende fortemente da microestrutura do polímero e das condições de epoxidação. Estudos prévios [183, 184] para borrachas de polibutadieno (BR) mostraram que quando a relação molar entre o peróxido de hidrogênio e o ácido varia, a velocidade de reação também varia.

4.3.5 Determinação da Energia de Ativação

Estudos cinéticos para SBR-32 foram realizados seguindo as condições descritas na Tabela 3-2 e, como esperado, em temperaturas mais altas, a velocidade de conversão, das ligações duplas em grupamentos epóxi foi maior (Figura 4-13).

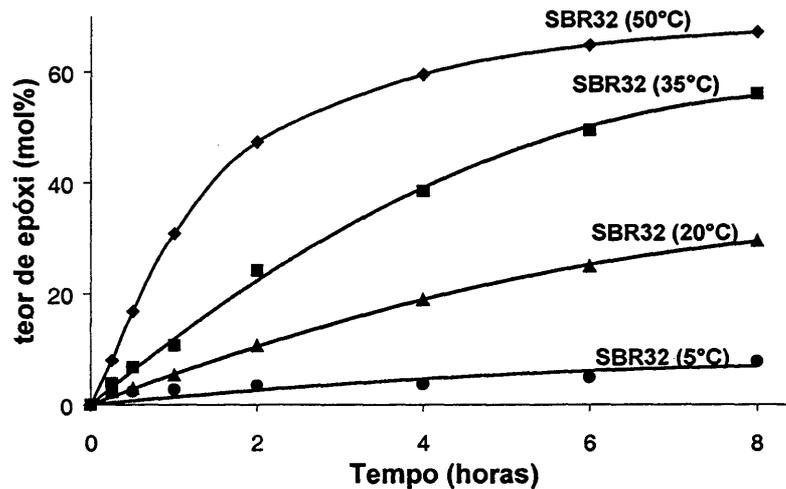


Figura 4-13: : Conversão das duplas ligações (teor de epoxidação) em função do tempo a diferentes temperaturas.

O tratamento matemático dos dados da Figura 4-13 segundo a equação 4-7 resulta na Figura 4-14

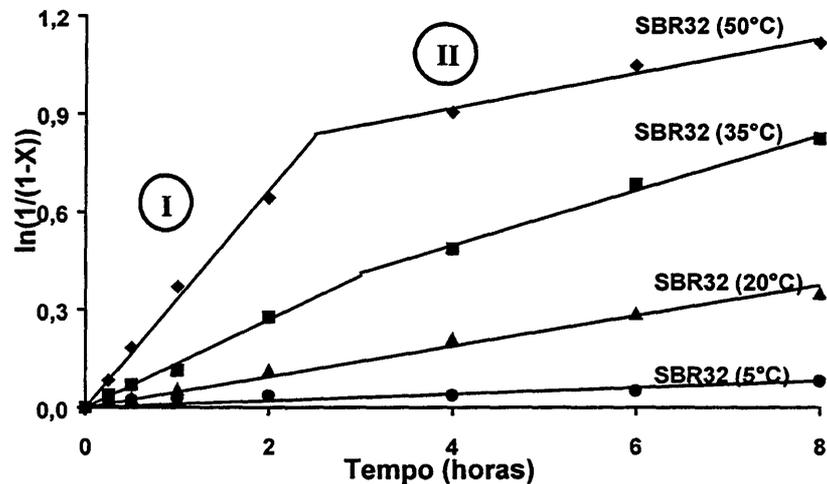


Figura 4-14: Comportamento da epoxidação de SBR-32 a diferentes temperaturas em função da equação 4-7

Analisando-se os dados da Figura 4-14 pode-se ver que para as reações a temperaturas mais altas (35°C e 50°C) duas constantes aparentes (k_{app}) foram determinadas, a primeira para tempos reacionais de até 3 horas (I) e a segunda para tempos superiores a 3 horas (II), ao passo que para as temperaturas mais baixas (20°C e 5°C) apenas uma constante pode ser calculada. As constantes aparentes de velocidade de reação estão listadas na Tabela 4-5.

Tabela 4-5: Primeira e segunda constantes aparentes de velocidade de reação para a epoxidação de SBR-32 a diferentes temperatura

Borracha	Temperatura (°C)	k_{app} (s^{-1})	
		(I)	(II)
SBR-32	50	$9,23 \times 10^{-5}$	$1,47 \times 10^{-5}$
SBR-32	35	$3,68 \times 10^{-5}$	$2,34 \times 10^{-5}$
SBR-32	20	$1,30 \times 10^{-5}$	-
SBR-32	5	$0,28 \times 10^{-5}$	-

Os resultados da Figura 4-13, Figura 4-14 e Tabela 4-5 vêm novamente confirmar o fato de que as unidades butadiênicas 1,4-cis e trans são mais reativas que as unidades 1,2-vinílicas.

Utilizando-se a equação de Arrhenius (equação 4-8), a partir das k_{app} obtidas foi possível calcular a energia de ativação (E_a) da reação de epoxidação da SBR-32, Figura 4-15.

$$\ln k_{app} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{eq. 4-15}$$

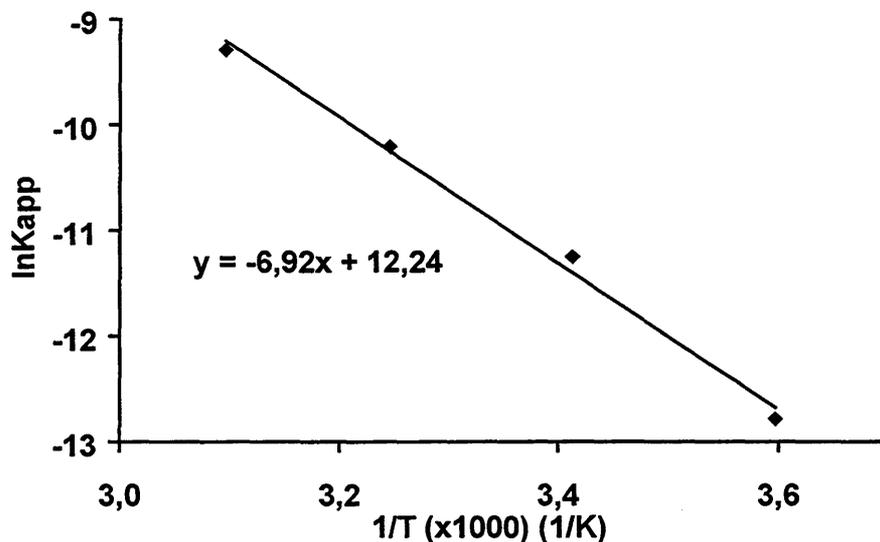


Figura 4-15: Energia de ativação da reação de epoxidação para SBR-32

A energia de ativação (E_a) determinada para o sistema em estudo (SBR32) foi de 57,6 kJ/mol em relação as ligações duplas o que está em boa concordância com outros estudos da literatura envolvendo a epoxidação de copolímeros em bloco SBS parcialmente hidrogenados usando ácido peracético em ciclohexano [16] onde o valor da E_a encontrado foi de 37kJ/mol de ligações duplas.

4.3.6 Influência do grau de epoxidação sobre a temperatura de transição vítrea (T_g)

Quando um polímero sofre uma modificação, como por exemplo, epoxidação, há um aumento na interação entre as cadeias poliméricas, causado pelo aumento da polaridade das mesmas. Como consequência deve ter-se uma modificação na mobilidade das cadeias o que se refletirá na temperatura de transição vítrea do material. A Figura 4-16 apresenta a variação da T_g com o grau de epoxidação para as borrachas SBR's estudadas.

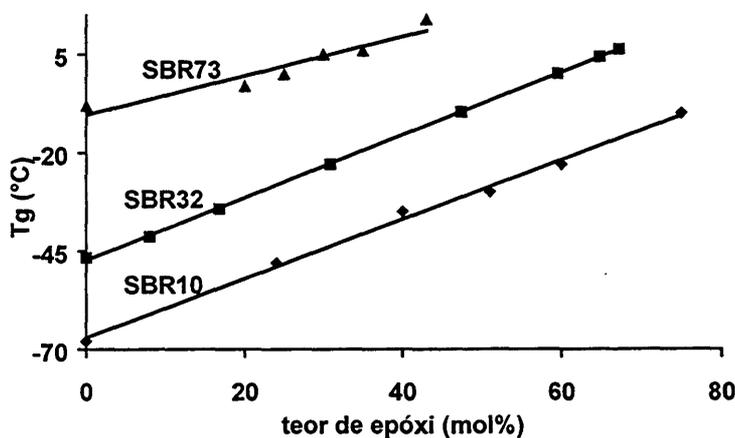


Figura 4-16: Influência do grau de epoxidação sobre a T_g para SBR com teores variáveis de unidades 1,2-vinila

Analisando-se a Figura 4-16 é observado que com o aumento do teor de grupamentos epóxi na cadeia polimérica há um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g). Foi encontrada uma relação linear crescente entre o teor de grupamentos epóxi e a T_g . A taxa de aumento encontrada foi de $0,73^\circ\text{C/mol}\%$ para SBR-10, $0,80^\circ\text{C/mol}\%$ para SBR-32 e de $0,54^\circ\text{C/mol}\%$ para SBR-73.

À medida que o grau de epoxidação aumenta há um aumento na polaridade do polímero. Esse aumento de polaridade faz com que ocorra um aumento do momento de dipolo entre duas cadeias. Então, o movimento das cadeias epoxidadas leva a uma interação eletromagnética mais forte do que para as cadeias não epoxidadas, resultando em uma dissipação de energia que contribui para o movimento de fricção molecular, causando um aumento da T_g . Ou seja, quanto maior o teor de epoxidação, maior será a fricção entre as cadeias e, logo maior será a energia necessária para que essas cadeias se movimentem, provocando com isso um aumento da T_g .

4.3.7 Propriedades mecânicas dinâmicas dos polímeros epoxidados não vulcanizados

Com o intuito de estudar a influência da epoxidação sobre as propriedades da borracha modificada diferentes misturas do material epoxidado têm sido analisadas e descritas na literatura. Dentre estas podem ser citadas borracha natural epoxidada com 1,4-cis-polibutadieno [185], borracha natural com borracha natural epoxidada [186], cloreto de polivinila com polibutadieno epoxidado [187], SBR com borracha natural epoxidada [188], entre outras.

Para análise das propriedades mecânico dinâmicas dos polímeros em estudo foi feita uma varredura de frequência a diferentes temperaturas e construída uma curva mestre para a temperatura de referência de 20°C utilizando-se o princípio de superposição tempo-temperatura [87], conforme descrito na seção 3.5

Através da análise de alguns polímeros modelos com estreita distribuição de massa molecular, variações marcantes no módulo de armazenamento (G') e de perda (G'') nos polímeros epoxidados puderam ser detectadas. A Figura 4-17 e Figura 4-18 mostram os valores de G' e G'' para polibutadienos (GBR252H) com $M_w = 137.000\text{g/mol}$, $M_n/M_w = 1,08$, com percentual em massa de 10% unidades vinilas, 40% de unidades 1,4 cis e 50% de unidades 1,4 trans e diferentes graus de epoxidação.

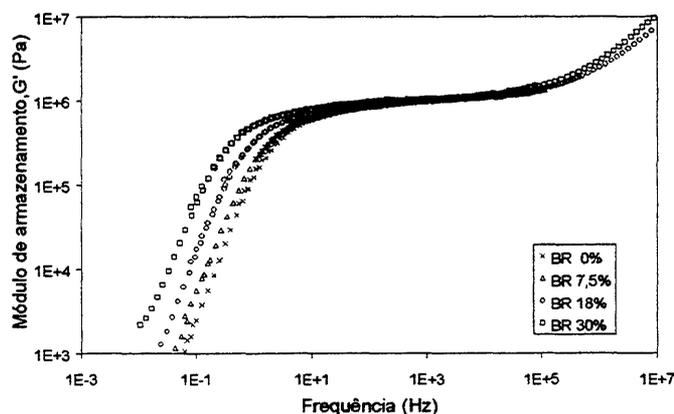


Figura 4-17: módulo de armazenamento (G') para polibutadieno (BR –GBR 252H) onde os números após a sigla designam o teor de epoxidação em mol% para uma temperatura de referência de 20°C .

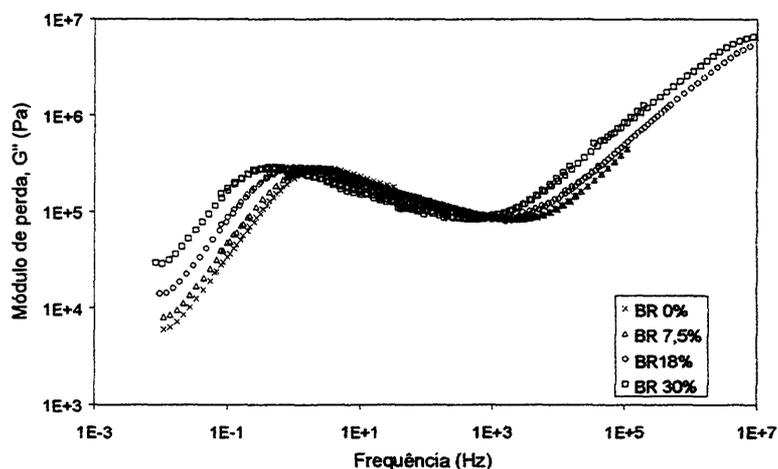


Figura 4-18: módulo de armazenamento (G') para polibutadieno (BR-GBR 252H) onde os números após a sigla designam o teor de epoxidação em mol% para uma temperatura de referência de 20°C.

Tanto na Figura 4-17 como na Figura 4-18 pode ser visto que há um deslocamento das curvas dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') para frequências mais baixas a medida que aumenta o grau de epoxidação. O valor do módulo no platô elástico (G_N) praticamente não varia.

Neste ponto é importante ressaltar dois parâmetros importantes no estudo do comportamento de propriedades mecânicas-dinâmicas de polímeros: platô elástico, G_N , e o tempo de relaxação, τ_{rep} , também conhecido como tempo de reptação. Estes dois parâmetros estão intimamente relacionados com a reologia molecular do material (M_s , massa molecular média de um segmento, M_e , massa molecular média entre dois pontos de entrelaçamentos, l_s , comprimento de um segmento e ζ_s , coeficiente de fricção) conforme discutido na seção 2.3.5 e matematicamente descrito pelas equações 2-18 e 2-19.

Considerando a relação direta existente entre o platô elástico e M_e , a determinação do valor do platô é uma medida importante para caracterização de polímeros de alta massa molecular. A massa molecular média entre 2 pontos de entrelaçamento, M_e , varia com o tamanho dos grupamentos laterais. Com isso o valor do platô elástico pode indicar a presença de grupos laterais na cadeia polimérica.

O tempo de relaxação é diretamente proporcional à massa molecular média do polímero elevada à terceira potência, como apresentado pela equação 2-19. O tempo de relaxação é um critério importante para uma diferenciação experimental de polímeros de mesma constituição, com diferentes massas moleculares.

Segundo a literatura [189, 190] tanto o módulo de perda quanto o módulo de armazenamento podem ser descritos em função da frequência, pelas equações 2-21 e 2-22.

Experimentalmente, o valor do tempo de relaxação é determinado como mostrado, esquematicamente na Figura 2-14, onde a interseção das curvas do módulo de perda (G'') e de armazenamento (G') a uma determinada frequência é igual ao inverso do tempo de reptação.

Pode ser observado que a inclinação da curva do módulo de armazenamento é igual a 2 e a do módulo de perda igual a 1, conforme previsto pelo modelo do tubo de Doi e Edwards [189, 190]. Essas previsões do modelo do tubo de Doi-Edwards são válidas para polímeros que apresentam uma distribuição de massa molecular estreita e para regiões de baixas frequências. O ponto onde os dois módulos se cruzam é igual ao inverso do tempo mais longo de relaxação τ_{rep} da cadeia polimérica:

O ponto de interseção dos dois módulos, G' e G'' , marca a transição da região de escoamento a baixas frequências para a região elástica a mais altas frequências.

O mesmo comportamento apresentado na Figura 2-14, para os módulos dinâmicos segundo o modelo teórico do tubo, foi encontrado experimentalmente nos polímeros analisados neste trabalho, como pode ser visto na Figura 4-19.

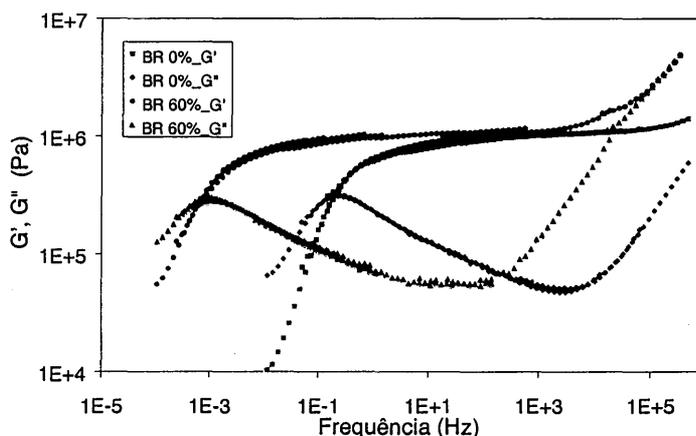


Figura 4-19: Curva mestra para polibutadieno, com massa molecular alta, dos módulos de perda e armazenamento antes da epoxidação (BR 0%) e 60 mol% epoxidado (BR 60%) para uma temperatura de referência de 20°C.

Uma análise da Figura 4-19 mostra na região de escoamento, a existência de uma interseção (crossover) entre as curvas dos módulos de perda (G'') e armazenamento (G'), localizado no máximo da curva do módulo de perda (G'') para uma frequência de $\sim 1 \cdot 10^{-1}$ para BR antes da epoxidação e na frequência de $1 \cdot 10^{-3}$ para BR 60mol% epoxidado. Esse “crossover” está relacionado com o tempo necessário para as cadeias relaxarem, ou seja, escoarem para fora do tubo hipotético marcando a mudança da região de escoamento para a região elástica. Na região do platô elástico as curvas permanecem, sobrepostas em um valor médio de frequência, havendo uma variação mínima no valor do módulo elástico. Com um aumento da frequência há um predomínio do processo de relaxação dos segmentos de comprimento médios de cadeia, os quais acima de uma massa crítica são dependentes apenas da microestrutura do polímero. Para frequências ainda mais altas passa a ser observado o comportamento vítreo.

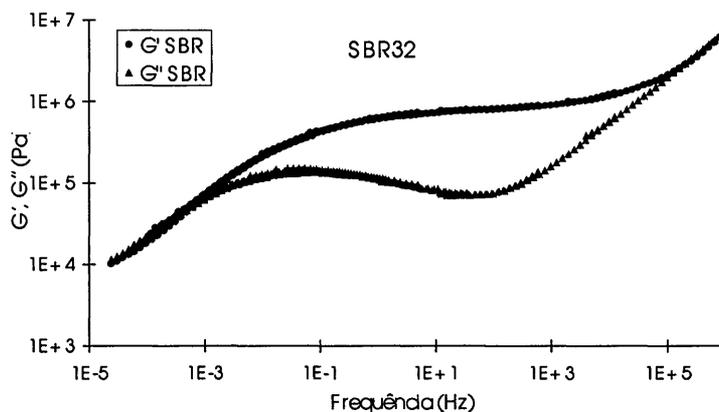
O modelo de Doi e Edwards [106] considera que o tempo de relaxação das cadeias poliméricas (também conhecido como tempo de reptação) está relacionado com a massa molecular média dos entrelaçamentos e com o coeficiente de fricção das cadeias.

A análise dos polímeros epoxidados, mostra que estes possuem uma maior polaridade e, há portanto, uma maior interação entre as cadeias e, dessa forma o coeficiente de fricção apresentará um valor mais alto o que resulta no deslocamento do “cross over” para regiões de menor frequência, onde há o predomínio da região do escoamento, demonstrando que um tempo maior é necessário para as cadeias relaxarem.

Por outro lado é conhecido que o valor do platô elástico (G_N) está relacionado com a densidade média dos entrelaçamentos e , sendo levado em consideração que G_N praticamente não apresentou variação significativa com o aumento do grau de epoxidação do polímero, pode ser dito que a probabilidade de formação de entrelaçamentos é similar tanto para o polímero epoxidado quanto para o não epoxidado.

No estudo de polímeros comerciais, os quais apresentam uma distribuição de massa molecular larga, nota-se também a influência da epoxidação sobre as propriedades viscoelásticas, porém as curvas relativas aos módulos de perda (G'') e armazenamento (G') apresentam um comportamento diferenciado daquelas curvas dos polímeros com distribuição de massa molecular estreita (Figura 4-20a) e b))

a)



b)

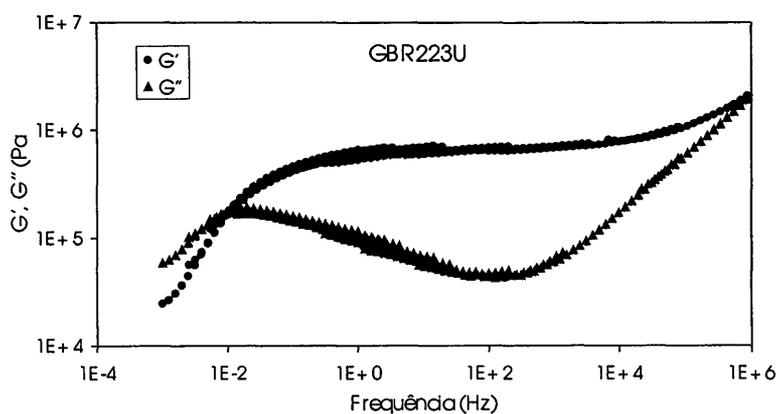


Figura 4-20: G' e G'' - Curva mestra para borrachas do tipo copolímero aleatório de butadieno-estireno não epoxidadas a) SBR com distribuição de massa molecular larga (SBR32) e b) com distribuição de massa molecular estreita (GBR223U)

Para polímeros com distribuição de massa molecular larga é observado que a interseção das curvas (cross over) não ocorre mais no máximo do módulo de perda (G''), mas sim em frequências mais baixas. É visto também que tanto a inclinação da curva do módulo de

armazenamento (G') como do módulo de perda (G'') apresentam valores bastante similares, e desta forma o comportamento do tempo de relaxação das cadeias poliméricas não pode mais ser descrito através do modelo de Doi e Edwards [106]. O motivo para essa discordância está relacionado com os diferentes tempos de relaxação das cadeias mais curtas (relaxam mais rapidamente) e das cadeias mais longas (relaxam mais lentamente), ao passo que para polímeros com estreita distribuição de peso molecular tem-se a predominância de apenas um tipo de cadeia (longas ou curtas) e podendo dessa maneira ser descrito pelo modelo de Doi e Edwards [106].

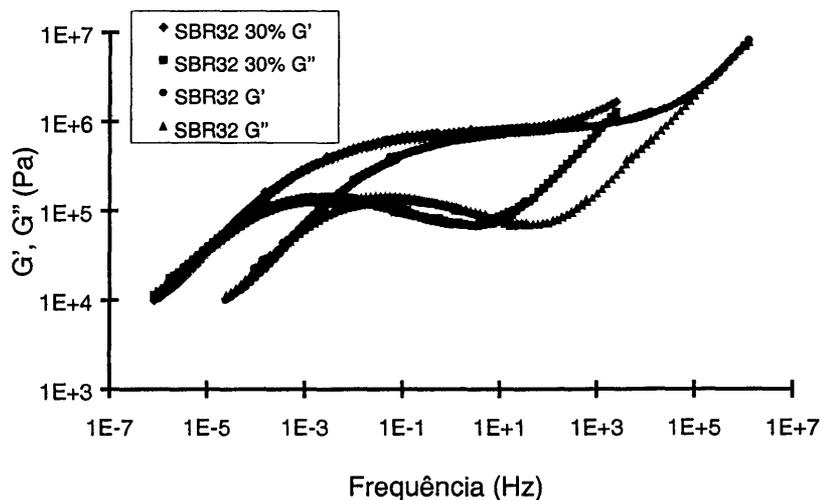
Conforme estudos anteriores [191], feitos para sistemas com distribuição de massa molecular bimodal, a medida que aumenta o teor de componentes com massas moleculares baixas, há um deslocamento no espectro viscoelástico da região de escoamento para frequências mais altas. A partir desse estudo foi mostrado também que as cadeias curtas apresentam uma influência maior no módulo de perda do que as cadeias longas e que a dissipação de energia é também dominada pelas cadeias curtas como demonstrado esquematicamente na Figura 2-17.

A Figura 4-21 apresenta as curvas de G' e G'' para SBR com 25% de vinila e 25% de estireno com distribuição de massa molecular larga e estreita, respectivamente.

A análise da distribuição de massa molecular larga (SBR-32) como estreita (GBR223U) .

A influência do teor de epoxidação nas propriedades viscoelásticas de polímeros com larga distribuição de peso molecular segue o mesmo comportamento como visto para polímeros com estreita distribuição de peso molecular, ou seja, com o aumento do teor de epoxidação as curvas são deslocadas para frequências mais baixas.

a)



b)

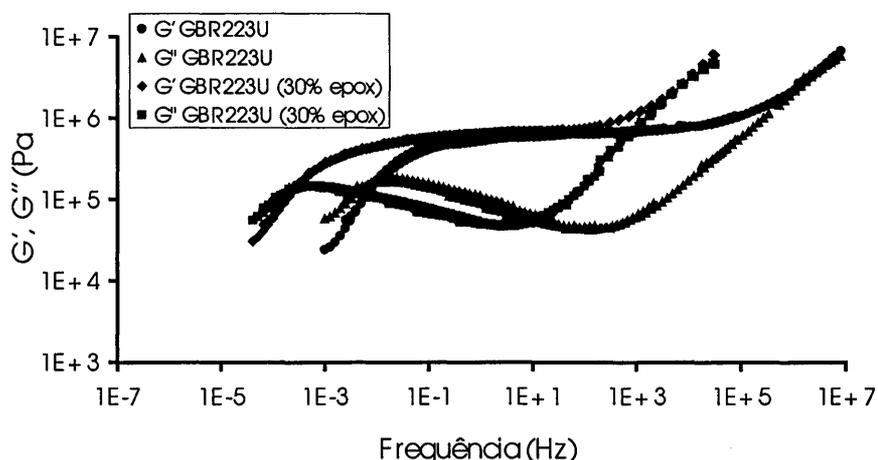


Figura 4-21: Comportamento dos módulos de perda (G'') e armazenamento (G') para borrachas do tipo copolímeros aleatório de butadieno-estireno antes e após a epoxidação com a) distribuição de massa molecular larga (SBR32) e distribuição de massa molecular estreita (GBR223U). Os números após as siglas das borrachas designam o teor de epoxidação em mol

Foi observado que para graus de epoxidação próximos a 30% há um deslocamento de 10 vezes no sentido de frequências mais baixas das curvas de G' e G'' .

Isso demonstra que há um aumento de 10 vezes no tempo de relaxação para as borrachas SBR epoxidados tanto com distribuição de peso molecular larga como com estreita, ou seja, as borrachas 30% epoxidadas demoram 10 vezes mais do que as não epoxidadas para relaxarem as suas cadeias devido ao aumento da fricção que ocorre pelo aumento da polaridade dessas borrachas quando estão epoxidadas.

4.4 Vulcanizados sem carga

Para estudo do comportamento do vulcanizados foram utilizadas misturas de borracha não epoxidada (SBR-32) e borracha epoxidada (EpSBR) com teor de epoxidação de 30 mol%.

4.4.1 Influência do teor de enxofre e teor de borracha epoxidada na vulcanização

Os vulcanizados foram obtidos, primeiramente, através da variação do teor de enxofre sendo mantido constante o teor de borracha 30 mol% epoxidada constante. Em um segundo momento, foi mantido constante o teor de enxofre sendo variado o teor de material epoxidado nas misturas (0,15,30,50,70,85 e 100phr) conforme apresentado na seção 3.6.1 na Tabela 3-3 e Tabela 3-4.

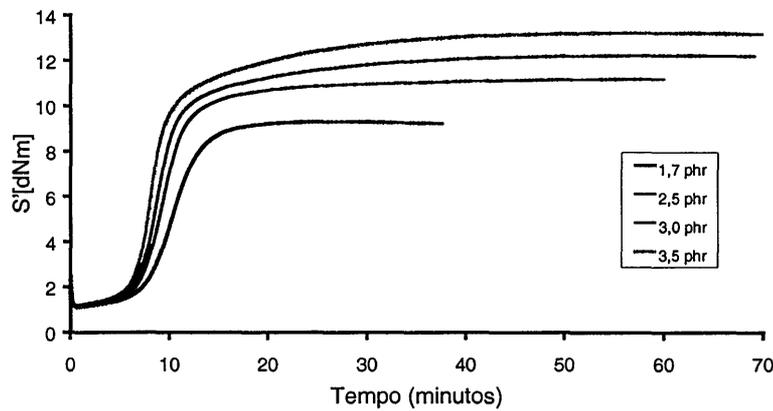


Figura 4-22: Influência do teor de enxofre (valores em phr) sobre comportamento da curva reométrica

Na Figura 4-22, que registra o torque em função do tempo, é observado que com o aumento do teor de enxofre há um aumento do torque máximo. Através da análise do comportamento de todas as curvas apresentadas na Figura 4-22 pode ser visto que as mesmas apresentam o formato característico de curvas de vulcanização de um sistema semi-eficiente [192], sistema escolhido para estudo neste trabalho.

O início da curva (até aproximadamente 5 minutos) caracteriza-se pelo tempo de indução (scorch time) e com o decorrer do tempo passa a ocorrer a vulcanização, cujo início está relacionado com a quantidade de acelerador. Quanto maior o teor de enxofre mais rápido ocorre a vulcanização. Após isso é observado a formação do platô característico do final de vulcanização. No tempo e na temperatura de análise não se observou reversão.

A variação do comportamento de vulcanização em função do teor de borracha epoxidada presente no composto, é apresentada na Figura 4-23.

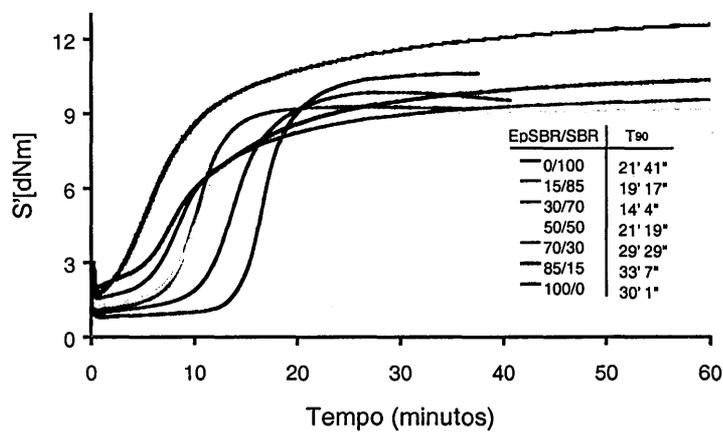


Figura 4-23: Influência do teor de EpSBR sobre o comportamento reométrico das misturas (borracha epoxidada/borracha não epoxidada)

Na Figura 4-23 é observada uma grande influência do teor de borracha epoxidada (EpSBR) sobre o tempo de indução (início da curva). Pode ser visto claramente que com o aumento do teor de borracha epoxidada há uma grande diminuição no tempo de indução, um aumento no

torque inicial e uma modificação no formato da curva reométrica que se assemelha cada vez mais a uma curva de um sistema convencional.

Neste ponto é importante lembrar que a curva reométrica provém de uma análise dinâmica e que o enrijecimento da borracha epoxidada, causado pela presença dos grupamentos epóxidos introduzidos, é refletido, intensamente, na curva reométrica. O torque inicial, na curva reométrica, apresenta valores mais altos à medida que aumenta o teor de borracha epoxidada no composto. Com o avanço do tempo, passa a ocorrer o processo de cura propriamente dita e é visto que esta parte do processo ocorre mais rapidamente, a medida que o teor de EpSBR aumenta, não sendo mais observando o processo de reversão, nas condições estudadas.

A vulcanização da borracha está associada à presença de hidrogênios alílicos, pois o radical enxofre ataca o hidrogênio alílico da borracha para a formação das pontes mono-, di- ou polissulfídicas como demonstrado na Figura 2-21.

Com o aumento do teor de borracha epoxidada no composto, existem menos hidrogênios alílicos disponíveis para a reação, devido a presença dos grupamentos epóxidos (Figura 2-2). Essa diminuição no teor de hidrogênios alílicos exerce um grande efeito sobre o tempo de incubação e sobre a reversão. O tempo de incubação diminui com o aumento do teor de borracha epoxidada na mistura indicando que o início da formação do reticulado ocorre mais rapidamente. Considerando que a borracha epoxidada apresenta um menor número de ligações duplas presentes, conseqüentemente menor número de hidrogênios alílicos, de maneira que formação do retículo ocorrerá mais rapidamente.

4.4.2 Avaliação das propriedades térmicas dos vulcanizados

4.4.2.1 Estabilidade do vulcanizados

A Figura 4-24 apresenta as curvas de perda de massa (a) e da respectiva derivada (b) em função da temperatura para os compostos com diferentes teores de borracha epoxidadas enquanto a Figura 4-25 registra o comportamento da temperatura média de degradação em função do teor de EpSBR é registrado.

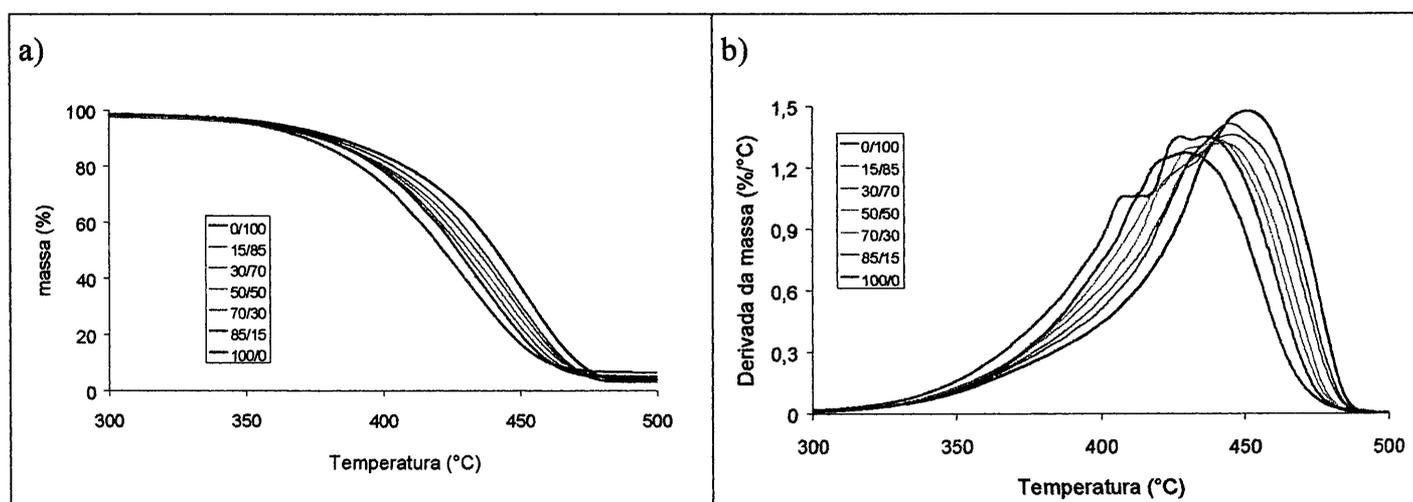


Figura 4-24: Comportamento das blendas EpSBR/SBR frente à degradação térmica. a) termogramas de perda de massa (%) e b) derivada da perda de massa (%/°C)

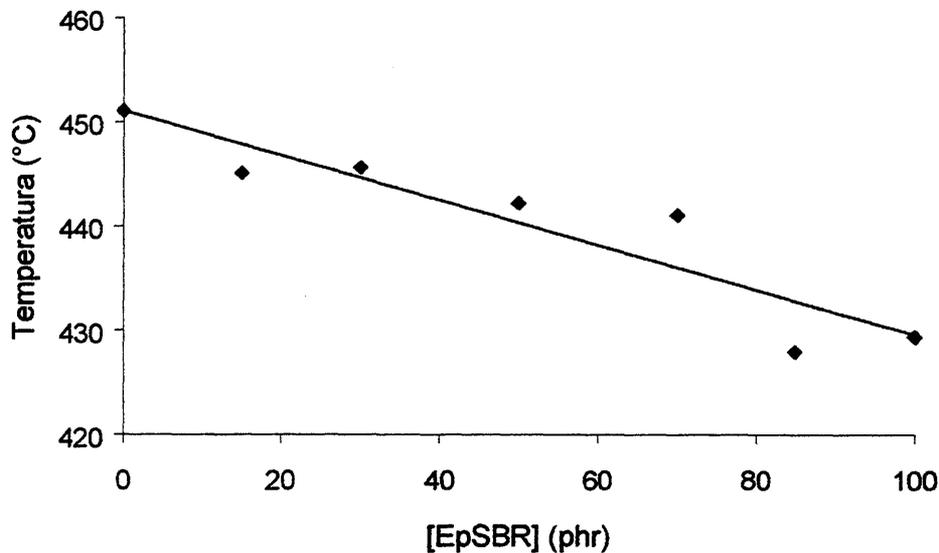


Figura 4-25: Comportamento da temperatura média de degradação das blends poliméricas em função do aumento do teor de borracha epoxidada

Através da análise da Figura 4-24 e Figura 4-25 é observado que a degradação das borrachas nos compostos vulcanizados ocorre em praticamente apenas um estágio e que a medida que o teor de borracha epoxidada aumenta, a temperatura média de degradação diminui de uma forma praticamente linear, surgindo um “ombro” na curva da derivada de perda de massa indicando que a degradação do material ocorre em dois estágios consecutivos.

Este comportamento deve estar associado ao teor de grupamentos epóxi presentes no vulcanizado. Pelos resultados de TGA, pode concluir-se que a borracha epoxidada é termicamente menos estável que a borracha pura, pois com o aumento da temperatura ocorre a abertura dos anéis epóxi e com isso a degradação desses grupamentos.

4.4.3 Comportamento mecânico-dinâmico

A temperatura de transição vítrea de polímeros também pode ser determinada por análise mecânico-dinâmica. Durante uma excitação mecânica periódica, parte do trabalho realizado sobre a amostra é convertido irreversivelmente em movimentos térmicos aleatórios de alguns segmentos moleculares. Tanto a temperatura no máximo da tangente delta ($\tan \delta$), assim como a temperatura no pico máximo do módulo de perda (G'') têm sido utilizadas para definir temperatura de transição vítrea, a depender de cada autor.

A tangente delta representa o ângulo de fase (entre tensão e deformação) durante a excitação periódica, seguindo os modelos discutidos na seção 2.3.1 e pode ser descrita pela Eq. 4-17, que relaciona os módulos de perda e de armazenamento descritos pelas equações 2-10 e 2-11 respectivamente:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Eq. 4-9}$$

A altura do pico da $\tan \delta$ representa a relação entre o módulo de perda (G'') e módulo de armazenamento (G') de forma que sempre haverá uma diferença entre os máximos das curvas da $\tan \delta$ e de G'' , que são utilizados para determinação da temperatura de transição vítrea. Na Figura 4-26 são apresentadas curvas exemplos de G' e G'' (a) e ainda da $\tan \delta$ (b) para misturas de borrachas epoxidada e não epoxidada.

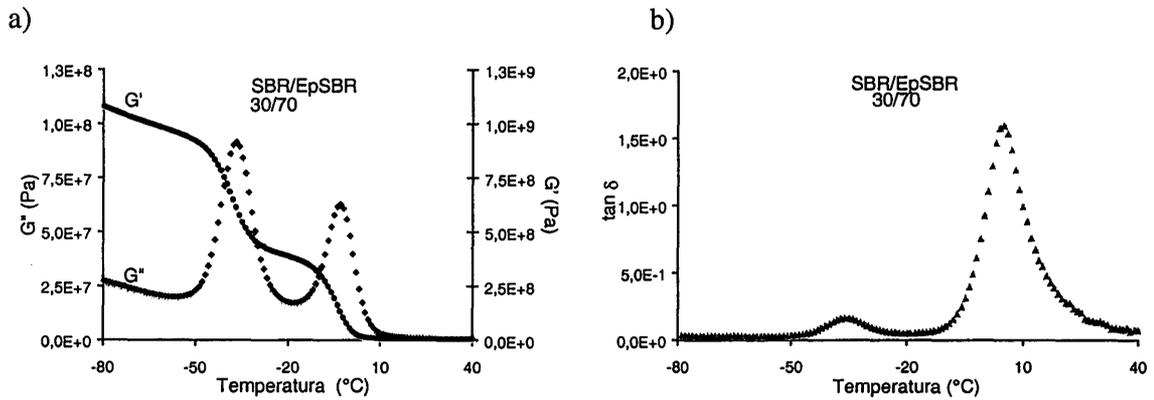


Figura 4-26: Representação das curvas de módulo de armazenamento e módulo de perda a) e da $\tan \delta$ b) para misturas de SBR (30phr) e SBR 30 mol% (70)

Como pode ser visto nas Figura 4-27 e Figura 4-28 os vulcanizados de EpSBR/SBR apresentam duas fases distintas, uma atribuída ao material epoxidado e a outra ao material não epoxidado. Cada um desses materiais apresenta uma temperatura de transição vítrea característica dependente das condições de vulcanização empregada.

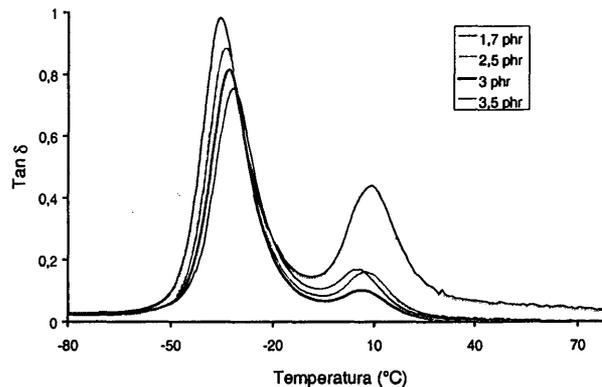


Figura 4-27: Comportamento da tangente delta em função da concentração de enxofre (valores em phr), composição das misturas EpSBR/SBR 30/70, grau de epoxidação: 30%

Observa-se também na Figura 4-27 que o aumento do teor de enxofre provoca um pequeno deslocamento do máximo da tangente delta, que corresponde a T_g do polímero, o que está de acordo com a literatura [193], pois a cura restringe um pouco os movimentos dos segmentos próximos aos pontos de interligação.

A Figura 4-28 apresenta o comportamento da tangente delta para os vulcanizados contendo proporções variadas de EpSBR/SBR

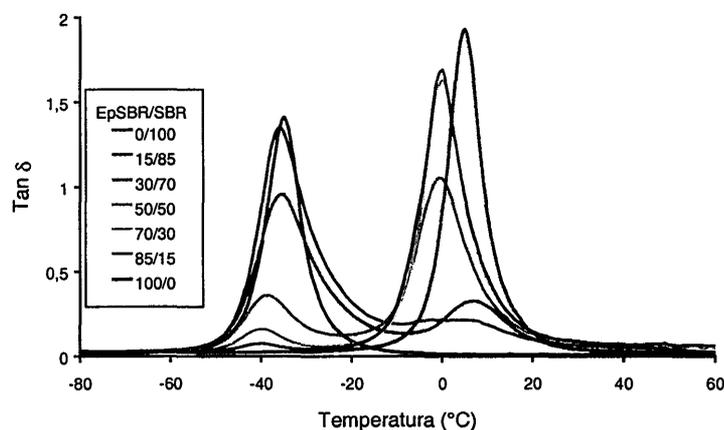


Figura 4-28: Comportamento da tangente delta em função da concentração de borracha epoxidada nas blends (borracha epoxidada/borracha não epoxidada), grau de epoxidação: 30%

Uma análise da Figura 4-28 mostra que com o aumento do teor de borracha epoxidada há um pequeno deslocamento do máximo da curva da tangente delta (considerada neste ponto como temperatura de transição vítrea dinâmica) e pode ser visto também que há variação tanto na largura como na altura do pico indicando a formação de uma interfase entre as fases dos diferentes polímeros.

Essa variação de altura e largura dos picos está relacionada à distribuição das fases. Partindo do vulcanizado 0/100 (curva azul escura) onde apenas a borracha matriz (SBR) está presente e aumentando-se o teor de borracha epoxidada até o vulcanizado 100/0 (curva marrom) constata-se que há uma variação na forma dos picos, fenômeno que deve estar associado a uma variação na interfase do sistema. Essa variação é dependente da distribuição da fase dispersa dentro da matriz e passa por um limite de percolação, o qual seria o limite máximo de fase dispersa dentro da fase contínua. Esse limite está próximo a composição 85/15 (curva vermelha) onde é observado praticamente apenas uma fase da mesma forma que para a composição 15/85 (curva azul clara) onde praticamente não é detectada a fase do material epoxidado.

A formação e caracterização da interfase nas misturas físicas entre diferentes borrachas (epoxidadas e não epoxidadas), bem como a compatibilidade das mesmas, será discutida mais detalhadamente na seção 4.5.

4.4.4 Propriedades mecânicas dos vulcanizados

As propriedades mecânicas dos vulcanizados foram avaliadas a partir de medidas de tensão-deformação, levando-se as mediadas até o rompimento da amostra obtendo-se desta forma, as propriedades finais, tensão e deformação na ruptura.

A partir da análise das curvas e respectivo tratamento matemático segundo Mooney Rivlin (ver seção 2.4.7), foi determinado o módulo de Young, a tensão reduzida, e a partir desta, para deformações infinitas, ($1/\lambda \rightarrow \infty$), a constante $2C_1$, ou módulo de cisalhamento, e a respectiva densidade de reticulação, ν/V .

4.4.4.1 Influência do enxofre sobre as propriedades mecânicas dos vulcanizados

Para o estudo da influência da concentração de enxofre sobre a eficiência da vulcanização das misturas físicas de material epoxidado e não epoxidado, foram utilizadas misturas de EpSBR/SBR (30/70), onde EpSBR é a borracha epoxidada com 30% de grupamentos epóxidos, sendo mantida constante a quantidade de acelerador (CBS) em 2,5 phr e sendo variada a concentração de enxofre de 1,7 até 3,5 phr. As curvas de tensão X deformação são mostradas na Figura 4-29.

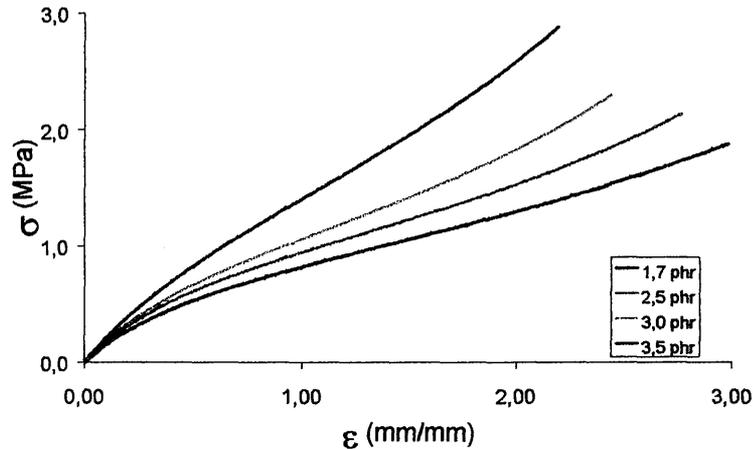
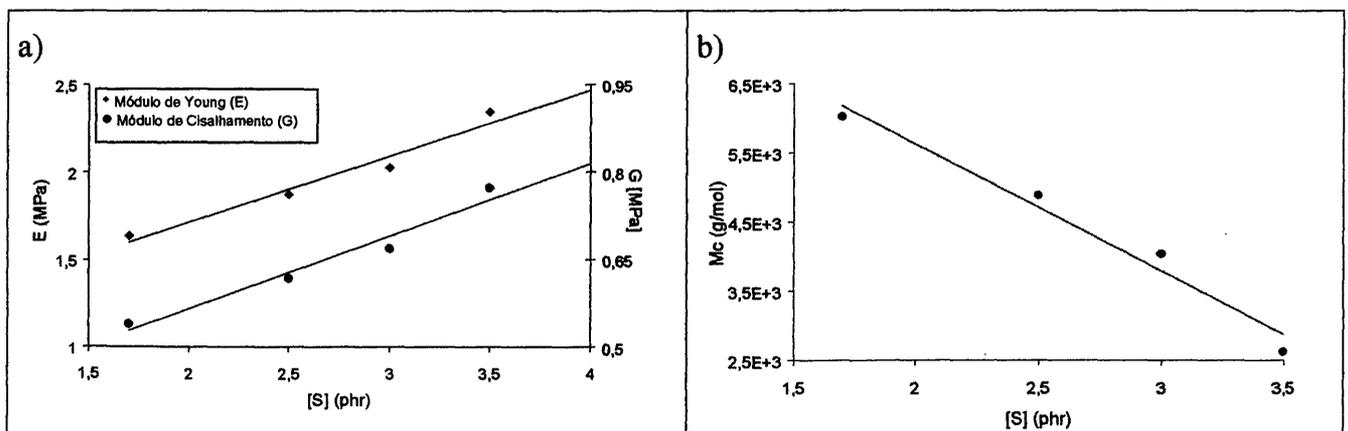


Figura 4-29: Comportamento de tensão X deformação dos vulcanizados EpSBR/SBR (30/70) para diferentes teores de enxofre, EpSBR 30 % epoxidada.

Uma análise da Figura 4-29 mostra o comportamento característico de elastômeros. No início da deformação existe uma região linear, a partir da qual pode ser determinado o módulo de Young, e depois há um aumento da tensão em função da deformação. A tensão aumenta com o teor de enxofre devido a um pequeno aumento da densidade de reticulação, o qual não é muito grande já que foi trabalhado com quantidades relativamente pequenas de enxofre.

A Figura 4-29 registra os valores médios do módulo de Young, da massa molecular média do reticulado e a densidade de reticulação em função do teor do enxofre.



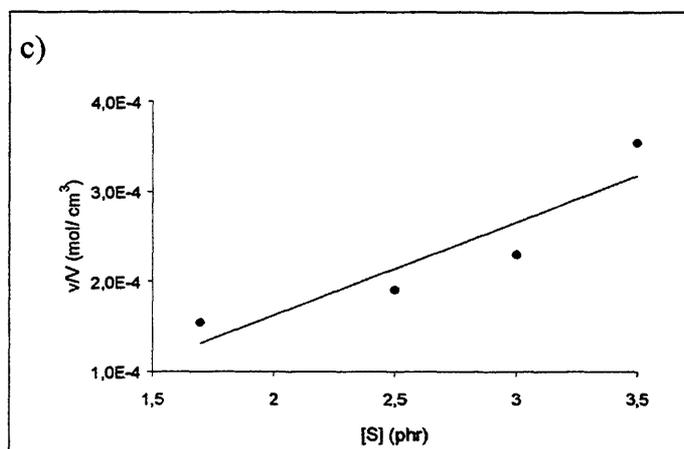


Figura 4-30: Influência do teor de enxofre sobre a) Módulo de Young e cisalhamento; b) massa molecular média das cadeias do vulcanizado, M_c e c) densidade de reticulação. M_c e v/V determinados via Mooney Rivlin.

A Figura 4-30 mostra claramente a influência da concentração de enxofre sobre as propriedades finais do vulcanizado. Há um considerável aumento do módulo de Young (E), aumento do módulo de cisalhamento (G), diminuição da massa molecular média da cadeia do reticulado (M_c) e um aumento do número de cadeias elasticamente efetivas (v/V).

Os valores de M_c e de v/V podem ser determinados através de diferentes maneiras, como por exemplo através do módulo de Young ou através do tratamento matemático de Mooney Rivlin, ou ainda mais atual, mas ainda em discussão, através do tratamento matemático sugerido por alguns autores [194, 195, 196] onde é considerado o modelo do tubo onde a flutuação das cadeias é restringida através de um tubo imaginário e quando a rede é estirada este tubo sofre uma deformação não afim.

Os valores de M_c e v/V apresentados na Figura 4-30 foram obtidos via Mooney Rivlin (equação 2-38) os quais apresentam a mesma tendência e ordem de grandeza que os valores obtidos via módulo de Young e modelo do tubo.

4.4.4.2 *Influência do teor de borracha epoxidada sobre as propriedades mecânicas dos vulcanizados*

A variação do teor de borracha epoxidada (SBR com 30 mol % de grupamentos epóxidos) nos compostos estudados exerce uma determinada influência sobre as propriedades finais dos vulcanizados. Para o estudo desta influência foram obtidos vulcanizados onde variou-se o teor de borracha epoxidada e manteve-se constante as concentrações de S e CBS, tendo desta forma apenas o efeito apenas da presença e do % de borracha epoxidada.

Como pode ser visto nas curvas de tensão X deformação apresentadas na Figura 4-29 há um aumento da tensão a medida que o teor de borracha epoxidada aumenta.

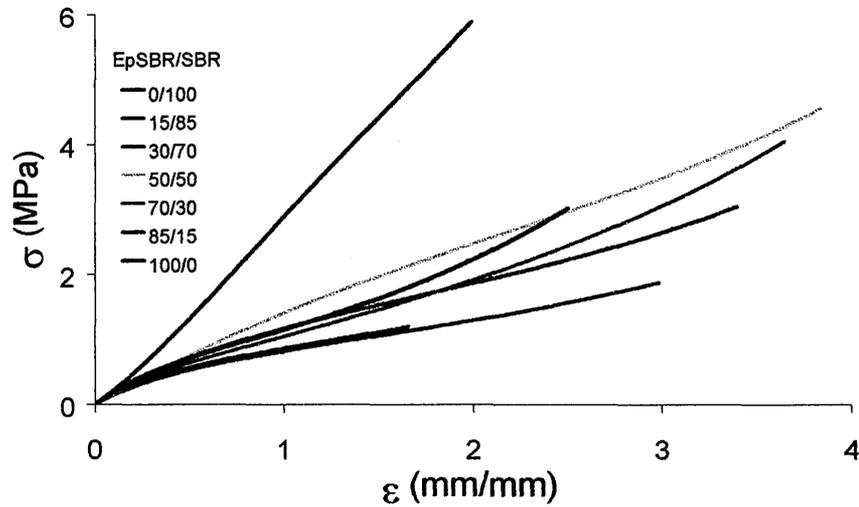
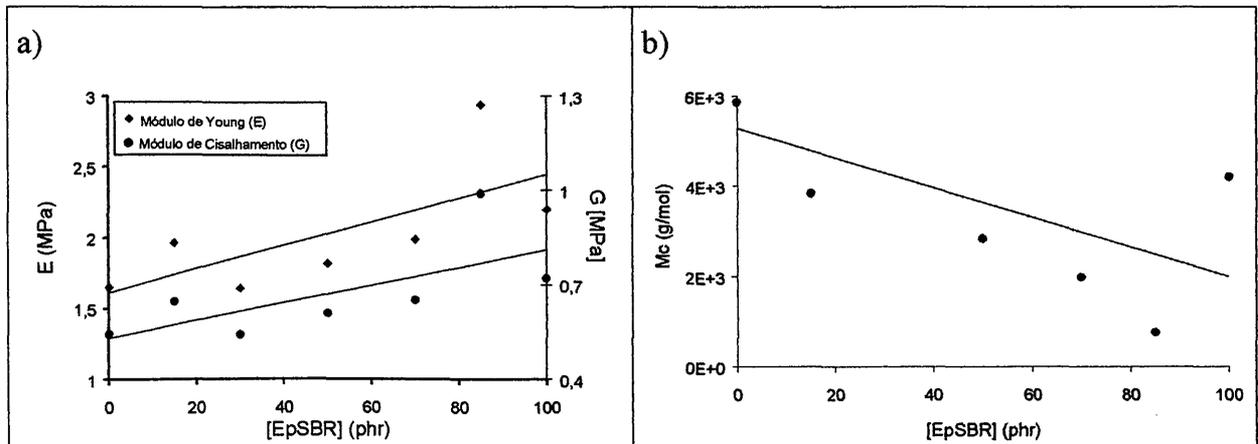


Figura 4-31: Comportamento de tensão X deformação dos vulcanizados EpSBR/SBR com diferentes teores de EpSBR (30 mol% epoxidada).

Na análise da Figura 4-31 pode ser visto que logo no início da curva de tensão X deformação, já há um aumento da tensão necessária para deformar o material. Esse comportamento ocorre devido a presença dos grupamentos epóxidos presentes no composto o que leva a um enrijecimento maior do material devido ao aumento da interação das cadeias antes mesmo da vulcanização.

A Figura 4-32 apresenta os parâmetros dos vulcanizados, módulo de Young, módulo de cisalhamento, M_c e densidade de reticulação calculados a partir das medidas de tensão-deformação.



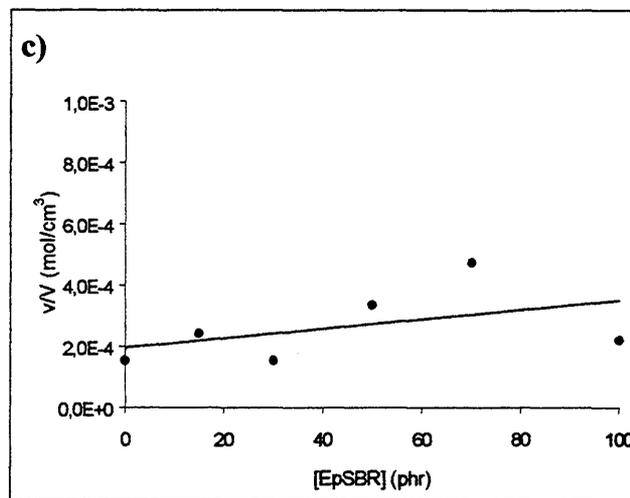


Figura 4-32: influência do teor de borracha epoxidada sobre a) Módulo de Young e cisalhamento; b) massa molecular média das cadeias do vulcanizado, M_c e c) densidade de reticulação. M_c e v/V determinados via Mooney Rivlin.

Uma análise da Figura 4-32 mostra claramente que com o aumento de borracha epoxidada nos compostos há um aumento do módulo de Young (E) e do módulo de cisalhamento (G), e isto reflete-se na massa molecular média e no número de cadeias elasticamente efetivas (v/V). Há um aumento da densidade de cura com o aumento do % de borracha epoxidada no composto. Porém esse comportamento apresenta uma grande variação nos valores absolutos das medidas, não apresentando exatamente um aumento linear ou exponencial. Esse comportamento pode estar relacionado a diferença na eficiência de vulcanização de cada fase dos compostos. Sendo considerado no composto a existência de duas fases, onde uma dessas fases apresenta maior polaridade, isso causa uma variação na migração dos agentes de cura para uma ou outra fase levando a diferença na eficiência de vulcanização o que pode explicar as variações de alguns pontos, conforme apresentado na Figura 4-32. Por exemplo reagentes mais polares tenderão a ir para a fase mais polar, levando a diferenças na densidade de reticulação[197].

4.5 Determinação da interfase de misturas físicas através de propriedades dinâmicas-mecânicas

Para estudo da determinação da interfase e da compatibilidade das misturas físicas, foram preparadas misturas conforme descrito na seção 3.6.1. Essas misturas foram caracterizadas através de suas propriedades mecânico-dinâmicas e a partir dessa análise foi possível a determinação da região (ou fração volumétrica) da interfase presente aplicando-se um método desenvolvido para análise de misturas físicas de dois componentes [175].

A determinação da interfase é obtida através da decomposição da curva do módulo de perda (G'') em função da temperatura da mistura física nas respectivas curvas dos módulos de perda dos polímeros puros adicionando-se a região da interfase. Para isso é utilizada uma função do tipo "spline" que leva em consideração os seguintes parâmetros: variação da temperatura, amplitude e largura do sinal do módulo de perda.

Primeiramente foram preparadas misturas físicas com diferentes composições de borrachas (variando de 0 a 100 partes) e submetidas as amostras à análise mecânico-dinâmica, determinando-se em especial o módulo de perda, G'' , conforme pode ser visto na Figura 4-33.

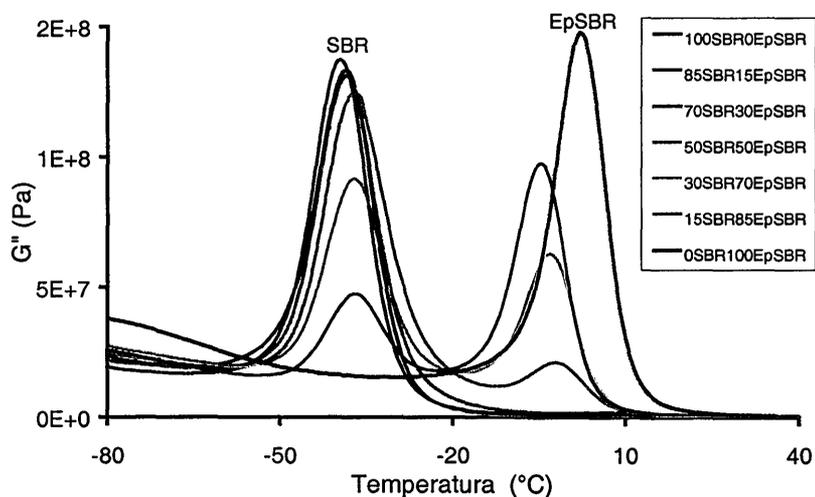


Figura 4-33: Comportamento do módulo de perda para misturas físicas de SBR e EpSBR (30 mol%) em diferentes proporções.

A Figura 4-33 pode ser discutida como segue: considerando a SBR pura 100SBR/0EpSBR (curva azul escura) é visto apenas um sinal para o módulo de perda (G''), na região de transição vítrea ($\sim -40^{\circ}\text{C}$). A medida que o teor de borracha epoxidada vai sendo aumentando na mistura, surge um novo sinal na região de transição vítrea da borracha epoxidada, até que para a EpSBR pura 0SBR/100EpSBR (curva marrom) aparece, novamente, apenas um sinal ($\sim +2^{\circ}\text{C}$). Cabe ressaltar que para as curvas de G'' das borrachas puras o módulo atinge um máximo e depois cai a um mínimo próximo a zero. As curvas de composição intermediária apresentam um comportamento um pouco diferente, pois tem-se, nitidamente, a presença de dois picos (para proporções acima de 50/50) e após o máximo de G'' ser atingido as curvas não decrescem até zero indicando a formação de uma interfase. Essa interfase vai depender da interação das borrachas que formam a mistura. Deve ainda ser observado que o máximo do módulo de perda varia em relação ao valor máximo do módulo de perda da borracha pura. Além disso pode também ser observado uma variação no valor máximo da região intermediária entre as duas temperaturas de transição vítrea o que é um indicativo da formação de uma interfase.

Para estimar o valor da interfase foram considerados os valores do máximo de G'' para a SBR e para a EpSBR e a partir da decomposição do sinal da mistura desejada, pôde ser calculada a interfase sendo utilizado a relação apresentada na equação 2-55.

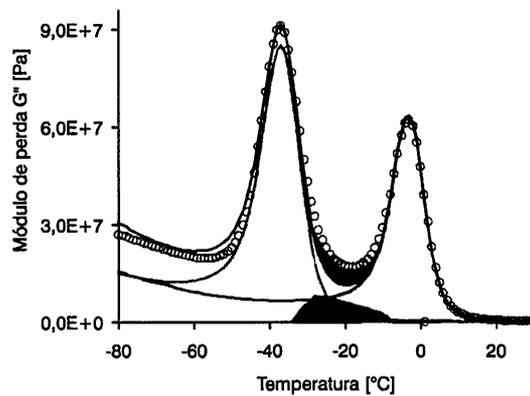


Figura 4-34: Decomposição de G'' da mistura 30SBR/70EpSBR para cálculo da interfase

Na Figura 4-34 está esquematicamente demonstrada a decomposição do sinal do módulo de perda para uma mistura SBR/EpSBR (30/70). A curva representada pelos círculos abertos é a curva experimental obtida através das medidas mecânico-dinâmicas. As curvas verde e azul são as curvas obtidas experimentalmente para a SBR pura e EpSBR pura, respectivamente. A curva em vermelho representa o “fitting” a partir das curvas experimentais e a parte em cinza representa a interfase existente entre as borrachas SBR e EpSBR.

De acordo com a equação 2-54 a medida experimental do módulo de perda em misturas sem carga constituídas de dois componentes (representada pela curva de círculos abertos na Figura 4-34) constitui a soma das relaxações de todas as fases presentes.

Como pode ser visto na Figura 4-33 e na Figura 4-34 a contribuição de cada um dos componentes presentes na mistura apresentam uma determinada influência na região de transição vítrea. Na região entre os máximos de G'' das fases das borrachas puras é observado um aumento significativo no valor do módulo de perda. O módulo de perda é mais alto do que o valor originário de contribuições aditivas dos módulos das diferentes fases. Esse excesso é atribuído ao valor do módulo de perda na região de transição vítrea relativa a interfase. As contribuições das fases em relação ao módulo de perda total pode ser separada através de um “fitting” conforme apresentado no início dessa seção.

Após o valor da interfase para cada uma das misturas ser estimado é possível fazer uma comparação do tamanho da interfase para os diferentes tipos de misturas estudadas em função da fração volumétrica da interfase e da fração volumétrica de uma das fases da mistura.

Neste trabalho foram produzidas, conforme descrito na Tabela 3-4, as seguintes misturas de borrachas epoxidadas e não epoxidadas: SBR/NR, EpSBR/ENR, EpSBR/SBR, EpSBR/NR, ENR/NR e SBR/ENR.

O valor da interfase foi calculado considerando-se que o valor máximo do módulo de perda da interfase (G''_{IPH}) varia linearmente com a sua fração volumétrica e que a quantidade da interfase é proporcional a probabilidade de contato das duas fases, a qual (em uma primeira aproximação) é descrita pelo produto das frações volumétricas das borrachas (equação 4-19).

$$G''_{IPH} \sim \phi_{IPH} \sim \phi_A \cdot \phi_B \sim \phi_A \cdot (1 - \phi_A) \quad \text{Eq. 4-18}$$

Após ter sido estimado o valor da interfase conforme equação 4-19 foi possível a avaliação do comportamento da interfase em função do aumento de um dos componentes na mistura conforme mostra a Figura 4-35.

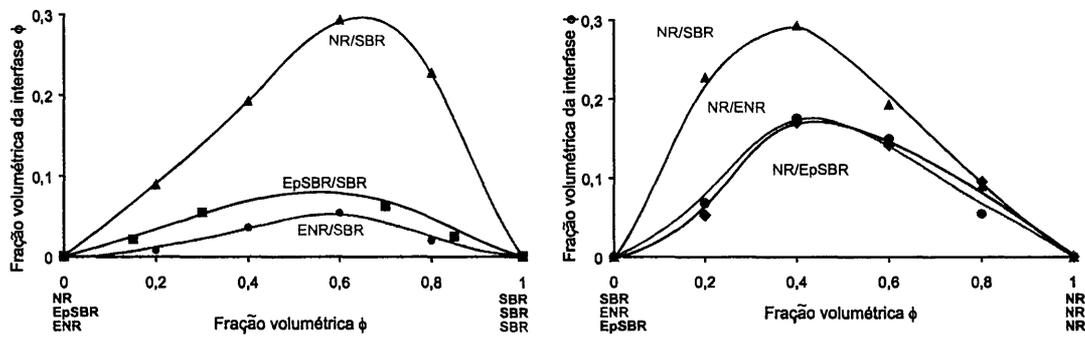


Figura 4-35: Comparação do tamanho da interfase para misturas NR/SBR, EpSBR/SBR e ENR/SBR, NR/ENR e NR/EpSBR a) em função da fração volumétrica de SBR e b) em função da fração volumétrica de NR.

Sabe-se que o tamanho da interfase existente em uma mistura é inversamente proporcional a diferença do parâmetro de solubilidade ($\Delta\delta_{23}$) dos componentes da mistura (equação 2-54). Sabe-se ainda que quanto menor a diferença entre os parâmetros de solubilidade dos componentes será obtida uma melhor compatibilidade na mistura [167].

Através da análise da Figura 4-35 pode ser estimado então, que quanto maior o valor da interfase, mais compatível são as misturas. Foi observado que dentre misturas apresentadas na Figura 4-35 a mais compatível é a mistura de NR/SBR, maior fração volumétrica na interfase, o que pode ser explicado devido a característica não polar das duas borrachas. Deve ainda ser lembrado que para uma mistura ser compatível os parâmetros de solubilidade das borrachas em estudo devem ser o mais próximos possíveis, de maneira que $\Delta\delta$ apresente o menor valor possível. Segundo estudos anteriores [164, 165, 176] δ aumenta com o aumento do teor de estireno na composição de borrachas do tipo SBR e δ também aumenta a medida que aumenta a polaridade da borracha. Foi também demonstrado que a compatibilidade de misturas de SBR e NR aumenta a medida que o teor de vinilas torna-se maior nas borrachas do tipo SBR [198], o que deve ser consequência da uma melhor interação das unidades isoprênicas da NR com as unidades vinílicas da SBR.

Este método apresenta porém a sua limitação, quando por exemplo são preparadas e avaliadas misturas de borrachas que apresentam temperaturas de transição vítrea muito próximas, como é o caso de misturas constituídas de ENR e EpSBR. Na Figura 4-36 tem-se o comportamento mecânico-dinâmico de sistemas constituídas de ENR ($T_g = -15^\circ\text{C}$) e EpSBR (-30°C). Nitidamente, apenas um máximo para o módulo G'' é detectado. Pela regra da temperatura de transição vítrea poder-se-ia inferir que o sistema seria perfeitamente miscível.

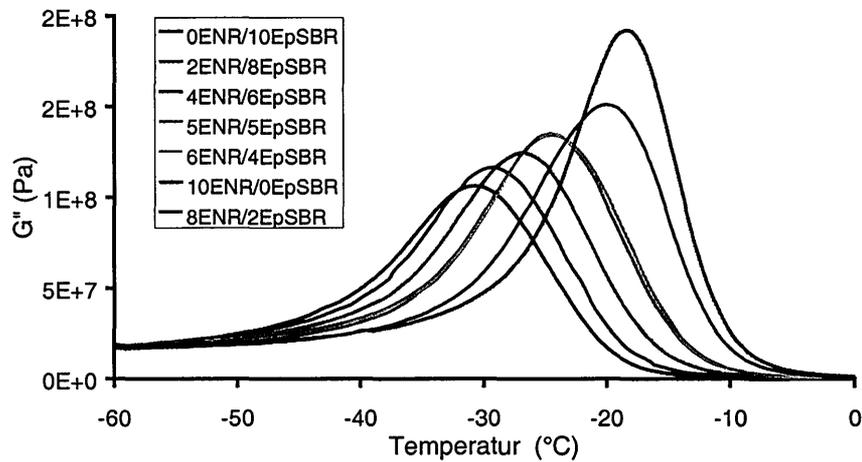
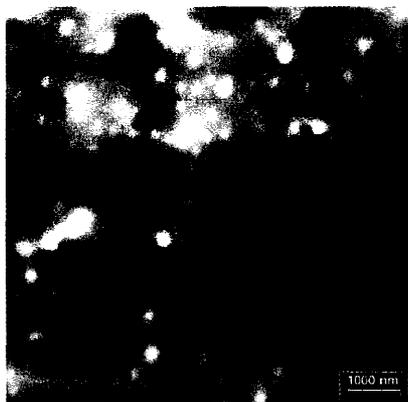


Figura 4-36: Módulo de perda para misturas de EpSBR/ENR a diferentes composições

Em um caso como este, um método alternativo de análise, mais sensível, e bastante utilizado para a análise morfológica e determinação qualitativa da compatibilidade de misturas é a microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

A Figura 4-37 apresenta duas imagens obtidas através da microscopia de transmissão para misturas de NR/SBR e ENR/EpSBR em uma composição 20/80.

a)



b)

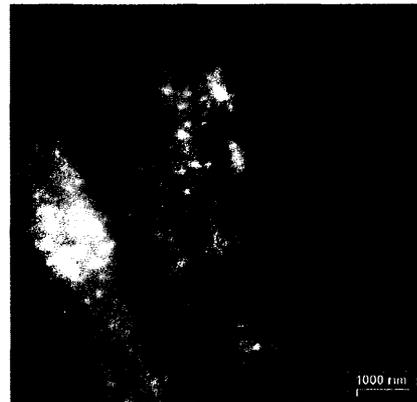


Figura 4-37: Micrografias de misturas físicas a) NR/SBR (20/80) e b) ENR/EpSBR (20/80)

Constata-se, que apesar da análise mecânico-dinâmica ter apresentado apenas uma transição para o caso da mistura de ENR/EpSBR (Figura 4-37b), a micrografia de transmissão mostra claramente a presença de duas fases distintas, a fase escura (contínua) sendo EpSBR e os pequenos domínios dispersos claros atribuídos a fase de ENR. A Figura 4-37a confirma a boa compatibilidade (vista através da presença de pequenos domínios) que existe entre as borrachas do tipo NR/SBR, o que está de acordo com o valor da interfase calculada.

A melhor compatibilidade obtida para a mistura ENR/EpSBR é atribuída a polaridade das duas borrachas. Como já discutido anteriormente na seção 4.3.7 com o aumento da polaridade

das borrachas, há uma maior interação entre as cadeias devido, por exemplo, a presença de grupamentos epóxidos e com isso essas borrachas tendem a ser mais compatíveis umas com as outras.

4.6 Vulcanizados contendo sílica como carga de reforço

Para o estudo das misturas contendo sílica como carga de reforço optou-se por trabalhar com uma SBR de baixo teor de epoxidação (7mol %) para a obtenção de misturas do tipo EpSBR/SBR mais compatíveis e com isso minimizar os efeitos decorrentes da migração preferencial da carga para uma das fases.

4.6.1 Análise do processo de vulcanização

A Figura 4-38 apresenta as curvas reométricas com os respectivos t_{90} , das formulações especificadas na Tabela 3-6 onde variou-seo teor de borracha epoxidada (EpSBR 7 mol% epoxidada) na mistura.

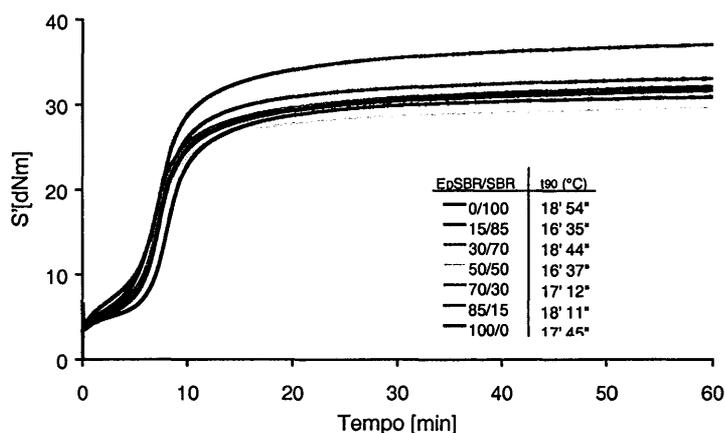


Figura 4-38: curvas reométricas utilizadas para a determinação do t_{90} (tempo ótimo de vulcanização)

É observado que há uma influência do teor de grupamentos epóxidos sobre o comportamento inicial da curva reométrica mesmo trabalhando-se com teores de epoxidação de apenas 7mol %. Esse comportamento ocorre devido ao enrijecimento das cadeias através da epoxidação conforme discutido nas seções 4.3.6 e 4.4.

Seguindo a análise da Figura 4-38 pode ser visto ainda que há um grande aumento do valor do torque, quando comparado com o material sem carga. Isso ocorre devido a interação do polímero com a carga cujo fenômeno será discutido nas seções 4.6.3 e 4.6.4.

4.6.2 Propriedades mecânicas

As medidas de tensão *versus* deformação foram realizadas seguindo o mesmo método empregado para as misturas de borrachas sem carga (seção 4.4.4).

A Figura 4-39 mostra a superposição das curvas tensão X deformação para o mesmo teor de carga (60phr) e o mesmo teor de agente de cura, sendo variado apenas o teor de borracha epoxidada (EpSBR 7mol%). É observado que baixos teores de epoxidação causam apenas uma pequena variação no perfil das curvas.

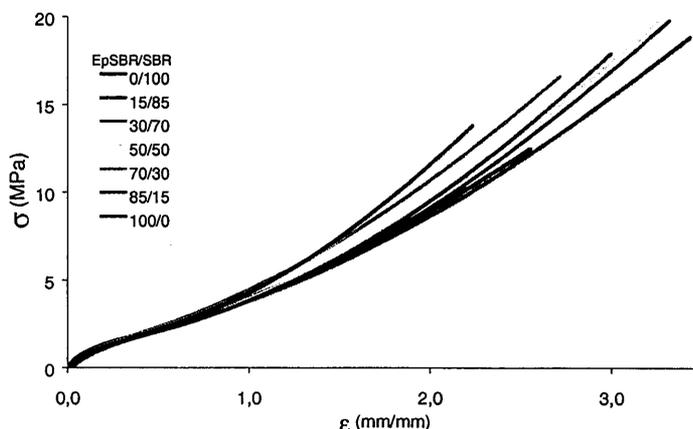


Figura 4-39: Variação do comportamento tensão X deformação em função do teor de EpSBR, (EpSBR com 7 mol% de epoxidação)

A Figura 4-40 apresenta um resumo das propriedades finais tensão e deformação na ruptura destes vulcanizados, determinados a partir das curvas da Figura 4-39.

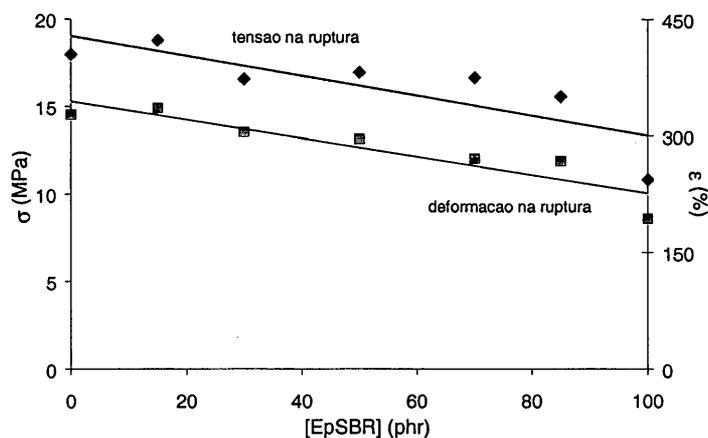


Figura 4-40: Influência da concentração de EpSBR sobre as propriedades das misturas EpSBR/SBR

Como pôde ser observado existe uma pequena tendência na diminuição do valor máximo de tensão e deformação no ponto de ruptura para as misturas EpSBR/SBR. Com o aumento da quantidade de borracha epoxidada, a mistura torna-se mais rígida e com isso mais suscetível ao fenômeno do rasgo, devido a formação de agregados de carga.

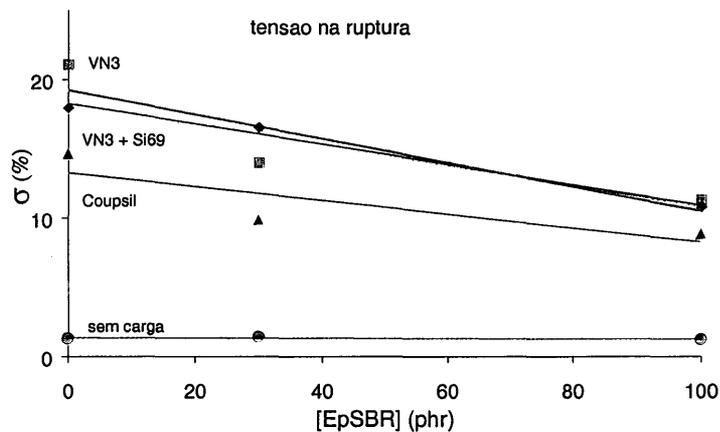
A formação de agregados de carga nas misturas carregadas é um fenômeno que ocorre conforme discutido na seção 2.5. Deve ainda ser considerado que os resultados apresentados na Figura 4-39 e Figura 4-40 foram obtidos com o uso de sílica silanizada como carga. Isto significa que a polaridade da sílica é menor do que para a sílica pura, logo a interação da sílica

com a borracha epoxidada diminui favorecendo a formação de agregados de carga influenciando, desta forma, as propriedades finais da mistura.

Diferentes alternativas têm sido estudadas para diminuir a interação entre das partículas de carga entre si, que levam a formação de agregados dificultando a dispersão da carga na matriz polimérica podendo levar propriedades finais que não apresentam um bom desempenho, como por exemplo menor resistência ao rasgo, entre outras. Dentre essas alternativas uma das mais utilizadas tem sido a silanização da sílica tanto *in situ*, como antes da mistura, conforme discutido na seção 2.5.

A Figura 4-41 mostra a influência dos diferentes tipos de cargas sobre as propriedades finais tensão e deformação na ruptura para misturas constituídas de SBR pura, EpSBR/SBR, 30/70 e EpSBR pura sem carga, com sílica pura (VN3), com sílica silanizada *in situ* durante a mistura (VN3 + Si69) e com sílica previamente silanizada (Coupsil).

a)



b)

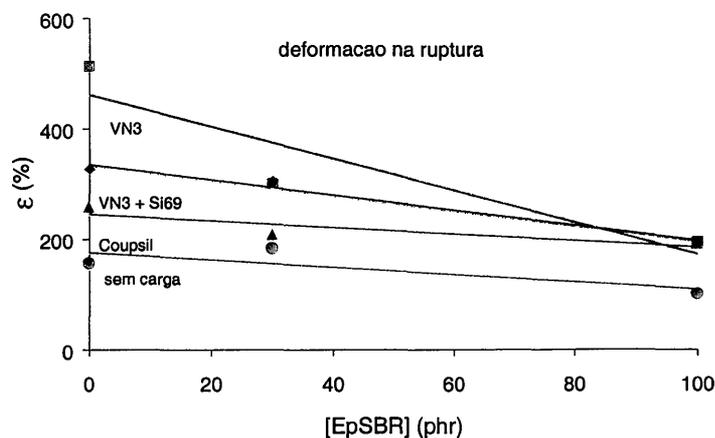


Figura 4-41: Influência da concentração de EpSBR sobre a) tensão de ruptura e b) deformação de ruptura para diferentes tipos de cargas nas misturas EpSBR/ESBR. VN3 (sílica pura), VN3+Si69 (reação de silanização feita durante a mistura na câmara do misturador) e Coupsil (sílica previamente silanizada)

Conforme já discutido, com o aumento da concentração de EpSBR há uma tendência a uma pequena diminuição da tensão e deformação na ruptura.

É observado na Figura 4-41 que com a carga, há um aumento tanto da tensão como da deformação na ruptura, devido ao reforço ocorrido pela introdução da carga. O reforço ocorre devido à interação entre o polímero e a carga e varia conforme a natureza da carga e da borracha. Isso reflete-se em todas as propriedades finais do material como visto para a tensão e deformação.

As medidas de tensão *versus* deformação não são suficientes para uma análise mais aprofundada do fenômeno de reforço. A partir dessas propriedades (tensão x deformação) pode ser formulada apenas uma idéia inicial do efeito da carga e por esta razão o reforço ocorrido nas misturas EpSBR/ESBR será discutido nas seções 4.6.3 e 4.6.4, após a apresentação das análises complementares (medidas mecânicas-dinâmicas).

4.6.3 Propriedades mecânicas-dinâmicas das borrachas com carga (módulo de torção)

O estudo das propriedades mecânico-dinâmicas das borrachas com carga foi feito seguindo o mesmo tipo de análise utilizado para as borrachas sem carga (seção 4.4.3). Um estudo comparativo do polímero sem carga e com diferentes tipos de cargas será apresentado e discutido.

A Figura 4-42 apresenta o módulo de perda (G'') em função da temperatura para os diferentes vulcanizados constituídos SBR pura, de EpSBR pura e da mistura EpSBR/SBR 30/70 com e sem carga.

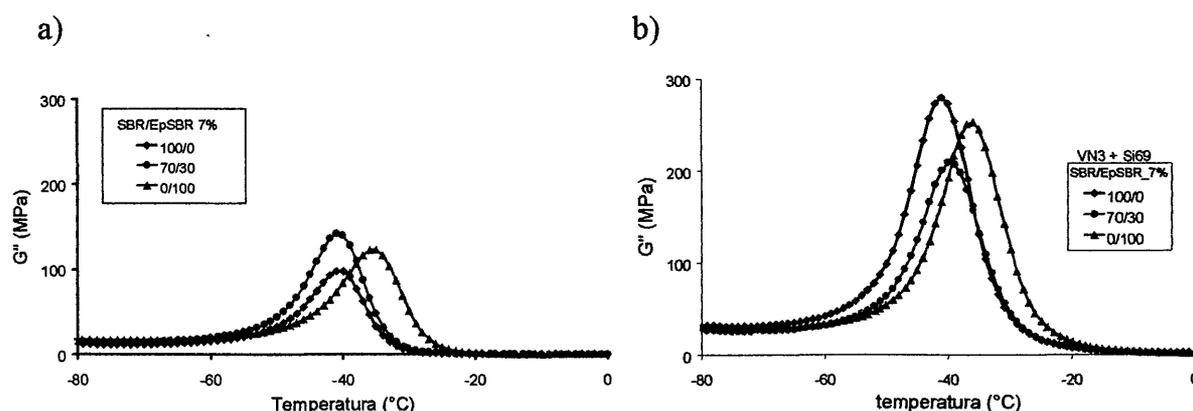


Figura 4-42: Influência do teor de borracha epoxidada (7 mol% de grupamentos epóxidos) sobre o módulo de perda (G'') em misturas físicas a) sem carga e b) com carga (60 phr). VN3 + Si69 indica que a silanização foi realizada *in situ* (dentro da câmara de mistura).

Como já comentado na seção 4.4.3 com o aumento do teor de borracha epoxidada na mistura há uma variação para temperaturas mais altas do máximo do módulo de perda (G''), que neste ponto está sendo considerado como a temperatura de transição vítrea do material (T_g).

A Figura 4-42 mostra claramente o aumento da T_g tanto para as borrachas sem carga (a) quanto para as borrachas com cargas (b), mesmo utilizando-se SBR com baixos graus de epoxidação (7 mol%).

A altura do máximo do módulo de perda (G'') está relacionada com a energia de dissipação da destruição da rede formada pela carga. O valor do máximo do módulo de perda é com isso dependente do estado de aglomeração da carga.

Uma análise da Figura 4-42(b) mostra que há um aumento marcante da altura do máximo do módulo de perda quando a carga é adicionada à mistura física de borracha e com isso pode ser considerado a existência de um mecanismo de reforço causado pela interação da carga com a borracha matriz.

A interação da carga com a borracha é dependente de vários fatores, entre eles podem ser destacados: a natureza da carga e da borracha (polar ou não polar), parâmetros de mistura (rotação dos rotores, temperatura e tempo, ordem de adição dos componentes), utilização de agente compatibilizante ou não e sistema de vulcanização.

A Figura 4-43 mostra a influência da carga (sílica) com e sem agente de acoplamento sobre a borracha pura, SBR (a), borracha pura epoxidada (7 mol%), EpSBR (b) e sobre mistura 30/70 (EpSBR/SBR)(c).

Deve ser considerado de que a superfície da sílica é coberta por grupos silanóis (Si-OH). Estes grupos apresentam a tendência de formar pontes de hidrogênio entre eles mesmos, resultando em aglomerados de sílica. Estes agregados têm um efeito negativo nas propriedades finais dos compostos, por isso tratamentos químicos da sílica, como silanização são necessários. A silanização pode ser feita durante a mistura na câmara do reômetro Haake (VN₃ + Si69) ou previamente em laboratório (Coupsil).

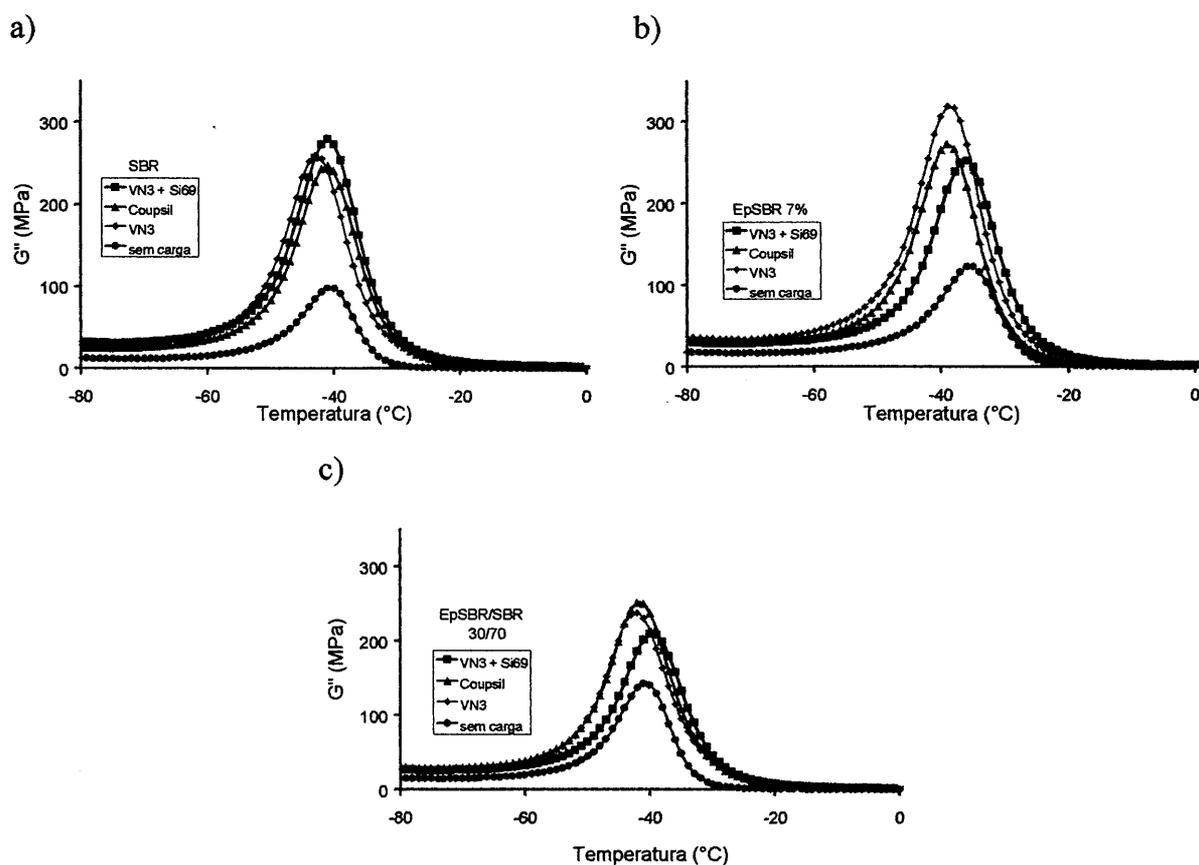


Figura 4-43: influência da carga sobre a borracha a) pura (SBR32), b) epoxidada (EpSBR-7mol% epoxidada) e c) mistura da borracha epoxidada e não epoxidada (EpSBR/SBR)

Considerando, primeiramente, as curvas do módulo de perda (G'') apresentadas na Figura 4-43 pode ser observado um aumento de aproximadamente 2-3 vezes no valor do máximo de G'' quando comparado ao do módulo da borracha pura sem e com carga, independente do tipo de carga.

Pode ser visto ainda pela Figura 4-43a) que o valor mais alto de G'' é obtido quando juntamente com a sílica é utilizado o agente de acoplamento (Si69) e a reação de silanização entre sílica e Si69 ocorre durante o processo de mistura dentro da câmara de mistura. Esse comportamento deve ocorrer devido a melhor interação da borracha (SBR32) não polar com a carga, que neste caso é menos polar devido a reação de silanização.

Já na Figura 4-43b) o valor mais alto do máximo de G'' é encontrado para a mistura com a sílica sem agente de acoplamento. Isto ocorre devido a interação dos grupamentos $-OH$ da sílica com os grupamentos epóxi da borracha epoxidada. Essa interação é formada através de pontes de hidrogênio que são interações muito fortes melhorando desta forma o mecanismo de reforço nesta mistura.

Sendo considerada a mistura da borracha não epoxidada, SBR, (70phr) com a borracha epoxidada, EpSBR, (30phr), Figura 4-43c) pode ser visto que quando a sílica previamente silanizada (Coupsil) é utilizada, é obtido o máximo de G'' , seguido pela sílica sem agente de acoplamento.

Quando a sílica é previamente silanizada (como no caso do Coupsil) alguns grupamentos $-OH$ da superfície da sílica são utilizados para a reação de silanização, conforme esquematicamente demonstrado na Figura 2-28. Desse modo há uma diminuição na polaridade da sílica em comparação com a sílica pura. Deve ainda ser lembrado que a borracha epoxidada apresenta baixo grau de epoxidação (7 mol%) e que neste caso se está trabalhando com uma mistura a qual contém apenas 30 phr de borracha epoxidada, isso significa uma quantidade muito pequena de grupamentos epóxi na mistura (~ 2%), mas que já são o suficiente para produzir um efeito sobre o mecanismo de reforço com características marcante.

A Figura 4-44 apresenta o mecanismo proposto para a reação entre a borracha epoxidada e a sílica.

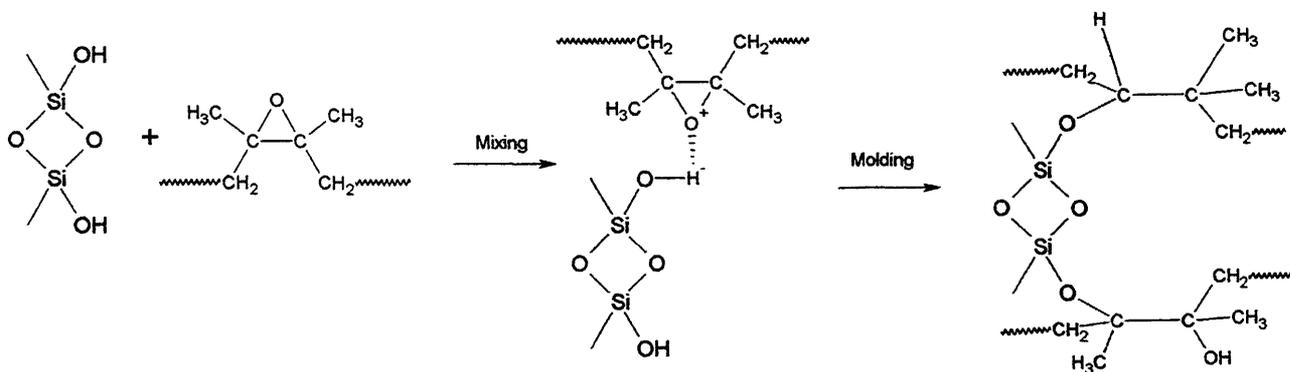


Figura 4-44: representação esquemática do provável mecanismo de reação entre a sílica e a borracha epoxidada [199]

Os grupamentos silanóis da superfície da sílica devem interagir fortemente com a borracha epoxidada através da formação de ligações do tipo pontes de hidrogênio e o teor de interações químicas deve depender do tempo de moldagem.

4.6.4 Propriedades mecânico-dinâmicas das borrachas com carga (cisalhamento)

Como comentado na seção 2.5.1, a utilização da carga nas misturas de borracha tem como principal objetivo promover o reforço dessas borrachas. Porém a formação de aglomerados de carga pode levar a um decaimento das propriedades de reforço, especialmente quando o material é submetido a variações de amplitudes de deformações.

A dependência das propriedades mecânicas em função da deformação do material é conhecido como efeito Payne e foi estudada através de medidas mecânicas-dinâmicas no módulo de cisalhamento, como descrito na seção 3.6.6.

A adição de carga aos compostos de borracha causa um importante impacto nas propriedades finais dos vulcanizados como pôde ser percebido através das análises das propriedades mecânico-dinâmicas, seção 4.6.3.

Os resultados obtidos, experimentalmente, para os diferentes tipos de cargas estudadas neste trabalho, através da variação da amplitude de cisalhamento a temperatura ambiente estão sumarizados nas figuras Figura 4-45 a Figura 4-48. Nota-se claramente uma diferença na interação da carga (sílica) com a borracha não epoxidada e epoxidada.

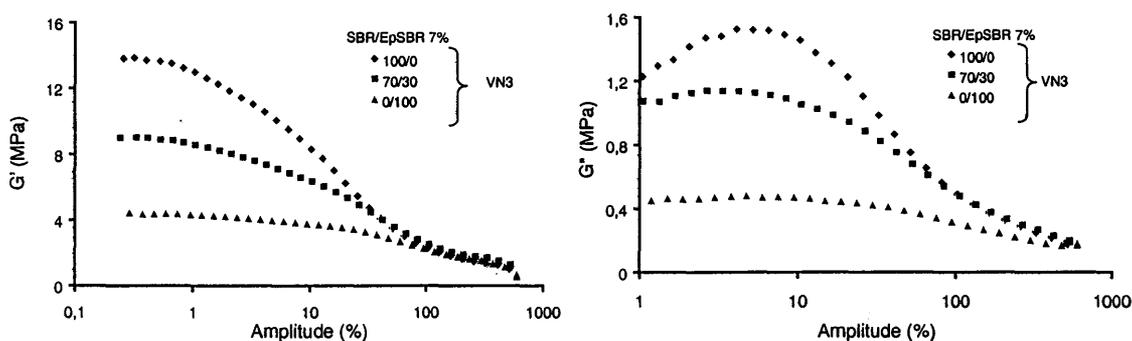


Figura 4-45: Influência do teor de epoxidação (7 % em mol) sobre o comportamento de borracha SBR contendo 60 phr de sílica (VN3), sobre as variações da amplitude de cisalhamento.

Analisando-se a Figura 4-45 e tomando-se como base a interação da borracha (SBR32), antes e após a modificação, com a sílica (VN3), observa-se que com o aumento do teor de borracha epoxidada há um decaimento do valor do platô no módulo G' e do valor máximo de G'' , indicando que existe uma diminuição do efeito Payne, ou seja, indicando que a rede tridimensional formada pela carga é mais estável para pequenas e médias deformações quando a borracha epoxidada é utilizada. A epoxidação da borracha (SBR) leva a uma melhor interação entre sílica e borracha epoxidada (EpSBR), mesmo sendo considerados pequenos graus de epoxidação. Para SBR 7 mol% epoxidada houve um decréscimo no valor do platô de G' de aproximadamente 3,5 vezes.

Esse comportamento pode ser explicado devido a interação química existente entre os grupos -OH presentes na superfície da sílica e dos grupamentos epóxi da borracha modificada que ocorrem conforme esquema da Figura 4-44.

Considerando a borracha (SBR32) antes da epoxidação é possível ser observada a influência do tipo de carga utilizada, como apresentado na Figura 4-46.

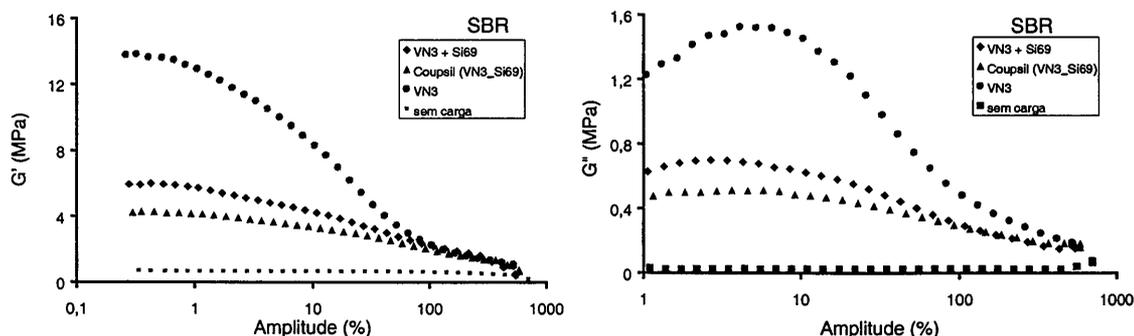


Figura 4-46: Influência do tipo de sílica (60 phr) sobre o comportamento da borracha não epoxidada (SBR) considerando variações da amplitude de cisalhamento.

Uma análise da Figura 4-46 mostra claramente o efeito do uso de agentes de silanização junto da sílica. É observado que o uso de apenas 6,5 phr de agente de silanização provoca um decaimento de 2,5 vezes do valor do platô de G' . Pode ser visto ainda que o uso da sílica previamente silanizada (Coupsil) apresenta um efeito ainda melhor do que a reação de silanização feita durante a mistura (VN3+Si69) diminuindo o valor do platô de G' em torno de 3 vezes.

A modificação da sílica polar (VN3) com o silano apolar (Si69), conhecida como reação de silanização, leva a um aumento da característica hidrofóbica da superfície da sílica o que reduz a forte tendência de formação de uma rede entre as partículas da própria sílica e formação de uma rede sílica-sílica, tornando a sílica mais compatível com a matriz apolar de SBR32.

Já para a borracha epoxidada (EpSBR) Figura 4-47 um outro comportamento foi observado.

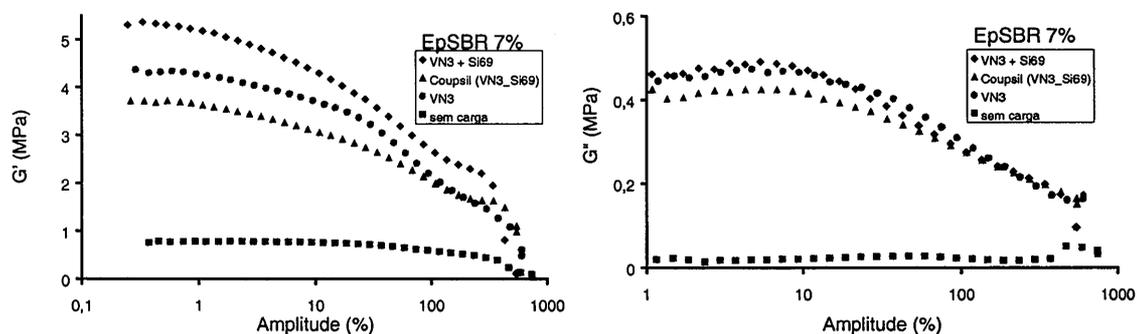


Figura 4-47: influência do tipo de sílica sobre o comportamento da borracha epoxidada (EpSBR- 7 mol%) considerando variações da amplitude de cisalhamento

A Figura 4-47 mostra que com o uso do agente de silanização junto da mistura houve um aumento do valor do módulo de G' . Isso ocorre devido ao fato da reação de silanização não ter sido completa dentro da câmara de mistura. A mistura entre EpSBR e Coupsil apresenta um valor ainda mais baixo do platô de G' do que para a sílica pura, o que demonstra a eficiência maior do Coupsil.

A avaliação da influência da carga em misturas de SBR/EpSBR, Figura 4-48, mostra um comportamento semelhante ao da SBR antes da epoxidação, Figura 4-46, porém com uma marcante diminuição do valor do platô de G' .

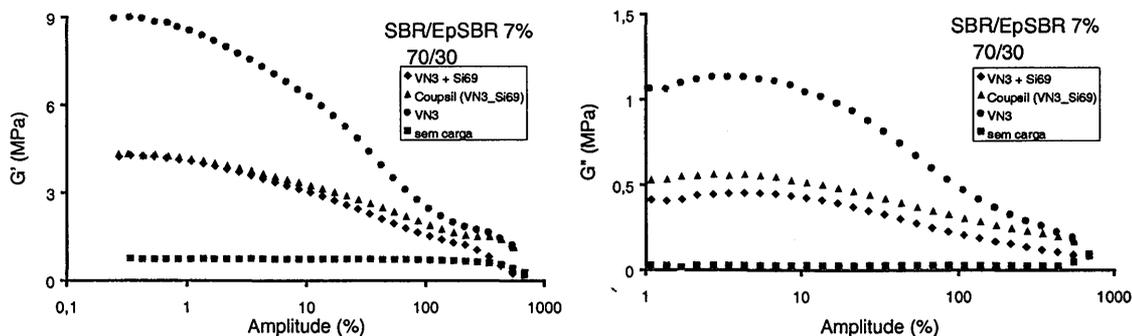


Figura 4-48: influência do tipo de sílica sobre o comportamento da mistura SBR/EpSBR (70/30) considerando variações da amplitude de cisalhamento

Para análise da Figura 4-48 deve ser considerado que está sendo trabalhado com uma mistura SBR/EpSBR (70/30) onde a maior parte da mistura é constituída de borracha com menor polaridade. Como esperado, tanto o uso do agente de silanização como o da sílica previamente silanizada, leva a um menor valor do platô de G' , devido a melhor interação entre sílica silanizada e polímero de menor polaridade. Porém vale a pena ressaltar que o valor do platô de G' da mistura – SBR/EpSBR – ($G_0' = 9\text{MPa}$) é praticamente a metade do mesmo valor apresentado pela a borracha não epoxidada – SBR – ($G_0' = 14\text{MPa}$).

Isto prova que a introdução de pequenas quantidades de grupamentos epóxi na mistura leva a uma grande melhoria na interação da sílica com a borracha, melhorando as propriedades da mesma dessas borrachas.

5 CONCLUSÕES

- Utilizando-se uma mistura de ácido clorosulfônico e tetrahidrofurano foi possível a obtenção de polímeros modificados com baixos graus de sulfonação.
- A obtenção de baixos graus de maleinização e com isso diminuição do teor de gel foi possível através do uso de concentrações extremamente baixas de agente iniciador de reação.
- Foi possível epoxidar com boa reprodutibilidade SBR's em diferentes graus através do controle do tempo reacional, temperatura e concentração dos reagentes com um mínimo de reações secundárias,
- Foi possível também a determinação da energia de ativação (E_a) da reação de epoxidação para o sistema SBR-32/HCOOH/H₂O₂, cujo valor encontrado foi de 58 kJ/mol.
- O material epoxidado apresenta um aumento da temperatura de transição vítrea, T_g , e um aumento do tempo de relaxação das cadeias devido ao aumento da polaridade e com isso maior interação entre as moléculas poliméricas (aumento do coeficiente de atrito).
- Polímeros com distribuição de massa molecular larga apresentam tempos de relaxação maiores do que polímeros com uma distribuição de massa molecular estreita, devido à diferença do tempo de relaxação das cadeias curtas e longas. Porém nenhuma influência da distribuição da massa molecular foi observada quanto a obtenção do teor de epoxidação. Foi observado que, independentemente, da distribuição da massa molecular, o teor de epoxidação tem uma influência muito semelhante junto ao tempo de relaxação, identificado através do "cross over". O tempo de relaxação das cadeias aumenta em aproximadamente uma potência de 10 com um grau de epoxidação de 30 mol%.
- Tanto a variação do teor de enxofre como a variação do teor de borracha epoxidada, apresentam uma grande influência sobre os vulcanizados obtidos a partir da mistura EpSBR/SBR.
- O aumento do teor de borracha epoxidada nas misturas diminui o tempo de indução (scorch time) drasticamente.
- Através das análises mecânicas pode ser observado, também, que com o aumento do teor de borracha epoxidada é obtido um aumento do módulo de Young, módulo de cisalhamento e na densidade de reticulação.
- A epoxidação apresenta uma grande influência sobre a morfologia das misturas entre borrachas epoxidadas e borrachas não epoxidadas. Foi observado que as misturas que apresentaram maior compatibilidade foram as misturas NR/SBR e ENR/EpSBR, onde a última apresentou o maior grau de compatibilidade comprovado através da presença de domínios bastante pequenos.
- A utilização da sílica sem agente de acoplamento apresentou a melhor interação com o polímero epoxidado, devido interação dos grupamentos epóxi com os -OH presentes na superfície da sílica. Ao se utilizar sílica silanizada parte dos grupamentos -OH da sílica são utilizados na reação com o agente de acoplamento (Si69) e a interação com os grupamentos epóxi presentes na borracha modificada torna-se mais fraca.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinação dos parâmetros de solubilidade (δ) e interação (χ) das borrachas com diferentes teores de modificação
- Estudo da interação do polímero epoxidado com cargas tipo sílicas com alta capacidade de dispersão.
- Estudo da distribuição de cargas nas misturas vulcanizadas de polímeros epoxidados.
- Morfologia das misturas com e sem carga através de microscopia eletrônica (TEM e AFM)
- Síntese de microgéis epoxidados com base em SBR-látex para utilização como carga

7 BIBLIOGRAFIA

- 1 N. P. Cheremisinoff (volume editor), S. Roy, B. R. Gupta, and S. K. De, *Elastomer Technology Handbook*, (1993) 635.
- 2 M. Rigdahl e A. Eisenbe; *Polymer Preprints* **20(2)** (1979) 269
- 3 A. Mokrini e J. L. Acosta; *Polymer* **42** (2001) 9
- 4 J. Sheng, X. L. Lu e K. d. Yao; *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A27(2)** (1990) 167
- 5 Z. Mitov e R. Velichkova; *Eur. Polym. J.* **29(4)** (1993) 597
- 6 Z. Mitov e R. Velichkova; *Eur. Polym. J.* **29(4)** (1993) 603
- 7 H. M. Wilhelm e M. I. Felisberti; *J. Appl. Polym. Sci.* **83** (2002) 2953
- 8 R. Pummer e P. A. Burkhard; *Über Kautschuk. Ber.*, **55**, (1922) 3458
- 9 D. Zuchowska; *Polymer*, **21**, (1980) 514.
- 10 C. S. L. Baker, I. R. Gelling e R. Newell; *Rubber Chemistry and Technology* **58** (1985) 67
- 11 M. L. Hallensleben, H. R. Schmidt e R. H. Schuster; *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **227** (1985) 87.
- 12 P. Wichacheewa e A. e. Woodward; *J. Polym. Sci.: Polym. Physics Edition*; **16** (1978) 1849.
- 13 H. S. Makowski, M. Lynn e D. H. Rotenberg; *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A4(7)** (1970) 1563.
- 14 K. Udipi; *J. Appl. Polym. Sci.*, **23** (1979) 3301.
- 15 K. Udipi; *J. Appl. Polym. Sci.*, **23** (1979) 3311.
- 16 S. Ming Wang and R.C.-C. Tsiang; *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **34** (1996) 1483.
- 17 X. Wang, H. Zhang, Z. Wang e B. Jiang; *Polymer* **38(21)** (1997) 5407
- 18 N. V. Bac, L. Terlemezyan e M. Mihailov; *J. Appl. Polym. Sci.* **42** (1991) 2965
- 19 S. Varughese, D. K. Tripathy e S. K. de Kharagpur; *Kautschuk Gummi und Kunststoffe* **43(10)** (1990) 871
- 20 A. S. Hashim e S. Kohjiya; *Kautschuk Gummi und Kunststoffe* **46(3)** (1993) 208
- 21 G. J. van Amerongen; *Rubber Chemistry and Technology* () 921
- 22 W. J. MacKnight e R. D. Lundberg; *Rubber Chemistry and Technology* **57** (1984) 652
- 23 A. Eisenberg e M. King; *Ion-Containing Polymers*, Academic, New York, 1977
- 24 R. A. Weiss e R. D. Lundberg; *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Edition* **18** (1980) 3427
- 25 R.D. Lundberg, H.S. Makowski e L. Westerman; *Adv. Chem. Ser.* **187** (1980) 67
- 26 N. Caretta, V. Tricoli e F. Picchioni; *J. Membrane Sci.* **166** (2000) 189
- 27 Publicação interna (IG Farben) DRP 572980 (1933)
- 28 S. Miron, G. H. Richter; *J. Am. Chem. Soc.*; **71** (1949) 453

- 29 H.S. Makowski, R.D. Lundberg, G.H. Singhal: US 3,870,841 (1975)
- 30 G.P. O'Farrel, G.E. Sernik: US 3836511 (1974)
- 31 G.P. O'Farrel, E.N. Kersge: US 4105647 (1978)
- 32 R.D. Lundberg, H.S. Makowski, J.Bock T. Zawadski: US 4157432 (1979)
- 33 R.D. Lundberg, H.S. Makowski, J.Bock: US 4184988 (1980)
- 34 C.S.H. Chen, F.C. Schwab, E.W. Sheppard: US 4120801 (1978)
- 35 D. N. Schulz e S. R. Turner; Rubber Chem. Tech. **55** (1982) 809
- 36 A. Mokrini e J. L. Acosta; Polymer **42** (2001) 9
- 37 H. Li, J. Liu, F. Zhu e S. Lin; Polymer International **50** (2001) 421
- 38 M. Rigdahl e A. Eisenbe; Polymers Preprints **20** (1979) 269
- 39 H. Xie, J. Xu e H. Hu; J. Macromol. Sci.-Phys. B **39(4)** (2000) 569
- 40 I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Addition to French 701,102 (June 21, 1933)
- 41 R. G. R. Bacon e E. H. Farmer; Rubber Chemistry and Technolgy **12** (1939) 200
- 42 J. L. Bras; Chemistry and Technolgy **19** (1946) 313
- 43 J. L. Bras; Chemistry and Technolgy **19** (1946) 319
- 44 J. L. Bras e P. Compagnon; Chemistry and Technolgy **20** (1947) 938
- 45 H. P. Brow e C. F. Gibbs; Chemistry and Technolgy **28** (1955) 937
- 46 F. Ferrero, M. Panetti e G. B. Saracco; Chim. Ind. **66(1)** (1984) 3
- 47 F. Die e A. Hasegawa; J. Appl. Polym. Sci. **18** (1974) 963
- 48 D. Jia, Y. Luo, Y. Li, H. Lu, W. Fu e W. L. Cheung; J. Appl. Polym. Sci. **78** (2000) 2482
- 49 C. Wu, C. Chen, E. Woo e J. Kuo; J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **31** (1993) 3405
- 50 A. V. Machado, J. A. Covas e M. van Duin; Polymer **42** (2001) 3649
- 51 S. H. P. Bettini e J. A. M. Agnelli; J. Appl. Polym. Sci. **74** (1999) 247
- 52 E. Passaglia, S. Ghetti, F. Picchioni e G. Ruggeri; Polymer **41** (2000) 4389
- 53 A. R. Luxton; Rubber Chemistry and Technologie, **54(3)** (1981) 596
- 54 C. Pinazzi, J. C. Danjard e R. Pautrat; Bull. Soc. Chem. France **2** (1961) 433
- 55 J. Saelao e P. Phinyocheep; 9th International Seminar on Elastomers, Abril 2003, Kyoto, Japão, pág. 13
- 56 R. P. Hanzlink, G. Shearer; J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 5231
- 57 H. Kwart, D. M. Hoffman; J. Am. Chem. Soc. **31** (1966) 419
- 58 P. D. Bartlett; Rec. Chem. Progr. **11** (1950) 47.
- 59 B. M. Lynch e K. H. Pausacker; J. Chem. Soc. (1955) 1525.
- 60 R. E. Parker e N. S. Isaacs; Chemicals Rewiews **59** (1959) 737.
- 61 R. B. Bach, C. Canepa, J. E. Winter e P. E. Blanchette; J. Org. Chem. **62**, (1997) 5191.

- 62 V. G. Dryuk; *Tetrahedron*, **32** (1976) 2855.
- 63 X. Jian, A. S. Hay; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **29** (1991) 1183.
- 64 S.F. Thomas, P. W. Poole; *J. Appl. Polym. Sci.*, **47** (1993) 1255.
- 65 W. K. Huang, G. H. Hsieue, W. H. Hou; *J. Appl. Polym. Sci.*, **26** (1988) 1867.
- 66 S. Gnecco, A. Pooley and M. Krause, *Polymer Bulletin*, **37** (1996) 609.
- 67 S. C. Ng, L. H. Gan; *European Polym. J.*, **17** (1981) 1073.
- 68 M. M. Jacobi, T. L. A. C. Rocha, R. H. Schuster, C. P. Neto e C. G. Schneider; *Kautschuk Gummi und Kunststoff*; **55(11)** (2002) 590
- 69 M.M. Jacobi, C.K. Santin, E.M. Vigânico, R.H.Schuster presented at The IX International Macromolecular Colloquium, Gramado, RS, Brasil, November, 20
- 70 G. V. Thomas e M. R. Nair; *Kautschuk Gummi und Kunststoff* **5** (1997) 398
- 71 I. A. Tutorski, I. D. Khodghayeva e B. A. Dogadkin; *Polym. Sci. USSR* **16** (1974) 187
- 72 S. C. Ng, L. H. Gan; *European Polym. J.*, **22** (1986) 543
- 73 D. Swern, T. W. Findley, G. N. Billen e J. T. Scanlan; *Analyt. Chem.* **19** (1947) 414
- 74 R. R. Jay; *Analyt. Chem.* **36** (1964) 667
- 75 J. E. Davies e M. J. R. Loadman; *Brit. Polym. J.* **16** (1984) 134
- 76 H. R. Schmidt „ Epoxidierung von Poly(cis-1,4-isopren)-Mikrogelen“, Trabalho de diplomação, Universität Hannover (1994)
- 77 A. J. Dubertaki e C. M. Miles; *Anal. Chem.* **37** (1965) 1231
- 78 M. A. Golub, M. S. Hsu e L. a. Wilson; *Rubber Chemistry Technology* **48** (1975) 953
- 79 D. R. Burfield, L. K. Lim K. S. Law e S. Ng; *Polymer* **25** (1984) 995.
- 80 R. V. Gemmer e A. Golub; *J. Pol. Sci. Polym. Chem. Ed.* **16** (1978) 1985
- 81 M.S.C. Perera, J. A. Elix e J. H. Brandbury; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **26** (1988) 637.
- 82 U. W. Gedde „Polymer Physics“ Chapman & Hall, London (1995)
- 83 Cowie, J. M. G.; “Chemie und Physik der synthetischen Polymeren”, Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, (1997)
- 84 L. H. Sperling; “Introduction to physical polymer science”, 2nd edition, John Wiley & Sohn, (1992)
- 85 G. Heinrich, N. Rennar e H. Dumler; *Kautschuk Gummi und Kunststoffe* **1** (1996) 32
- 86 A. K. Sircar e M. Drake: In R. D. Corsaro e L. H. Sperling (eds.): Sound and vibration damping with polymers. ACS, Washington, DC (1990) 132
- 87 J. D. Ferry, “Viscoelastic Properties of Polymer”, 2nd ed., J. Wiley, New York (1970)
- 88 M. P. Stevens; “ Polymer Chemistry, An introduction”, Oxford University (1990)
- 89 V. R. Gowariker, N. V. Viswanathan e S. Jayadev; “Polymer Science”, John Wiley & Sons (1986)

- 90 J. Mark, et al; Physical properties of polymer, ACS Professional reference Book, American Chemistry Society (1993)
- 91 J. J. Aklonis e W. J. MacKnight; "Introduction to polymer viscoelasticity", John Wiley & Sons 2nd Ed. (1983)
- 92 F. Bueche, "Physical properties of polymers", John Wiley & Sons, New York (1962)
- 93 R. S. Lakes, "Viscoelastic solids" CRC Press (1988)
- 94 S. F. Sun, "Physical chemistry of macromolecules: basic principles and issues, John Wiley & Sons, New York (1994)
- 95 H-G. Elias, "Polymere: Von Monomeren und Makromolekülen zu werkstoffen; eine Einführung", Hüthig & Wepf Verlag, Hüthig GmbH (1996)
- 96 U. Eisele, "Introduction to polymer physics" Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1990)
- 97 M. L. Williams, R. F. Landel e J. D. Ferry, J. Amer. Chem. Soc. **77** (1955) 3701
- 98 P. G. de Gennes, J. Phys. Lett., **35 L** (1974) 133
- 99 M Doi e S. F. Edwards; J. Chem. Soc. Faraday Trans II **74** (1978) 1802
- 100 R. W. Cahn, P. Haaren e E. J. Krames; "Materials science and technology: Structure and Properties of Polymers" Vol.12, Volume editor E. L. Thomas, VCH (1993)
- 101 J. Meier, E. Giebeler, M. Klüppel and R. H. Schuster, presented at a meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Providence, Rhode Island, April, 2001.
- 102 T. L. A. C. Rocha, M. M. Jacobi, R. H. Schuster, J. Meier e D. Samios; apresentado no IX International Macromolecular Colloquium, Gramado, RS, Brasil, November, 2001.
- 103 S. F. Edwards, Proc. Phys. Soc. **91**, 513 (1967)
- 104 P. G. de Gennes, J. Chem. Phys., **55** (1971) 572.
- 105 P. G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", (1979), Cornell University Press, Ithaca.
- 106 M. Doi, S. F. Edwards, J. Chem. Soc. Faraday Trans II, **74** (1978) 1789, 1802, 1818; **75** (1979), 38.
- 107 R. H. Colby, L. J. Fetters e W. W. Graessley; Macromolecules **20** (1987) 2226
- 108 G. C. Berry e T. G. Fox, Adv. Polym. Sci. **5** (1968) 261
- 109 D. S. Pearson, G. Ver Strate, E. Van Meerwall e C. F. Schilling, Macromolecules **20** (1987) 1133
- 110 M. Doi, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. **19** (1981) 265
- 111 M. Rubinstein e R. H. Colby; J. Chem. Phys. **89** (1988) 5291
- 112 M. Akiba e A. H. Hashim; Prog. Polym. Sci. **22** (1997) 475
- 113 A. K. Bhowmick, M. M. Hall e H. A. Benarey; "Rubber Products Manufacturing Technology" (volume editor) (1994) 315
- 114 P. J. Flory; "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca; N. Y. (1953)
- 115 N. J. Morrison, M. Porter, Rubber Chem. Technol. **57** (1984) 63

- 116 A. J. Tinker, *Rubber Chem. Technol.* **68** (1995) 461
- 117 A. J. Tinker, *Rubber Chem. Technol.* **63** (1990) 503
- 118 A. Y. Coran, "Vulcanization", em: J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich, "Science and Technology of Rubber", Academic Press, San Diego, 2. Aufl., pág.339 (1994)
- 119 A. V. Chapman, M. Porter; "Sulphur Vulcanization Chemistry", em: A. D. Roberts, "Natural Rubber Science and Technology", Oxford Science Publications, Oxford, pág. 511, (1988)
- 120 J. Kiesekamp, H. R. Schmidt, R. H. Schuster, Untersuchungen zur Wirksamkeit nitrosaminfreier Beschleuniger, Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsgemeinschaften, AIF-Bericht 10231, (1997)
- 121 B. Saville e A. A. Watson, *Rubber Chemistry and Technology* 100
- 122 T. A. Vilgis e G. Heinrich; *Macromol. Theory Simul.* **3** (1994) 271
- 123 M. A. M. Bandeira; "Síntese e Caracterização de Reticulados Heterogêneos Tridimensionais", dissertação de mestrado –IQ-UFRGS (1995)
- 124 J. E. Mark; *Rubber Chemistry and Technology* **55** (1982) 762
- 125 T. A. Vilgis e G. Heinrich; *Kautschuk Gummi und Kunststoff* **12** (1992) 1006
- 126 M. Mooney; *J. Appl. Phys.* **11** (1940) 582
- 127 M. Mooney; *J. Appl. Phys.* **19** (1948) 434
- 128 R. S. Rivlin; *Trans. R. Sol. (Lond)* **A240** (1948) 459, 491 e 509
- 129 L. Mullins e A. G. Thomas; *J. Polym. Sci.* **43** (1960) 13
- 130 V. Subramanian, S. Ganapathy e K. R. Sehadri; *Rubber World* **2** (1997) 217
- 131 R. H. Schuster; "Füllstoffe" em W. Hofman e H. Gupta "Handbuch der Kautschuktechnologie", Gupta Verlag, (2001) Capítulo 8.1 e 8.2 pág.1
- 132 G. Kraus; *Angew. Makromol. Chem.* **60/61** (1977) 215
- 133 F. Sommer e F. Röthemeyer; "Kautschuk Technologie –Werkstoffe, Verarbeitung und Produkte", Hanser, (2001)
- 134 G. Kraus; "Reinforcement of elastomers by carbon black", Wiley-Interscience Publ. (1965)
- 135 A. R. Payne; *Rubber Chemistry and Technology* **37** (1964) 1190
- 136 A. M. Gessler; W. M. Hess e A. I. Medalia; *Plast. Rubber Process* **3** (1978) 1, 37, 109, 141
- 137 A. I. Medalia; *Rubber Chemistry and Technology* **51** (1978) 437
- 138 M. Gerspacher, C. P. O'Farrel e H. H. Young; *Kautschuk Gummi und Kunststoffe* **47** (1994) 349
- 139 J. E. Callan, W. H. Hess e C. E. Scott; *Rubber Chemistry and Technology* **44** (1971) 814
- 140 F. Bueche; *J. Appl. Polym. Sci.* **5** (1961) 271

- 141 W. Niedermeyer, J. Stiersdorfer, S. Kreitmeier, O. Metz e D. Göritz; *Rubber Chemistry and Technology* **67** (1994) 148
- 142 A. I. Medalia; *Rubber Chemistry and Technology* **60** (1987) 45
- 143 M. Gerspacher, C. P. O'Farrel, H. H. Young e C. Tricot; *Rubber World* **214** (1996) 6
- 144 M. Klüppel e G. Heinrich; *Rubber Chemistry and Technology* **68** (1995) 623
- 145 A. R. Payne, *J. Appl. Polym. Sci.* **3** (1960) 127
- 146 A. R. Payne, *Rubber Plast. Age* **42** (1961) 963
- 147 J. R. S. Waring, *Trans. Inst. Rubber Ind.* **26** (1950) 4
- 148 K. E. Gui; C. S. Wilkinson e s. D. Gehman, *Ind. Eng. Chem.* **44** (1952) 720
- 149 A. R. Payne e R. E. Whittaker, *Rubber Chemistry and Technology* **44** (1971) 440
- 150 M. Gerspacher; world Amazon Rubber Conference, Manaus, Brasil (1999)
- 151 U. Görl; "Füllstoffe" em W. Hofman e H. Gupta "Handbuch der Kautschuktechnologie", Gupta Verlag, (2001) Capítulo 8.3 pág.75
- 152 S. Wolff; *Kautschuk Gummi und Kunststoffe* **41** (1988) 674
- 153 "Silicas, silicates e derivates: Manufacture, properties and applicatons", *Inf. Chim.* **243** (1983) 287
- 154 H. Ferch e H. E. Toussaint; *Kautschuk Gummi und Kunststoffe* **49** (1996) 589
- 155 W. M. Hess et al; *Kautschuk Gummi und Kunststoffe* **26** (1973) 344
- 156 J. Ziegler; tese de doutorado (em preparação) Universität Hannover (2003)
- 157 T. Früh; "Der Einfluß von funktionalisierten Poly(butadien)-Mikrogelpartikeln auf die Eigenschaften von Zweiphasigen Elastomervulkanisaten", tese de doutorado Universität Hannover (1996)
- 158 M. Müller; "Einflußgrößen der Verstärkung elastomerer Werkstoffe durch polymere und klassische Füllstoffe", tese de doutorado, Universität Hannover (2002)
- 159 L. P. Ziemianski, C. A. Pagano, M. W. Ranney e A. Melnikoff; "The improvement of physical properties of filled elastomers by use of organo-functional silanes" apresentado no 4º International Rubber Symposium, London (1969)
- 160 D. W. Sindorf e G. E. Maciel; *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3767.
- 161 U. Görl, A. Hunsche, A. Müller e Th. Göbel; *Kautschuk Gummi und Kunststoffe* **50** (1997) 881.
- 162 U. Görl e A. Hunsche; "Advanced investigations into silica/silane reaction system" apresentado no ACS-Meeting, Lousville, Kentucky/USA, outubro (1996)
- 163 A. Hunsche e U. Görl; paper apresentado no Euro-filler Meeting'95, Mulhouse/France, Setembro (1995)
- 164 R. H. Schuster; "Verträglichkeit von Kautschuken in Verschnitten", Teil 2, Grünes Buch 43, WdK, Frankfurt (1996)

- 165 V. Peterseim; “Quantitative Betrachtung der Verträglichkeit von Kautschuken und Untersuchungen zur Rußdistribution und –dispersion”, Tese de doutorado, Universität Hannover (1995)
- 166 R. Koningsfeld, L. A. Kleintjens e H. M. Schoeffellers; *Pure Appl. Chem.* **39** (1974) 1
- 167 H. Tompa; “Polymer Solutions” Butterworth & Co., London (1956)
- 168 R. Koningsfeld; L. A. Kleintjens; *Macromolecules* **4** (1971) 637
- 169 I. Prigogine; “The Molecular Theory of the Solutions”, North Holland Publishing Co., Amsterdam (1957)
- 170 G. Gee e L. R. G. Treloar, *Trans. Faraday Soc.* **38** (1942) 147
- 171 D. R. Paul e S. Newman,; “Polymer Blends” Capítulo 2; Academic Press, New York (1978)
- 172 G. Thielen, M. L. Hallensleben e R. H. Schuster; *Kautschuk Gummi und Kunststoffe* **44** (1991) 1169
- 173 A. B. Van Arkel e
- 174 M. Klüppel, R. H. Schuster e J. Schaper; *Rubber Chemistry and Technology* **72** (1999) 91
- 175 R. H. Schuster, J. Meier e M. Klüppel; *Kautschuk Gummi und Kunststoffe* **11** (2000) 663
- 176 H-M. Issel; “Thermodynamische und rheologische Steuerung der Materialeigenschaften von Elastomesytemen durch tran-Poly(octenylen), Tese de doutorado, Universität Hannover (1993)
- 177 E. Helfand e Y. Tagami; *J. Chem. Phys.* **56** (1971) 3591
- 178 F. Brochard, J. Jouffroy e P. Levison; *Macromolecules* **16** (1983) 1638
- 179 A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* **22** (1951) 1471
- 180 L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen & Co., New York, 1964
- 181 C. Roux, R. Pautrat, R. Cheritat, F. Ledran e J. c. Danjard; *J. polym. Sci., Part C.* **16** (1969) 4687.
- 182 M. Aguiar, S. C. Menezes and L. Akcelrud; *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, (1997) 3397
- 183 D. Zuchowska; *Polymer*, **22**, (1981) 1073
- 184 M. M. Jacobi, C.K. Santin, E.M. Vigânico, R.H.Schuster apresentado no IX International Macromolecular Colloquium, Gramado, RS, Brasil, Novembro, 2001.
- 185 S. Varughese, D. K. Tripathy e S. K. De; *Kautschuk Gummi und Kunststoff* **10**, (1990) 871.
- 186 S. C. Ng e K. K. Chee; *Rubber Chemistry and Technologie*, **62**, (1988) 585.
- 187 A. G. Margaritis e N. N. Kalfoglou; *European Polymer Journal*, **24(11)** (1988) 1043.
- 188 M. Nasir e C. h. Choo; *European Polymer Journal*, **25(4)** (1989) 355.
- 189 P. E. Rouse, Jr., *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1272

- 190 M. Doi e S. F. Edwards, “The Theory of Polymer Dynamics”, Oxford Science Publications (1986).
- 191 J. Meier; “Untersuchungen und Modellierungen zur linearen Viscoelastizität vom Poly (Styrol-co-Butadien)”, Tese de doutorado, Technischen Universität Clausthal (2002).
- 192 M. Säwe, Dissertação em preparação, Universität Hannover.
- 193 G. Heinrich, N. Rennar e J. Stähr, *Kautschuk Gummi und Kunststoff* **45** (1992) 442.
- 194 G. Heinrich, E. Straube e G. Helmis; *Adv. Polym. Sci.* **85** (1988) 33
- 195 M. Klüppel e J. Schramm; *Macromol. Theory Simul.* **9** (2000) 742
- 196 M. Klüppel, R. H. Schuster e G. Heinrich; *Rubber Chemistry and Technology* **70** (1997) 243.
- 197 A. J. Tinker, apresentado no International Rubber Conference, Moscow, setembro (1994)
- 198 T. L. A. C. Rocha, C. Rosca, J. Ziegler e R. H. Schuster; “Einfluss der Mikrostruktur von NR und SBR auf die Phasenmorphologie”, apresentado no 11º Problemseminar Polymermischungen, Merseburg, Alemanha, 26 e 27 de Março de 2003,
- 199 A. K. Manna, P. P. De, D. K. Thripathy, S. K. De and D. G. Peiffer, *J. Appl. Polym. Sci.* **74** (1999) 389