

MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DA ENERGIA, METALURGIA E MATERIAIS - PPGEEMM

COMPARAÇÃO ENTRE OS INTUMESCIMENTOS DE BORRACHA NATURAL E
POLIBUTADIENO COM ALTO TEOR 1,4-CIS EM SOLVENTES
(N-OCTANO, CICLO-HEXANO E ESQUALENO) E
EM SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

por

TELMO F.M. OJEDA

Engenheiro Químico

Trabalho realizado no "Institut für makromolekulare Chemie der Universität Freiburg", Freiburg i.Br., República Federal da Alemanha, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia, Metalurgia e Materiais - PPGEEMM - da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Freiburg/Porto Alegre

1984

COMPARAÇÃO ENTRE OS INTUMESCIMENTOS DE BORRACHA NATURAL E
POLIBUTADIENO COM ALTO TEOR 1,4-CIS EM SOLVENTES
(N-OCTANO, CICLO-HEXANO E ESQUALENO) E
EM SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

D I S S E R T A Ç Ã O

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia,
Metalurgia e Materiais - PPGEEMM, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de

Mestre em Engenharia

Ciências dos Materiais

por

Telmo F.M. Ojeda

Engenheiro Químico

1984

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Marco Aurélio de Araújo

Doutor em Química
Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Banca Examinadora:

Dr. Raimund Stadler
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
Freiburg

Dra. Ione Maluf Baibich
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul

Dr. Marco Aurélio de Araújo
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul

Coordenador do PPGEEMM

Anildo Bristoti
Doutor em Engenharia

Agradecimentos efusivos a:

Dr. Anildo Bristoti

Prof. Dr. Hans-Joachim Cantow

Dr. Henrique Northfleet Neto

Sra. Ilga Knorr

Dr. Maier Avruch

Prof. Dr. Manfred Hallensleben

Mestra Marisa Weber

Mestra Marly Jacobi

Dr. Robert Schuster

Dr. Solon Marques

Dr. Thomas Metzger

Prof. Dr. Wolfram Gronski

por terem contribuído para a realização desta obra.

Volkswagen Stiftung

pelo suporte financeiro.

GLOSSÁRIO DE TERMOS TÉCNICOS ESTRANGEIROS

Com o intuito de evitar mal interpretação de termos técnicos traduzidos do inglês (ing.) e do alemão (al.), os mesmos encontram-se, a seguir, enumerados.

Ausgeschlossenes Volumen (al.) - volume excluído;

crosslinking (ing.) - reticulação, intercruzamento, ligação cruzada
(ainda: vulcanização ou cura);

deswelling (ing.) - detumescência;

entanglement (ing.) - entrelaçamento de cadeia;

Entquellung (al.) - detumescência;

Gewichtsmittel des Molekulargewichts (al.) - média ponderal do peso
molecular;

Gittermodel (al.) - modelo de grade;

glass transition temperature (ing.) - temperatura de transição ví-
trea;

Knäuel (al.) - novelo polimérico;

Knoten (al.) - ponto de rede, nó, ponto de intercruzamento;

Kurbelbeweglichkeit (al.) - mobilidade de manivela;

loop (ing.) - laço de cadeia;

lower critical solution temperature (ing.) - temperatura crítica in-
ferior de solução;

network (ing.) - rede, retículo;

Netzbogen (al.) - arco de rede, segmento de rede;

Netzpunkt (al.) - ponto de rede, nó, ponto de intercruzamento;

Netzwerk (al.) - rede, retículo;

Netzwerkparameter (al.) - parâmetro de rede (M_C);

Quellung (al.) - intumescimento;

Quellungsgrad (al.) - grau de intumescimento;

simple lattice representation (ing.) - representação de grade simples;

squalen (ing. e al.) - esqualeno;

swelling (ing.) - intumescimento;

unperturbed dimensions (ing.) - dimensões imperturbáveis;

upper critical solution temperature (ing.) - temperatura crítica superior de solução;

Vernetzungsdichte (al.) - densidade de intercruzamento;

Vernetzungspunkt (al.) - ponto de rede, nó, ponto de intercruzamento;

Zahlenmittel des Molekulargewichts (al.) - média numérica do peso molecular.

LISTA DE SÍMBOLOS EMPREGADOS

- 1 = índice do solvente;
 2 = índice do polímero (linear ou reticulado);
 3 = índice do polímero reticulado;
 G = índice da fase gel, isto é, polímero reticulado intumescido e solução que penetrou em seu interior;
 s = índice da fase sol, isto é, polímero linear e solvente;
 A = área inicial da secção do corpo de prova (ensaio de tração-deformação), ortogonal à força aplicada;
 a_i = atividade do componente "i" na mistura;
 a_i^0 = atividade do componente "i" quando puro (=1);
 A_n = coeficiente virial osmótico de ordem "n";
 b = fator constante na equação de Flory-Rehner (0,5, segundo Flory; $2/F$, segundo alguns autores);
 C = concentração de polímero na solução (massa/volume);
 $C_1; C_2$ = constantes empíricas da equação de Mooney e Rivlin;
 CE = fração de cadeias efetivas para a flexibilidade do retículo;
 EL = fração das extremidades livres de cadeia em um retículo polimérico;
 Δe = diferença de energia entre os estados "trans" e "gauche" em ligações sigma entre átomos do Carbono de uma macromolécula;
 ΔE = barreira energética entre os estados "trans" e "gauche" em ligações sigma entre átomos de Carbono de uma macromolécula;
 F = funcionalidade da rede polimérica;
 f = força aplicada ao corpo de prova em ensaios de tração-deformação (igual à força restauradora, quando o corpo está em repouso);
 f_i = fugacidade do componente "i" na mistura;
 f_i^0 = fugacidade do componente "i" quando puro;
 ΔG_E = energia livre (de Gibbs) elástica de mistura;
 ΔG^e = energia livre de excesso de mistura (diferença entre o valor real e o ideal);
 ΔG_M = energia livre (de Gibbs) de mistura;

VIII

- ΔH^e = entalpia de excesso de mistura (diferença entre o valor real e o ideal);
 ΔH_M = entalpia de mistura;
 k = constante de Boltzmann;
 M = massa molecular da molécula primária (antes de sofrer inter-cruzamento);
 m = massa da amostra reticulada intumescida;
 m_{123} = massa do gel, quando o grau máximo de intumescimento foi atingido (solvente 1 + polímero linear 2 + polímero reticulado 3);
 m_{23} = massa da amostra reticulada, após intumescimento e secagem (polímero reticulado + polímero linear que penetrou no retículo);
 m_2, m_3 = massa da amostra antes do intumescimento (polímero reticulado);
 M_C = parâmetro de rede, ou massa molecular média do arco de rede elasticamente efetivo;
 M'_C = massa molecular média do arco de rede, obtida pelo quociente entre a massa da macromolécula inicial (ainda não reticulada) e o número de segmentos de rede por ela formados;
 M_i = massa molecular do componente "i";
 m_i = massa do componente "i";
 m_{is}^0 = massa inicial do componente "i" na solução;
 M_n = média numérica da massa molecular;
 M_w = média ponderal da massa molecular;
 M_η = média viscosimétrica da massa molecular;
 N_g = número de conformações "gauche" da macromolécula;
 N_i = número de moléculas do componente "i";
 n_i = número de mols de moléculas do componente "i";
 N_t = número de conformações "trans" da macromolécula;
 P_i = pressão de vapor do componente "i" na mistura;
 P_i^0 = pressão de vapor do componente "i" quando puro;
 q = grau volumétrico de intumescimento do polímero reticulado; é a razão entre o volume da amostra intumescida e o seu volume inicial;
 R = constante universal dos gases;
 S_{comb} = entropia combinatória;

- ΔS^e = entropia de excesso de mistura (diferença entre o valor real e o ideal);
 ΔS_M = entropia de mistura;
 T = temperatura absoluta;
 t = tempo de intumescimento;
 T_g = temperatura de transição vítrea;
 V_{gel} = volume do sistema gel;
 V_i = volume ocupado pelo componente "i" no sistema considerado;
 \bar{V}_i = volume molar do componente "i";
 V_{iG} = volume do componente "i" no sistema gel, no instante considerado;
 V_{is} = volume do componente "i" na solução, no instante considerado;
 V_{is}^0 = volume inicial do componente "i" na solução;
 V_M = volume da mistura;
 V_r = volume da solução onde o polímero foi reticulado;
 V_s^t = volume de solvente que difundiu para o interior da amostra reticulada após o tempo t;
 V_s^∞ = volume de solvente no interior da amostra reticulada em equilíbrio de intumescimento;
 W = probabilidade termodinâmica;
 X_i (i = 2 ou 3) = número de segmentos teóricos do polímero (i = 2) ou de um arco de rede de tamanho médio do polímero reticulado (i = 3) apresentando o mesmo volume da molécula de solvente; $X_i = \frac{\bar{V}_i}{\bar{V}_1}$
 x_i = fração molar do componente "i" na mistura;
 z = número de coordenação do segmento de cadeia do polímero;
 α = razão de deformação; razão entre os comprimentos final e inicial do corpo de prova, na direção da aplicação da força;
 δ_i = parâmetro de solubilidade (ou de Hildebrand) do componente "i";
 ϵ_{11} = energia de interação entre duas moléculas de solvente;
 ϵ_{22} = energia de interação entre dois segmentos de macromolécula;
 ϵ_{12} = energia de interação entre uma molécula de solvente e um segmento de macromolécula;

- $\Delta\epsilon$ = variação da energia de interação que ocorre quando um segmento de macromolécula deixa de interagir com outro segmento de macromolécula para ser solvatado por uma molécula de solvente, a qual, por sua vez, deixa de interagir com outra molécula de solvente = $\epsilon_{12} - 0,5 (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})$;
- η = viscosidade;
- η_e = viscosidade específica;
- $\{\eta\}$ = viscosidade intrínseca;
- θ = temperatura teta;
- $\Delta\mu_i$ = variação do potencial químico do componente "i" com a mistura;
- ν_e^v = número de arcos (ou segmentos) de rede (que efetivamente contribuem para a elasticidade da amostra) por unidade de volume; ou densidade de intercruzamento;
- ρ_i = massa específica do componente "i";
- σ = tensão aplicada ao corpo de prova (ensaio de tração-deformação), obtida pelo quociente entre a força aplicada e a área inicial da secção do corpo de prova, ortogonal à força aplicada;
- ϕ_2^0 = fração volumétrica do polímero na solução, no momento do intercruzamento;
- ϕ_i = fração volumétrica do componente "i" na mistura;
- ϕ_i^G = fração volumétrica do componente "i" no sistema gel;
- ϕ_i^S = fração volumétrica do componente "i" na solução externa à amostra reticulada;
- χ_0 = valor do parâmetro de Flory-Huggins para soluções infinitamente diluídas;
- χ_H = fração entálpica do parâmetro de interação de Flory-Huggins;
- χ_{ij} = parâmetro de Flory-Huggins entre o componente "i" e o componente "j";
- χ_S = fração entrópica do parâmetro de interação de Flory-Huggins;

ÍNDICE

RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XX
ZUSAMMENFASSUNG	XXII
I - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Relevância do estudo	1
1.2 - Escopo do trabalho	2
1.3 - Objetivo	3
1.4 - Revisão bibliográfica	5
II - PARTE TEÓRICA	12
2.1 - Solubilidade de polímeros em solventes	12
2.2 - O parâmetro de solubilidade	14
2.3 - A teoria de Flory-Huggins e o parâmetro de interação polímero-solvente	16
2.4 - Compatibilidade entre polímeros	22
2.5 - A temperatura teta	24
2.6 - A elasticidade da borracha	25
2.7 - Medidas de tração-deformação	29
2.8 - Influência dos defeitos de rede	32
2.9 - A equação de Flory-Rehner	34
2.10- O termo de memória(memory-term)	36
III - PARTE EXPERIMENTAL	38
3.1 - Origem dos polímeros e solventes	38

3.2 - Purificações	38
3.3 - Preparação das soluções de polibutadieno	39
3.4 - Preparação das amostras reticuladas	41
3.5 - Caracterização de solventes e polímeros	43
3.6 - Método para intumescimento das amostras reticuladas	48
3.7 - Determinação de graus de intumescimento, parâ- metros de interação polímero-solvente, densida- des de intercruzamento e massas moleculares mé- dias dos arcos de rede das amostras reticuladas ..	51
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 - Reticulação através de radiação gama	57
4.2 - Estudo preliminar sobre a cinética de intumesci- mento com dois componentes	59
4.3 - Variações de χ_{12} para borracha natural e polibu- tadieno com temperatura, concentração e solvente ..	61
4.3.1 - Influência da temperatura	61
4.3.2 - Influência da concentração	63
4.3.3 - Influência do solvente	68
4.4 - Detumescência de borracha natural reticulada, em soluções de polibutadieno de alto peso mo- lecular ($M_n = 175.000$ g/mol)	70
4.5 - Intumescimento de borracha natural reticulada, em soluções de polibutadieno de baixo peso molecular ($M_n = 1830$ g/mol)	72
4.6 - Determinação do parâmetro de interação χ_{23} en- tre borracha natural e polibutadieno	76
V - CONCLUSÕES	80
VI - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	83
VII - BIBLIOGRAFIA	85
APÊNDICE	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Intumescimento de amostras reticuladas de polímero em: a) solvente; b) polímero linear com baixo peso molecular; c) solvente + polímero linear com baixo peso molecular; d) solvente + polímero linear com alto peso molelecular	4
Figura 2 - Estruturas moleculares do poli (1,4-cis - isopreno) (a) e do poli (1,4-cis-butadieno) (b)	5
Figura 3 - Estruturas moleculares dos solventes empregados no intumescimento	6
Figura 4 - Solubilidade de sistemas polares (A) e apolares(B) com a temperatura. a) T versus ϕ_2 ; b) χ_{12} versus $1/T$. T = temperatura absoluta; θ = temperatura teta; ϕ_2 = fração volumétrica de polímero na solução; χ_{12} = parâmetro de interação polímero-solvente; TCIS = temperatura crítica inferior de solução; TCSS = temperatura crítica superior de solução	13
Figura 5 - Grau de intumescimento q de um polímero reticulado versus parâmetro de Hildebrand δ_1 do solvente	15
Figura 6 - Representação de uma solução polimérica através de uma grade. S_{comb} = entropia combinatória	16
Figura 7 - Representação de uma solução polimérica através de uma grade, considerando a diferença de tamanho entre moléculas de polímero e moléculas de solvente	17
Figura 8 - Variação de χ_{12} com ϕ_2 em solução de polímero. É mostrado o efeito do grau de polimerização x do polímero sobre χ_{12} (Cowie) ⁵³	22
Figura 9 - Energia potencial de diversas conformações obtidas através da rotação ao redor de uma ligação entre dois átomos de Carbono. R e R' são continuações da cadeia	26
Figura 10 - Alteração na distância entre as extremidades da cadeia, devida à mudança em sua conformação	26
Figura 11 - "Mobilidade de manivela" ao redor das ligações A e B	27
Figura 12 - Segmentos de cadeia movendo-se independentemente	27

Figura 13 - Representação esquemática de uma solução macromolecular diluída (Vollmert)	28
Figura 14 - Representação esquemática da transição de uma solução diluída (a) para uma solução concentrada (b) e para gel (c), onde: o Extremidade de cadeia, • Ponto de rede (intercruzamento) (Vollmert)	28
Figura 15 - Influência da densidade de intercruzamento sobre a deformação de géis e elastômeros. a) cadeia polimérica não intercruzada, a qual se comporta como uma cadeia novelar simples na dilatação b) repartição da "cadeia infinita" pelo intercruzamento em segmentos (arcos de rede), que são distendidos simultaneamente na dilatação (Vollmert)	28
Figura 16 - a) Diagrama de tensão-deformação de uma borracha vulcanizada; b) representação esquemática da transição do estado estatisticamente novelado ao estado orientado, na distensão de uma borracha vulcanizada (Vollmert)	30
Figura 17 - Desvios estruturais da rede ideal: 1a) laços de cadeia (loops) através de copolimerização intercruzante; 1b) laços de cadeia (loops) através de intercruzamento por vulcanização nas extremidades de cadeia; 2a) arco duplo de rede através de ancoramento de "loops" na rede; 2b) arco duplo de rede, através de intercruzamentos vicinais; 3a) entrelaçamento duplo de cadeia ("entanglement"); 3b) entrelaçamento simples de cadeia ("entanglement") (Vollmert)	31
Figura 18 - Curvas teórica (linha contínua) e experimental (linha tracejada) de tração-deformação de um elastômero. σ = tensão; α = deformação	32
Figura 19 - Representação de uma cadeia primária (com massa $4 \cdot Mc$) em um retículo polimérico. EL = extremidade livre; AR = arco de rede	33
Figura 20 - Esquema de rede trifuncional (a) e tetrafuncional (b) (Vollmert)	36
Figura 21 - Decaimento da força restauradora f com tempo e temperatura para borracha natural, devido à oxidação. Conforme a lei de Maxwell: $f_t/f_0 = \exp(-k't)$, onde $k' = 8,1 \cdot 10^{12} \exp(-30.000\text{cal}/RT)$; f_t , f_0 = respectivamente, força restauradora após tempo t , e no início; t = tempo (s); R = constante dos gases ($1,987\text{cal}/K \cdot \text{mol}$); T = temperatura absoluta (Arthur V. Tobolsky, "Mechanical Properties of Polymers") ⁵⁶	40
Figura 22 - Curva de calibração UV para soluções de borracha natural em ciclo-hexano (cuvetas de quartzo, 1,0cm de lado). Transmitância (O) e seu logaritmo (Δ) versus concentração	42

Figura 23 - Pico de absorbância UV da borracha natural (p/ calibrar)	42
Figura 24 - Cromatograma GPC do polibutadieno de alta massa molecular. \bar{M} = massa molecular	46
Figura 25 - Cromatograma GPC do polibutadieno de baixa massa molecular. M = massa molecular	46
Figura 26 - Espectro ^{13}C -NMR do polibutadieno linear de baixo peso molecular. Acima do mesmo, está a curva de integração	47
Figura 27 - Espectro ^{13}C -NMR do polibutadieno linear de alto peso molecular. Acima do mesmo, está a curva de integração	47
Figura 28 - Procedimento para a secagem da superfície e para a pesagem das amostras vulcanizadas	50
Figura 29 - Densidade de intercruzamento v_e^V (25°C) e massa mol. média do arco de rede M_c versus dose de radiação gama empregada para o intercruzamento da borracha natural	53
Figura 30 - Dens. de intercruzamento v_e^V (25°C) e massa mol.média do arco de rede M_c vs. dose de radiação gama I para o intercruzamento do polibutadieno	54
Figura 31 - Medidas de tração-deformação em polibutadieno intercruzado com 1,5 (O); 18 (Δ) e 25MRad (\square) (25°C). f =força aplicada; α = deformação correspondente	54
Figura 32 - Intumesc. borracha nat.vulc. em esqualeno a 25°C. q =grau intumesc; tempo considerado= t e até equilíbrio = ∞	60
Figura 33 - Intumesc. borracha nat.vulc. em esqualeno a 35°C. q =grau intumesc; tempo considerado= t e até equilíbrio = ∞	60
Figura 34 - ϕ_2 e χ_{12} versus densidade de intercruzamento v_e^V para borracha natural em n-octano, a 25 (O), 35 (Δ) e 45° C (\square). Valores de v_e^V a 25° C	64
Figura 35 - ϕ_2 e χ_{12} versus densidade de intercruzamento v_e^V para borracha natural em ciclo-hexano, a 25 (O), 35 (Δ) e 45°C (\square). Valores de v_e^V dados a 25° C. Valores de χ_{12} a 25°C são da literatura ³⁹	65
Figura 36 - ϕ_2 e χ_{12} versus densidade de intercruzamento v_e^V para borracha natural em esqualeno, a 25 (O), 35 (Δ) e 45° C (\square). Valores de v_e^V dados a 25° C.	66
Figura 37 - χ_{12} vs. inverso da temperatura absoluta para borracha natural em n-octano. 2 (O), 4 (Δ), 6 (\square) e 8MRad (\diamond)	67

Figura 38 - χ_{12} vs. inverso da temperatura absoluta para borracha natural em esqualeno. 2 (O), 4 (Δ), 6 (\square) e 8MRad (\diamond)	67
Figura 39 - χ_{12} vs. ϕ_2 para borracha natural em n-octano, a 25 (O), 35 (Δ) e 45°C (\square)	69
Figura 40 - χ_{12} vs. ϕ_2 para borracha natural em esqualeno, a 25 (O), 35 (Δ) e 45°C (\square)	69
Figura 41 - Detumescência de borracha nat. vulc, na solução de polibutadieno ($M_n=175.000$ g/mol) a 2,006% (massa/volume, a 25°C) em ciclo-hexano. O 25, Δ 35, \square 45°C	71
Figura 42 - Detumescência de borracha nat. vulc, na solução de polibutadieno ($M_n=175.000$ g/mol) a 2,278% (massa/volume, a 25°C) em n-octano. O 25, Δ 35, \square 45°C	71
Figura 43 - ϕ_2 de borracha natural vulcanizada (4MRad) versus fração volumétrica ϕ_2^S de borracha natural (cadeia linear, com $M_n = 779.000$ g/mol) em solução com ciclo-hexano, a 25°C	73
Figura 44 - Intumescimento de borracha natural em solução de polibutadieno linear ($M_n = 1830$ g/mol) e n-octano. ϕ_2^G e ϕ_3 são as frações volumétricas de polibutadieno e borracha nat.vulcaniz, no gel	74
Figura 45 - Intumescimento de borracha natural em solução de polibutadieno linear ($M_n=1830$ g/mol) e ciclo-hexano. ϕ_2^G e ϕ_3 são frações volumétricas de polibutadieno e bor.nat. vulcaniz, no gel.	75
Figura 46 - Aplicação do método de Sakurada para determinar χ_{23} em: borracha nat.vulc. + polibutadieno linear + ciclo-hexano	77
Figura 47 - Aplicação do método de Sakurada para determinar χ_{23} em: borracha nat.vulc. + polibutadieno linear + n-octano	77
Figura 48 - χ_{12} versus ϕ_2 para borracha natural intercruzada, em polibutadieno (solvente; aproximadamente 80% cis-1,4 e 20% trans-1,4) de baixo peso molecular ($M_n = 1830$ g/mol), a 45° C	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Densidades dos solventes e dos polímeros. A densidade $\rho(T)$ na temperatura T (no intervalo de 20 a 50°C) pode ser encontrada por: $\rho(T) = \rho(25^\circ\text{C}) + \beta(T - 25^\circ\text{C})$, onde $\rho(25^\circ\text{C})$ é a densidade a 25°C e β é uma constante fornecida	43
Tabela 2 - Massas moleculares dos polímeros	44
Tabela 3 - Configurações dos polibutadienos, obtidas por RMN.	45
Tabela 4 - Massas e volumes molares (25°C) dos solventes	48
Tabela 5 - Densidades de intercruzamento ν_e^V , massa molecular média M_c do arco de rede elasticamente efetivo e o seu valor corrigido M_c' para extremidades livres de cadeia (conforme eq. 25) das amostras reticuladas de borracha natural. Valores de ν_e^V foram obtidos através do intumescimento de amostras em ciclo-hexano e emprego da equação de Flory-Rehner..	52
Tabela 6 - Densidades de intercruzamento ν_e^V e massa molecular média M_c do arco de rede elasticamente efetivo das amostras reticuladas de polibutadieno. Valores de ν_e^V foram obtidos através de ensaios de tração-deformação (equação 21).....	55
Tabela 7 - Valores de ϕ_2 e χ_{12} encontrados para as amostras reticuladas de polibutadieno (91% 1,4-cis; 6% 1,4-trans e 3% 1,2) intumescidas em n-octano. ν_e^V é dada a 25°C.....	62
Tabela 8 - Valores de ϕ_2 e χ_{12} encontrados para as amostras reticuladas de polibutadieno (91% 1,4-cis; 6% 1,4-trans e 3% 1,2) intumescidas em ciclo-hexano. ν_e^V é dada a 25°C.	
Tabela 9 - Valores de ϕ_2 e χ_{12} encontrados para as amostras reticuladas de polibutadieno (91% 1,4-cis; 6% 1,4-trans e 3% 1,2) intumescidas em esqualeno. ν_e^V é dada a 25°C.....	63

RESUMO

Amostras de borracha natural foram reticuladas por meio de radiação gama (doses de 2, 4, 6 e 8 MRad) e intumescidas:

- a) em n-octano, ciclo-hexano e esqualeno;
- b) em polibutadieno líquido ($M_n=1830$ g/mol; alto teor 1,4-cis) a 45°C;
- c) em solução de polibutadieno de baixo peso molecular ($M_n=1830$ g/mol; alto teor 1,4-cis) em n-octano e ciclo-hexano;
- d) em solução de polibutadieno de alto peso molecular ($M_n=175.000$ g/mol; alto teor 1,4-cis) em n-octano e ciclo-hexano;
- e) em solução de borracha natural ($M_n=779.000$ g/mol) em ciclo-hexano, a 25°C.

Amostras de polibutadieno (alto teor 1,4-cis) foram reticuladas por meio de radiação gama (doses de 1,5; 18 e 25 MRad) e intumescidas:

- a) em n-octano, ciclo-hexano e esqualeno.

Salvo quando mencionado em contrário, as amostras de borracha natural e de polibutadieno foram intumescidas nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.

A partir dos ensaios de intumescimento acima mencionados,

foram determinadas as solubilidades de borracha natural e de polibutadieno em n-octano, ciclo-hexano e esqualeno através dos parâmetros de Flory-Huggins, calculados com o emprego da equação de Flory-Rehner. Verificou-se a influência da temperatura e da concentração de polímero no gel sobre o valor do parâmetro de Flory-Huggins. Também através desse parâmetro procurou-se determinar a compatibilidade entre borracha natural e polibutadieno.

Foi demonstrado que cadeias lineares de baixo peso molecular de polibutadieno conseguem penetrar em amostras reticuladas de borracha natural, quando o peso molecular das cadeias lineares for bem inferior ao do arco de rede M_c das amostras reticuladas. Cadeias lineares de polibutadieno e de borracha natural com peso molecular superior ao do arco de rede da borracha natural reticulada, entretanto, não conseguem penetrar no retículo. Quanto mais alta a concentração da solução externa em moléculas de alto peso molecular, tanto menor é o grau de intumescimento da amostra reticulada.

ABSTRACT

COMPARISON BETWEEN THE SWELLINGS OF NATURAL RUBBER AND POLYBUTADIENE WITH HIGH CIS-1,4-CONTENT IN SOLVENTS (N-OCTANE, CYCLOHEXANE AND SQUALEN) AND IN POLYMER SOLUTIONS

Samples of natural rubber were crosslinked by gamma radiation (2,4,6 and 8 MRad doses) and swollen:

- a) in n-octane, cyclohexane and squalen;
- b) in liquid polybutadiene ($\bar{M}_n = 1830$ g/mol; high cis-1,4-content) by 45°C;
- c) in solution of low molecular weight polybutadiene ($\bar{M}_n = 1830$ g/mol; high cis-1,4-content) in n-octane and cyclohexane;
- d) in solution of high molecular weight polybutadiene ($\bar{M}_n = 175.000$ g/mol; high cis-1,4-content) in n-octane and cyclohexane;
- e) in solution of natural rubber ($\bar{M}_n = 779.000$ g/mol) in cyclohexane by 25°C.

Samples of polybutadiene (high cis-1,4-content) were crosslinked by gamma radiation (1,5; 18 and 25 MRad doses) and swollen:

a) in n-octane, cyclohexane and squalen.

Except weather mentioned otherwise, the samples of natural rubber and polybutadiene were swollen by 25, 35 and 45°C.

From the swelling measurements over refered, the solubilities of natural rubber and polybutadiene in n-octane, cyclohexane and squalen were determined, through the Flory-Huggins parameters. These were calculated by the application of the Flory-Rehner equation. The influences of temperature and polymer concentration on the Flory-Huggins parameter were investigated. The compatibility between natural rubber and polybutadiene was also investigated by means of the Flory-Huggins parameter.

;

It was demonstrated that linear low molecular weight chains of polybutadiene can penetrate crosslinked samples of natural rubber, weather the molecular weight of the linear chains is much lower than the network parameters M_c of the networks. Linear high molecular weight chains of polybutadiene and natural rubber, on the contrary, can not penetrate crosslinked samples of natural rubber, weather their molecular weight is higher than M_c of the networks. The higher the concentration of the solution outside the gel in high molecular weight chains, the lower was the degree of swelling of the crosslinked samples.

;

.

;

ZUSAMMENFASSUNG

VERGLEICH ZWISCHEN DEN QUELLUNGEN VON NATURKAUTSCHUK UND POLYBUTADIEN MIT HOHEM CIS-1,4 - GEHALT IN LÖSUNGSMITTELN (N-OCTAN, CYCLOHEXAN UND SQUALEN) UND IN POLYMERLÖSUNGEN

Naturkautschukproben wurden durch Gammastrahlung vernetzt (2,4,6 und 8 MRad Dosis). Dann wurden sie unter folgenden Bedingungen gequollen:

- a) in n-Octan, Cyclohexan und Squalen;
- b) in flüssigem Polybutadien ($\bar{M}_n = 1830$ g/Mol; hoher cis-1,4-Gehalt), bei 45°C;
- c) in Niedrigmolekulargewichtpolybutadienlösungen ($\bar{M}_n = 1830$ g/Mol; hoher cis-1,4-Gehalt) in n-Octan und Cyclohexan;
- d) in Hochmolekulargewichtpolybutadienlösungen ($\bar{M}_n = 175.000$ g/Mol; hoher cis-1,4-Gehalt) in n-Octan und Cyclohexan;
- e) in Naturkautschuklösungen ($\bar{M}_n = 779.000$ g/Mol) in Cyclohexan bei 25°C.

Polybutadienproben wurden durch Gammastrahlung vernetzt (1,5; 18 und 25 MRad Dosis) und unter folgenden Bedingungen gequollen:

- a) in n-Octan, Cyclohexan und Squalen.

Falls nicht anders erwähnt, wurden die Proben bei 25, 35 und

45°C gequollen.

Aus der Quellungsmessungen wurden die Wechselwirkungsparameter zwischen (vernetzten) Polymeren und Lösungsmitteln (oder flüssigem Polymeren das als Lösungsmittel fungiert) berechnet. Dazu wurde die Flory-Rehner'sche Gleichung verwendet.

Der Einfluss von Temperatur und Polymerkonzentration im Gel auf den Flory-Huggins Parameter wurde untersucht.

Die Verträglichkeit zwischen Naturkautschuk und Polybutadien wurde auch durch den Wechselwirkungsparameter untersucht.

Es wurde gezeigt, dass lineare Niedrigmolekulargewichtpolybutadienkettens in die vernetzte Naturkautschukproben eindringen können, wenn das Molekulargewicht der linearen Ketten sehr niedriger als den Netzwerkparameter M_c des Netzwerks ist. Lineare Hochmolekulargewicht-Polybutadienkettens und-Naturkautschukketten, im Gegenteil, können nicht in die vernetzte Naturkautschukproben eindringen, wenn ihr Molekulargewicht höher als M_c des Netzwerks ist. Je höher die Konzentration der äusseren Lösungen im linearen Naturkautschuk (hohes Molekulargewicht), desto geringer die Quellung der Naturkautschukproben gewesen ist.

I - INTRODUÇÃO

1.1 - RELEVÂNCIA DO ESTUDO*

A interação de polímeros com solventes, resultando intumescimento e dissolução dos primeiros é de grande importância prática no processamento de polímeros e também durante o uso de artigos com eles produzidos. Por exemplo, muitas fibras sintéticas, filmes e resinas para tintas e adesivos são produzidos a partir de soluções. Tintas e adesivos são muitas vezes soluções poliméricas. O processo de plastificação, usado na fabricação de artigos com materiais poliméricos, é baseado no intumescimento de polímeros em plastificantes. Em todos os casos mencionados, é muito importante que os polímeros intumescam e se dissolvam bem nos líquidos de baixo peso molecular.

Por outro lado, durante o seu uso, artigos feitos de materiais poliméricos entram frequentemente em contato com vários meios líquidos (gasolina, óleo, água, etc.), sendo muito importante que esses artigos não interajam com o meio.

Para resolver problemas como em quais líquidos um dado polímero se dissolve e em quais é resistente, é necessário ter um bom conhecimento das regularidades da interação de polímeros com líquidos de baixo peso molecular, isto é, da teoria das soluções de compostos macromoleculares.

*) Extraído das obras de Tager¹ e de Hoffmann².

A importância de misturas ou *ligas* poliméricas cresce, porque essas misturas podem apresentar qualidades superiores às dos polímeros isoladamente, podendo-se obter produtos que apresentem uma combinação favorável das características de cada componente polimérico. As *ligas poliméricas* desempenham, atualmente, importante papel na produção industrial de polímeros de alto-impacto. Contudo polímeros incompatíveis separam-se em fases, produzindo, em geral, turvação, e apresentam fracas propriedades mecânicas, sendo relevante, então, o estudo da compatibilidade entre os polímeros.

1.2 - ESCOPO DO TRABALHO

Deseja-se estudar a solubilidade de borracha natural e de polibutadieno (com alto teor 1,4-cis) em n-octano, ciclo-hexano e esqualeno, através dos respectivos parâmetros de interação polímero-solvente, verificando-se, ainda, as influências da temperatura e da concentração de polímero sobre as solubilidades.

Também se deseja verificar a compatibilidade entre borracha natural e polibutadieno (alto teor 1,4-cis), igualmente expressa pelo parâmetro de Flory-Huggins. Este parâmetro é um bom indicador da facilidade de mistura de um polímero com um solvente ou entre dois polímeros, tendo origem na conhecida teoria proposta por Flory^{3,4} e Huggins⁵⁻⁸, desenvolvida para soluções poliméricas.

Devem ser comparados os intumescimentos de amostras reticuladas de borracha natural em soluções com polímeros lineares de baixo e de alto peso molecular. Deseja-se mostrar que, ao contrário do que ocorre com cadeias lineares curtas, cadeias lineares muito longas de borracha natural e de polibutadieno não conseguem penetrar em amostras reticuladas de borracha natural, ainda que estas já estejam intumescidas pelo solvente da solução polimérica externa.

1.3 - OBJETIVO

Colocando-se um polímero reticulado em contato com um líquido de baixo peso molecular, podem ocorrer duas possibilidades:

- 1 - O polímero intumesce como decorrência da penetração das moléculas do líquido na sua rede vulcanizada.
- 2 - As moléculas do líquido não penetram no polímero reticulado.

No primeiro caso, há miscibilidade ou compatibilidade, pelo menos razoável, entre as moléculas das duas espécies, como decorrência de semelhanças entre as estruturas (polaridades) das moléculas (figura 1-a,b).

Já no segundo caso, diferenças sensíveis na afinidade termodinâmica fazem com que as moléculas do líquido interajam preferivelmente entre si, o mesmo ocorrendo em relação às cadeias reticuladas do polímero. Como decorrência, as moléculas do líquido não penetram na rede tridimensional polimérica.

Adicionando-se ao sistema polímero reticulado-solvente, como terceiro componente, um polímero de cadeias lineares (não reticulado), solúvel no solvente empregado, constatar-se-á que as cadeias lineares do polímero novamente poderão penetrar ou não na rede, conforme houver ou não compatibilidade entre os polímeros (figura 1-c,d). Entretanto a incompatibilidade é a regra, como conseqüência de um aumento muito pequeno da entropia com a mistura (as cadeias poliméricas são muito maiores do que as moléculas de baixo peso molecular de solvente).

Se as moléculas de polímero linear conseguirem penetrar na rede do polímero reticulado, então é possível estudar a compatibilidade entre os dois, a partir da proporção em que o polímero linear se



Figura 1 - Intumescimento de amostras reticuladas de polímero em: a) solvente; b) polímero linear com baixo peso molecular; c) solvente + polímero linear com baixo peso molecular; d) solvente + polímero linear com alto peso molecular.

distribuí entre a rede e a solução externa. Se o polímero linear for líquido e suas moléculas conseguirem penetrar na rede, então a compatibilidade entre os dois pode ser estudada diretamente, sem emprego de solvente.

No entanto, se as moléculas lineares forem muito grandes para conseguirem penetrar nas malhas do polímero reticulado, então a compatibilidade entre os polímeros não poderá ser estudada, pois o polímero linear permanecerá no exterior.

Neste trabalho, quer-se estudar a solubilidade de borracha natural e polibutadieno com alto teor 1,4-cis (vide fig. 2) em três diferentes tipos de solvente: um alifático de cadeia aberta (n-octano), um ciclo-alifático (ciclo-hexano) e um com estrutura muito semelhante à dos polímeros (esqualeno), conforme fig. 3. Quer-se também estudar a compatibilidade entre os dois polímeros anteriores, deixando moléculas lineares de polibutadieno penetrarem na rede de borracha natural. Solubilidades e compatibilidades serão expressas em termos do parâmetro de Flory-Huggins, obtido por intermédio da equação de Flory-Rehner.

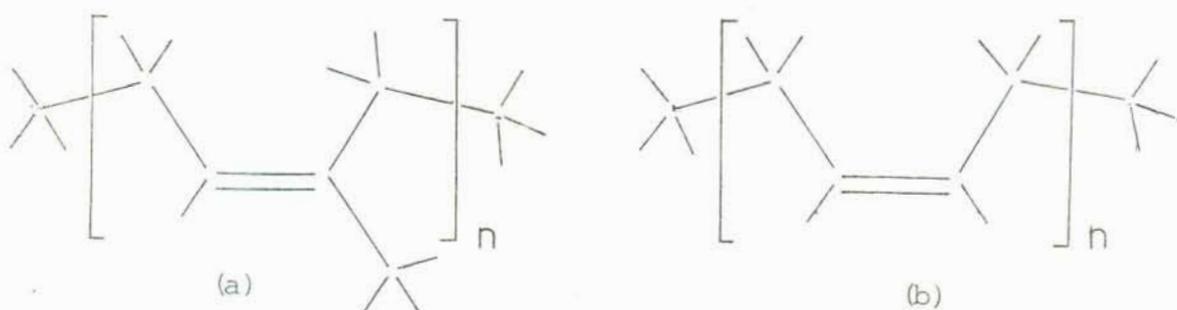
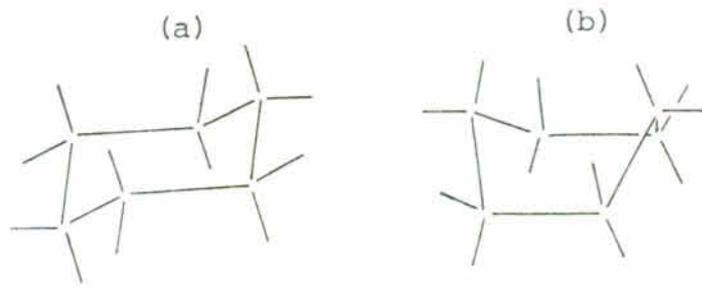


Figura 2 - Estruturas moleculares do poli (1,4-cis-isopreno) (a) e do poli (1,4-cis-butadieno) (b).

1.4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

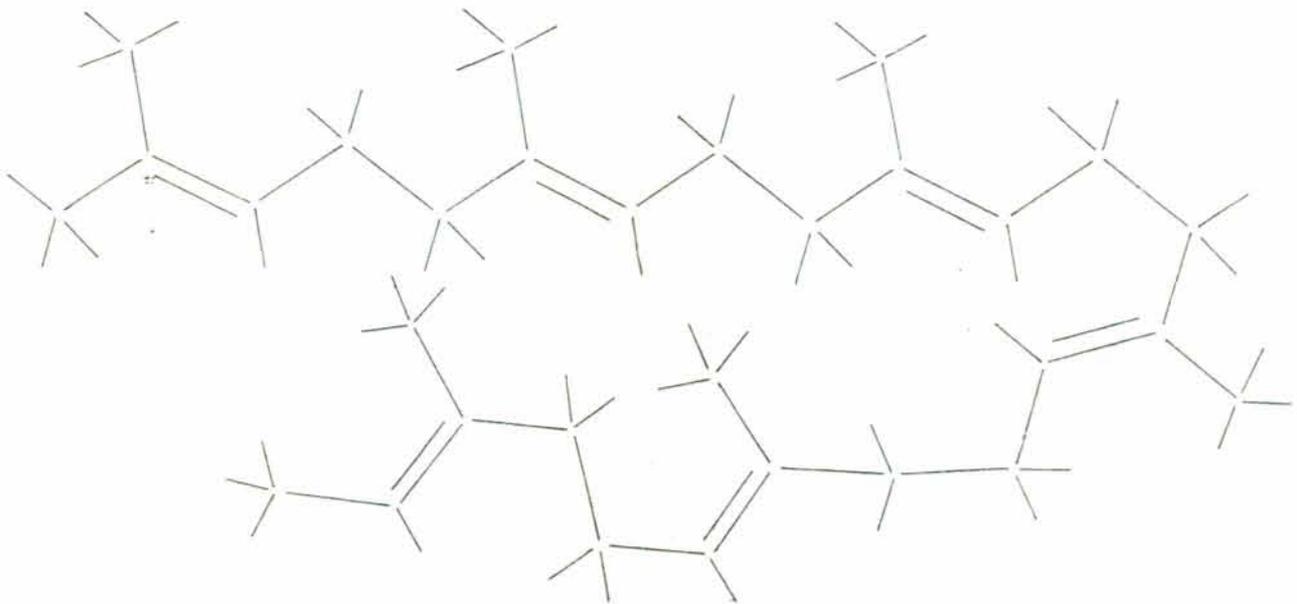
O moderno estudo da miscibilidade iniciou com o trabalho de Hildebrand^{9,10} e Scatchard¹¹ (1929-31), relacionando a entalpia de mis-



1. Ciclo-hexano e suas conformações de "cadeira" (a) e "barco" (b).



2. n-Octano.



3. Esqualeno ($C_{30}H_{50}$).

Figura 3 - Estruturas moleculares dos solventes empregados no intumescimento.

Observação: traços maiores representam ligações C-C, enquanto traços menores representam ligações C-H.

tura de líquidos com a sua densidade de energia coesiva, de modo a possibilitar a previsão da miscibilidade de muitos líquidos entre si.

Haller^{1,2} (1931) discutiu a pressão de intumescimento de elastômeros em contato com solventes como função das variações da entalpia e da entropia de diluição.

Frenkel^{13,14} (1940) propôs que o equilíbrio de intumescimento de géis ocorreria quando a pressão osmótica igualasse a reação elástica das cadeias do elastômero. A partir dessa idéia básica, foram desenvolvidas expressões válidas para o equilíbrio, quando a entropia de mistura ou osmótica, tendendo a misturar polímero reticulado e solvente, com intumescimento do primeiro, iguala a entropia de configuração de cadeia, tendendo a desintumescer o polímero reticulado, expulsando solvente de seu interior.

Flory^{3,4} e Huggins⁵⁻⁸ (1941), na mesma época, derivaram expressões semelhantes para a entropia de mistura de pequenas moléculas em longas cadeias de polímero. A teoria de Flory-Huggins, como passou a ser conhecida, mostrou razoável concordância para sistemas apolares polímero-solvente, pelo menos na determinação da entropia de mistura. O seu maior êxito está na aplicação em estudos de equilíbrio de fases. Essa teoria pode ser considerada como a base no estudo de soluções de polímeros, tornando-se mundialmente difundida. A partir dela, muitos refinamentos foram propostos¹⁵⁻¹⁸. O desvio da idealidade de uma solução de polímeros pode ser usado para medir miscibilidade do polímero no solvente, e as primeiras tentativas significativas para tratar o assunto teoricamente foram feitas por Flory e por Huggins. Ambos escolheram uma representação de rede simples para a solução polimérica e calcularam a variação de entropia com base estatística por estimativa do número total de maneiras em que as moléculas de polímero e de solvente poderiam ser distribuídas na rede. O parâmetro de Flory-Huggins é até hoje empregado como medida de solubilidade de polímeros em solventes.

Flory e Rehner¹⁹ (1943) forneceram base matemática para a idéia fundamental de Frenkel. Eles derivaram a conhecida expressão que iguala a entropia de mistura à entropia elástica, no grau máximo de intumescimento do polímero reticulado em um solvente, quando é atingido o equilíbrio. Essa expressão tem muita importância, pois permite a determinação do parâmetro de Flory-Huggins entre polímeros reticulados e solventes, a partir de medidas de intumescimento, caso sejam conhecidos previamente o volume molar do solvente e a densidade de intercruzamento do polímero. É empregada até os dias atuais, sendo aplicada neste trabalho. Refinamentos têm sido propostos para a equação de Flory-Rehner, seja pela introdução de um termo de memória, seja pela correção das extremidades de cadeia, ou, ainda, pela introdução de termos empíricos para aproximar mais a equação dos resultados observados²⁰.

Gee²¹⁻²⁵ (1942) estendeu o conceito de parâmetro de solubilidade baseado na densidade de energia coesiva também a polímeros. O método de previsão de solubilidade de polímeros em solventes baseado na comparação de seus parâmetros de solubilidade (ou de Hildebrand) é até hoje empregado. O método sugerido por Gee baseia-se na aceitação de que o máximo grau de intumescimento de um polímero reticulado ocorre em um solvente de mesma densidade de energia coesiva (d.e.c.). Empregando-se solventes com diferentes d.e.c. para o intumescimento, pode-se determinar a d.e.c. do polímero como aquela correspondente ao valor máximo de intumescimento. O método não considera o fato de que grupos funcionais diferentes do polímero e do solvente possam ter a mesma densidade de energia coesiva, embora apresentando diferentes afinidades termodinâmicas. A contribuição entrópica da interação é, ainda, desconsiderada.

Boyer^{26, 27} (1945) estudou a detumescência de géis, que ocorre quando elastômeros, inicialmente deixados intumescer em solvente puro, são transferidos para soluções de alto-polímeros no mesmo sol-

vente. Boyer constatou a tendência das moléculas de solvente de se repartirem entre o polímero reticulado e as cadeias poliméricas da solução externa, até atingirem um novo estado de equilíbrio, resultando uma quantidade menor de solvente no polímero reticulado em comparação com a presente por ocasião do intumescimento em solvente puro. Também foi por ele discutida a influência da temperatura no grau de intumescimento do polímero.

Guggenheim²⁸⁻³⁰ (1945) sugeriu que não bastaria apenas introduzir um termo entálpico nas equações termodinâmicas para energia livre de mistura (como fizeram Flory e Huggins). Dever-se-ia reconsiderar o cálculo da entropia de mistura, quando a entalpia não fosse nula.

Scott e Magat³¹⁻³⁴ deixaram intumescer diversos elastômeros diferentes em diversos solventes, calculando vários parâmetros termodinâmicos, inclusive os parâmetros de Flory-Huggins. Scott³³ (1948) ainda estudou sistemas ternários de dois polímeros e um solvente.

Dobry e Boyer-Kawenoki³⁵ (1947) examinaram a separação de fases para um grande número de sistemas de dois polímeros e um solvente e concluíram que a incompatibilidade entre os dois polímeros no mesmo solvente é a situação mais comum. Isto é, os dois polímeros tendem a separar-se em fases diferentes com o solvente, ou após a evaporação do mesmo.

Tompa³⁶⁻³⁸ (1949) estudou sistemas de um polímero e dois solventes e também sistemas de dois polímeros dissolvidos em um solvente.

Bristow e Watson³⁹ (1958) deixaram intumescer borracha natural vulcanizada em muitos solventes diferentes, encontrando os parâmetros de interação polímero-solvente e as densidades de energia coesiva, entre outros dados.

Sakurada et. al.⁴⁰ (1959) estudaram a interação entre dois polímeros a partir de sistemas de três componentes, sendo eles um solvente, um polímero de cadeia linear e um polímero reticulado. Para isto empregaram como base a teoria de Flory-Huggins para soluções poliméricas. Sakurada supôs que, no equilíbrio, o potencial químico de solvente na solução externa iguala a soma de seu potencial químico no interior do polímero reticulado com a energia livre molar elástica devida à tendência da rede de retornar ao estado inicial, expulsando solvente de seu interior. O mesmo foi suposto em relação ao polímero linear. Com o sistema de duas equações obtido (uma para o solvente e outra para o polímero linear), Sakurada pôde determinar o parâmetro de Flory-Huggins entre as duas espécies poliméricas (polímero reticulado e polímero linear).

Flory, Orwoll e Vrij⁴¹ (1964) propuseram uma nova teoria para prever a miscibilidade, ainda pouco empregada atualmente, onde o modelo de grade rígida, incapaz de variações volumétricas, foi substituído por um modelo de grade onde as células podem variar de volume, dependendo da pressão, da temperatura e da composição da solução, conforme idéia de Prigogine^{42,43}. São necessárias certas constantes físico-químicas das substâncias envolvidas, como o coeficiente de expansão térmica, o coeficiente de compressibilidade isotérmica e a pressão térmica, para a quantificação da solubilidade.

As obras de Mark et. al.^{44,45}, Billmeyer Jr.⁴⁶, Champetier⁴⁷, Morawetz⁴⁸ e Elias⁴⁹ analisam de maneira didática a termodinâmica da solução de polímeros.

As obras de Flory⁴, Tager¹, Treloar⁵⁰ e Vollmert²⁰, além disso, dão atenção especial ao intumescimento de elastômeros em solventes e também à deformação de elastômeros pela aplicação de forças uniaxiais.

Recomendam-se, ainda, as obras de Tompa³⁸, Prigogine⁴³, Hug-

gins⁸, Moore⁵¹, Morton⁵², Cowie⁵³, Hoffmann² e Schildknecht⁵⁴, pela sua importância.

Inúmeros dados sobre soluções poliméricas encontram-se na obra de Brandrup et. al.⁵⁵.

II - PARTE TEÓRICA

2.1 - SOLUBILIDADE DE POLÍMEROS EM SOLVENTES

A condição termodinâmica para haver mistura entre um polímero e um solvente é dada por:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M < 0 \quad 1$$

ΔG_M , ΔH_M , ΔS_M = respectivamente, energia livre, entalpia e entropia de mistura;

T = temperatura absoluta.

A variação da entropia com a mistura ΔS_M é sempre positiva, pois corresponde a um aumento na desordem do sistema. Resta-nos analisar a variação da entalpia (ΔH_M).

ΔH_M negativa significa boa interação polímero-solvente, comum quando as moléculas são polares. A formação da mistura é acompanhada por liberação de calor (processo exotérmico).

ΔH_M nula significa mistura atérmica. Neste caso, a energia livre de mistura (ΔG_M) ainda é sempre negativa.

ΔH_M positiva resulta que ΔG_M pode ser negativa, nula ou positiva. A mistura (agora endotérmica) pode ocorrer ou não.

A solubilidade de um polímero em um solvente é maior se:

- 1 - polímero e solvente apresentarem estruturas semelhantes (energia de coesão, polaridades semelhantes);
- 2 - houver estabelecimento de pontes de Hidrogênio entre moléculas de polímero e de solvente (presença de grupos atômicos CO, NH, OH);
- 3 - menor for a rigidez, a simetria e a massa molecular da cadeia de polímero, dificultando interações entre moléculas de polímeros; pelo mesmo motivo, a presença de ramificações e a reticulação diminuem a solubilidade;
- 4 - a temperatura for elevada ou abaixada, conforme o sistema polímero-solvente.

A figura 4 apresenta comportamentos típicos de sistemas polímero-solvente polares e apolares com a temperatura. Os sistemas representados por "A" são muito polares (pontes de Hidrogênio). Aumentando a temperatura, diminui a solubilidade, pois há quebra das pontes de Hidrogênio. Os sistemas apolares são representados por "B". Nestes, a solubilidade aumenta com a temperatura, sendo o caso mais normal.

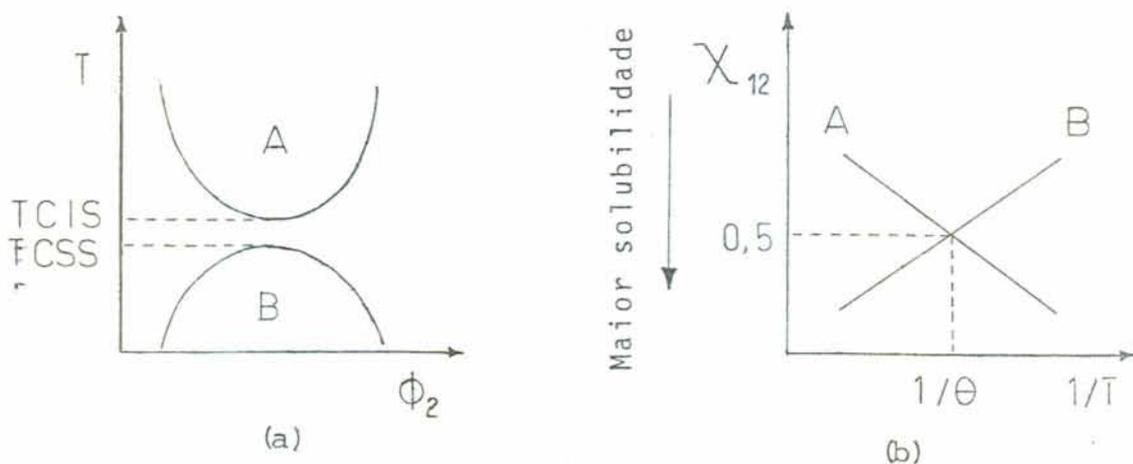


Figura 4. - Solubilidade de sistemas polares (A) e apolares (B) com a temperatura. a) T versus ϕ_2 ; b) χ_{12} versus $1/T$. T = temperatura absoluta; θ = temperatura teta; ϕ_2 = fração volumétrica de polímero na solução; χ_{12} = parâmetro de interação polímero-solvente; TCIS = temperatura crítica inferior de solução; TCSS = temperatura crítica superior de solução.

Polímeros com alta faixa de fusão ou amolecimento (cristalinos) costumam apresentar pouca solubilidade.

Parâmetros indicando a solubilidade de polímeros em solventes ou a compatibilidade entre polímeros são uma medida do efeito resultante das forças de interação entre as moléculas (em ordem crescente de magnitude): London (dispersão), Debye (dipólo-dipólo induzido), Keeson (dipólo-dipólo), Lewis (ácido-base: pontes de Hidrogênio).

2.2 - O PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE

Hildebrand^{9,10} optou por expressar a entalpia de mistura ΔH_M da seguinte maneira:

$$\Delta H_M = \phi_1 \phi_2 V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad 2$$

ϕ_1, ϕ_2 = respectivamente, fração de volume do solvente e do polímero;

V_M = volume da mistura;

δ_1, δ_2 = parâmetros de solubilidade, ou parâmetros de Hildebrand, respectivamente, do solvente e do soluto (polímero); são, em geral, expressos em $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0,5}$, ou $(\text{J}/\text{m}^3)^{0,5}$;

δ_1^2 e δ_2^2 são conhecidos, respectivamente, por densidades de energia coesiva das moléculas de solvente e de soluto, ou, para moléculas pequenas, por energia de vaporização por unidade de volume.

Um valor elevado (acima de 0,8 - 3,4) para $|\delta_1 - \delta_2|$ geralmente significa insolubilidade ou incompatibilidade entre polímero e solvente.

Os seguintes parâmetros de Hildebrand são interessantes neste trabalho^{5,6}:

δ (borracha natural)	= 8,1 (cal/cm ³) ^{0,5} ;
δ (polibutadieno)	= 8,4 (cal/cm ³) ^{0,5} ;
δ (n-octano)	= 7,554 (cal/cm ³) ^{0,5} ;
δ (ciclo-hexano)	= 8,182 (cal/cm ³) ^{0,5} .

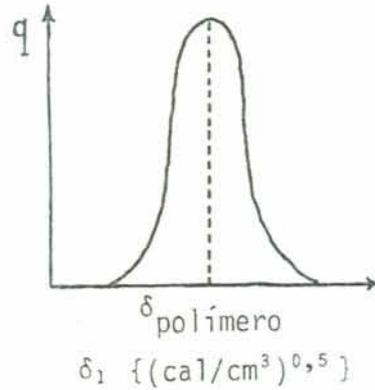


Figura 5 - Grau de intumescimento q de um polímero reticulado versus parâmetro de Hildebrand δ_1 do solvente.

Recentemente, o parâmetro de solubilidade tem sido desmembrado em três componentes, descrevendo a participação das forças de dispersão, de dipólos e de pontes de Hidrogênio.

δ_1 (para moléculas pequenas) pode ser determinado diretamente a partir da entalpia de vaporização.

δ_2 (para macromoléculas) pode ser determinado por experiências de intumescimento (figura 5), por viscosimetria ou analiticamente (através de constantes de atração molar de grupos de átomos da molécula, encontradas em tabelas) para polímeros e solventes não muito polares.

Torna-se difícil a previsão da solubilidade com esse parâmetro no caso de polímeros cristalinos, ou quando polímero e solvente são um polar e o outro apolar, porque a equação 2 foi derivada para

forças de dispersão puras, não se aplicando nesses casos.

2.3 - A TEORIA DE FLORY-HUGGINS E O PARÂMETRO DE INTERAÇÃO POLÍMERO-SOLVENTE

Flory^{3,4} e Huggins⁵⁻⁸ representaram a mistura de um componente polimérico em um componente solvente através de um modelo de grade (figura 6), onde cada célula da grade estaria ocupada ou por uma molécula de solvente ou por uma de polímero. A entropia (combinatória) de mistura S_{comb} entre polímero e solvente foi então calculada a partir do número W de diferentes maneiras de distribuir as suas moléculas na grade, conforme a relação de Boltzmann:

$$S_{comb} = k \ln W$$

3

S_{comb} = entropia combinatória;

k = constante de Boltzmann;

W = probabilidade termodinâmica.

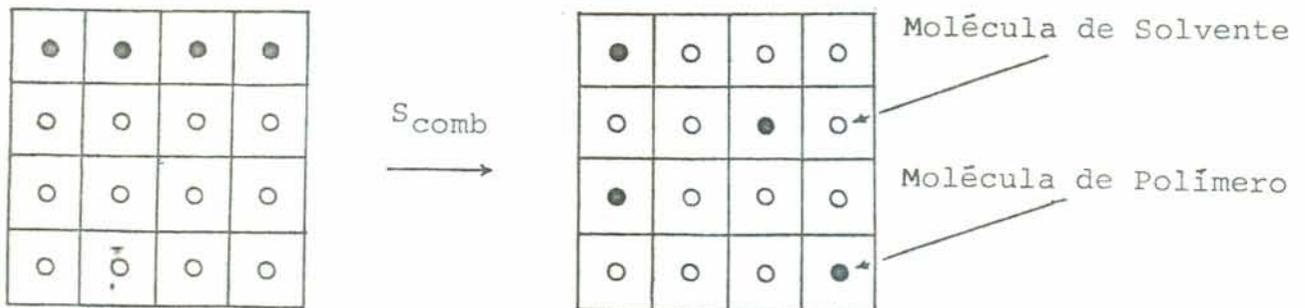


Figura 6 - Representação de uma solução polimérica através de uma grade. S_{comb} = entropia combinatória.

Após as derivações, obtêm-se:

$$\Delta G_M = -T \cdot S_{\text{comb}} = RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad 4$$

ΔG_M = energia livre de mistura;

S_{comb} = entropia combinatória;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura absoluta;

n_1, n_2 = respectivamente, números de mols de moléculas de solvente e de polímero;

x_1, x_2 = respectivamente, fração molar do solvente e do polímero.

Para contornar a enorme diferença de tamanho entre moléculas de polímero e de solvente, foi suposto que cada célula da grade seria ocupada ou por uma molécula de solvente ou por um segmento de molécula de polímero com o mesmo volume da molécula de solvente (figura 7).

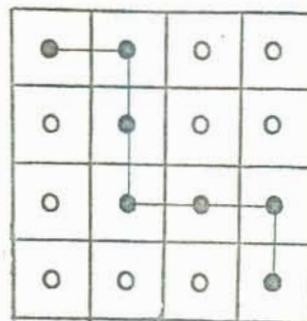
As frações molares resultam, então, substituídas pelas frações volumétricas:

$$\Delta G_M = -T \Delta S_M = RT (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad 5$$

ΔS_M = entropia de mistura;

ϕ_1, ϕ_2 = respectivamente, fração de volume do solvente e do polímero.

Figura 7 - Representação de uma solução polimérica através de uma grade, considerando a diferença de tamanho entre moléculas de polímero e moléculas de solvente.



Para obter-se a equação acima, foi suposto comportamento de gás ideal para as moléculas (entalpia de mistura nula). É suposto não haver variação de volume com a mistura. Pressão e temperatura devem permanecer constantes. Os segmentos poliméricos (segmentos de cadeia do polímero com o mesmo volume da molécula de solvente) devem estar distribuídos ao acaso (uniformemente) na solução (altas concentrações de polímero).

A entropia de mistura foi considerada como igual à entropia combinatória. Eventuais variações de flexibilidade na cadeia polimérica com a mistura são desconsideradas.

Na prática, poucas soluções apresentam comportamento ideal, obedecendo à lei de Raoult:

$$\frac{P_i}{P_i^0} = x_i = a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad 6$$

P_i = pressão de vapor do componente "i" na mistura;

P_i^0 = pressão de vapor do componente "i" quando puro;

x_i = fração molar do componente "i" na mistura;

a_i = atividade do componente "i" na mistura;

f_i = fugacidade do componente "i" na mistura;

f_i^0 = fugacidade do componente "i" quando puro.

Na maioria dos casos, a entalpia molar parcial de cada componente na mistura não é igual à entalpia molar do componente puro e a energia livre de mistura não obedece a equação 5. Para o caso em que aquela aproximação, que considera a mistura atérmica ($\Delta H_M=0$) não satisfaz, foi desenvolvida por Flory e Huggins a seguinte expressão para a entalpia de mistura:

$$\Delta H_M = \Delta \epsilon z \phi_1 X_2 N_2 \quad 7$$

ΔH_M = entalpia de mistura;

z = número de coordenação do segmento de cadeia, isto é, número de possíveis vizinhos por segmento de cadeia (moléculas de solvente ou outros segmentos de polímero);

ϕ_1 = fração de volume do solvente;

X_2 = número de segmentos de cadeia por molécula de polímero (volume molar do polímero dividido pelo volume molar do solvente);

N_2 = número de moléculas de polímero.

8

$\Delta \epsilon = \epsilon_{12} - 0,5\epsilon_{11} - 0,5\epsilon_{22}$, sendo $\Delta \epsilon$ a variação de energia da transição:



S = molécula de solvente;

M = segmento de macromolécula;

ϵ_{11} = energia de interação entre duas moléculas de solvente (S - S);

ϵ_{22} = energia de interação entre dois segmentos de macromolécula (M - M);

ϵ_{12} = energia de interação entre uma molécula de solvente e um segmento de macromolécula (S - M).

Da equação 7, tem-se que:

$X_2 N_2$ = número total de segmentos de polímero;

$z\phi_1$ = número mais provável de células vizinhas a um segmento que estão ocupados por moléculas de solvente.

Porém:

$$(X_2 N_2) \phi_1 = (X_2 N_2) \frac{N_1}{N_1 + X_2 N_2} = N_1 \phi_2 \text{ onde}$$

9

N_1 = número de moléculas de solvente.

Resulta a seguinte expressão para a entalpia de mistura:

$$\Delta H_M = \Delta \epsilon z N_1 \phi_2 \quad 10$$

Colocada sob outra forma:

$$\Delta H_M = kT \chi_{12} N_1 \phi_2 \quad \text{onde} \quad 11$$

$$\chi_{12} = \frac{\Delta \epsilon z}{kT} \quad 12$$

k = constante de Boltzmann;

T = temperatura absoluta.

χ_{12} é o parâmetro de interação polímero-solvente, ou parâmetro de Flory-Huggins, que indicaria (conforme a teoria) a energia de interação por molécula de solvente dividida por kT (é adimensional).

Ao final, chega-se à expressão:

$$\Delta G_M = RT (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} n_1 \phi_2) \quad 13$$

O parâmetro de interação polímero-solvente tem seu emprego difundido mundialmente na indicação da solubilidade de um polímero em um solvente ou da compatibilidade entre dois polímeros. Quanto menor seu valor, tanto maior é a solubilidade ou compatibilidade. O seu sinal deveria representar (conforme a teoria) o sinal da entalpia de mistura.

Entretanto alguns resultados experimentais não coincidem com os previstos pela teoria de Flory e de Huggins, especialmente em soluções muito diluídas em polímero (obs.: neste caso se aplica a teoria de Flory-Krigbaum). Assim entalpias de mistura parecem não seguir a expressão proposta. Polímeros e solventes apolares deveriam apresentar sempre entalpias de mistura positivas, o que nem sempre ocorre. A teoria não prevê a existência de uma temperatura crítica inferior de solução. O parâmetro χ_{12} deveria independe da concentração ou da massa molecular do polímero, o que não ocorre.

A teoria desconsidera a existência de associações (moléculas semelhantes) e de solvatações (moléculas diferentes), orientando as moléculas. Variações de volume com a mistura são impropriamente negligenciadas. A expressão derivada para a entropia de mistura, contudo, pressupõe comportamento ideal para as moléculas, com entalpia de mistura nula. Distribuição uniforme dos segmentos poliméricos na solução não ocorre, senão com altas concentrações de polímero. A teoria também não considera o fato de as moléculas estarem enoveladas ou de algumas moléculas quase não apresentarem flexibilidade.

Na prática, observa-se que o parâmetro de Flory-Huggins não é somente entálpico, contendo também um componente entrópico:

$$\chi_{12} = \chi_S + \chi_H \quad 14$$

χ_S = fração entrópica do parâmetro de interação; $\chi_S = 1/z'$, sendo z' o número de coordenação da rede do polímero vulcanizado (sua funcionalidade média); para a maioria dos polímeros, χ_S se encontra ao redor de 0,3;

χ_H = fração entálpica do parâmetro de interação polímero-solvente.

Entre o parâmetro de interação polímero-solvente e seus parâmetros de solubilidade existe a seguinte relação, proposta por Scott e Magat³²:

$$\chi_{12} = \chi_S + \frac{K \bar{V}_1 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad 15$$

K = constante (maior do que a unidade);

\bar{V}_1 = volume molar do solvente.

O segundo coeficiente virial osmótico A_2 relaciona-se com o parâmetro de interação polímero-solvente conforme a seguinte equação:

$$A_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2^2 \bar{M}_1} (0,5 - \chi_{12})$$

16

ρ_1 = massa específica do solvente;

ρ_2 = massa específica do polímero;

\bar{M}_1 = massa molar do solvente.

A dependência de χ_{12} com a concentração pode ser muitas vezes aproximada por uma equação do tipo:

$$\chi_{12} = \chi_0 + k' \phi_2$$

17

χ_0 = valor do parâmetro de interação polímero-solvente para soluções infinitamente diluídas em polímero;

k' = constante;

ϕ_2 = fração volumétrica do polímero na solução.

Vide figura 8.

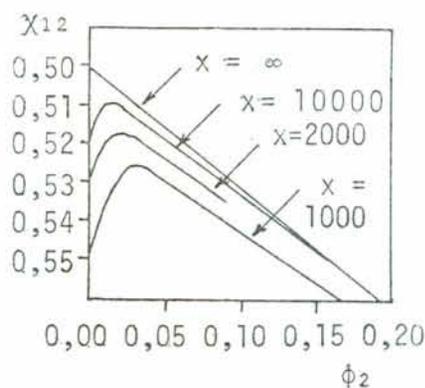


Figura 8 - Variação de χ_{12} com ϕ_2 em solução de polímero. É mostrado o efeito do grau de polimerização x do polímero sobre χ_{12} (Cowie⁵³).

2.4 - COMPATIBILIDADE ENTRE POLÍMEROS

Emprega-se de preferência a expressão *compatibilidade* para expressar a miscibilidade entre espécies poliméricas.

Essa compatibilidade também pode ser indicada pelo parâmetro de Flory-Huggins. A partir da teoria de Flory-Huggins, pode-se ob-

ter a seguinte expressão:

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \chi_0 \phi_2^2 + \ln (1 - \phi_2) \quad 18$$

onde

$\Delta\mu_1$ = variação do potencial químico de um dos componentes poliméricos, arbitrariamente escolhido como solvente, com a mistura;

χ_0 = valor do parâmetro de interação polímero-polímero para soluções infinitamente diluídas no polímero arbitrado como soluto;

ϕ_2 = fração volumétrica do polímero arbitrado como soluto na mistura.

Considerando-se o lado direito da equação 18, observa-se que o termo entrópico (com o logaritmo) é relativamente pequeno em comparação com o termo entálpico, onde χ_0 apresenta valor elevado devido ao grande número de contatos entre moléculas de soluto e de solvente. Resulta, então, com freqüência, sinal positivo para $\Delta\mu_1$, representando incompatibilidade entre os polímeros. A razão para essa incompatibilidade está na incapacidade de interpenetração das cadeias poliméricas enoveladas da maioria dos polímeros, resultando uma variação de entropia de mistura muito pequena. E também no grande número de contatos entre segmentos de cadeias de soluto e de solvente, resultando valor elevado para a entalpia de mistura. A incompatibilidade ocorre com concentrações tanto menores quanto mais incompatíveis forem os polímeros e quanto maiores forem os seus pesos moleculares.

A incompatibilidade é, em geral, reconhecível macroscopicamente pelo forte turvamento da mistura de polímeros, por serem os índices de refração das fases, na maioria dos casos, diferentes.

2,5 - A TEMPERATURA TETA

Há solventes para os quais, para dados polímeros e dadas temperaturas, os efeitos de preenchimento espacial (volume excluído) e os efeitos de interação cadeia polimérica-cadeia polimérica se compensam mutuamente. Assim o *novelo polimérico* fica aparentemente livre de forças externas (as mesmas se compensam). Esta situação pseudoideal é designada como estado-teta. A temperatura é dita temperatura teta e o solvente, solvente teta.

A uma temperatura mais elevada, a solvatação prevalece, enquanto, a temperaturas inferiores, a atração entre porções de cadeia do polímero entre si predomina (observação: em soluções poliméricas aquosas ocorre geralmente o contrário).

Em princípio, há, para um dado polímero, e para qualquer solvente considerado, uma temperatura onde ambas as forças - solvatação e forças de associação entre regiões de cadeia dos polímeros - se igualam e se compensam em efeito: temperatura θ . O *novelo polimérico* fica aparentemente livre de forças, valendo, então, as leis do *novelo estatístico ideal*. Dizemos que a solução é pseudoideal, porque:

$$\Delta H^e - T\Delta S^e = \Delta G^e = 0 \quad 19$$

onde

ΔH^e = entalpia de excesso de mistura: é a diferença entre as entalpias real e ideal (que é zero) de mistura;

T = temperatura absoluta;

ΔS^e = entropia de excesso de mistura: diferença entre as entropias real e ideal de mistura;

ΔG^e = energia livre de excesso de mistura: diferença entre as energias livres real e ideal de mistura.

O segundo coeficiente virial osmótico (vide equação 16) tor-

na-se nulo. O expoente "a" da conhecida equação de Kuhn de viscosidade intrínseca limite $[\eta] = KM^a$ (M é a massa molecular) vale 0,5 (Vide equação 28).

Na temperatura θ , os desvios entálpicos e entrópicos do comportamento ideal se compensam mutuamente, como se observa na equação 19. Algo semelhante ocorre com os gases na chamada temperatura de Boyle, quando os efeitos do volume próprio e da atração molecular se compensam. Pela aparente ausência de força, dizemos que a macromolécula tem *dimensões imperturbáveis*.

2.6^a - A ELASTICIDADE DA BORRACHA

A elevada elasticidade da borracha ocorre como conseqüência das propriedades conformativas de uma macromolécula linear flexível. Através de rotações ao redor da ligação simples Carbono-Carbono da cadeia principal (obs.: o ângulo médio entre 3 átomos de Carbono permanece $109^\circ 28'$), a macromolécula pode aceitar um grande número de conformações, passando rapidamente de uma para outra, devido ao movimento térmico.

Esta elevada mobilidade da cadeia ocorre somente acima da temperatura de transição vítrea, pois esta temperatura se caracteriza justamente pelo aparecimento de mobilidade das cadeias poliméricas, através de rotações ao redor de ligações σ .

Entre os estados *trans* e *gauche* (figura 9) há uma barreira energética ΔE que precisa ser ultrapassada para que haja mobilidade da cadeia, isto é, para que os átomos de Carbono possam girar ao redor das ligações simples.

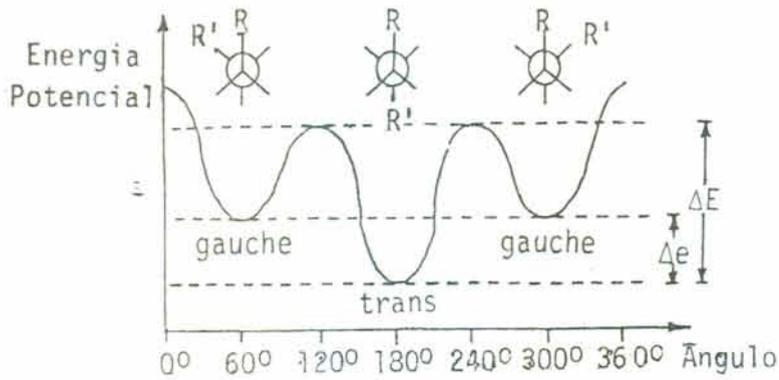


Figura 9 - Energia potencial de diversas conformações obtidas através da rotação ao redor de uma ligação σ entre dois átomos de Carbono. R e R' são continuações da cadeia.

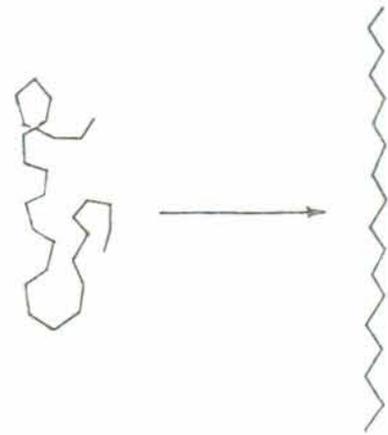


Figura 10 - Alteração na distância entre as extremidades da cadeia, devida à mudança em sua conformação.

A razão entre o número de conformações gauche N_g e o número de conformações trans N_t é dada por:

$$\frac{N_g}{N_t} = 2 \exp \left(- \frac{\Delta e}{kT} \right) \quad 20$$

Δe = diferença de energia entre os estados trans e gauche (vide figura 9);

k = constante de Boltzmann;

T = temperatura absoluta.

Assim, quanto mais alta a temperatura, maior será o número de conformações gauche e, portanto, menor a distância entre as extremidades da cadeia. Tivesse uma cadeia somente conformações trans, então seria máxima a distância entre as suas extremidades, apresentando estrutura linear reta no espaço (figura 10).

De uma maneira resumida, podemos escrever (onde ΔE = barreira energética entre os estados trans e gauche, que deve ser vencida para que haja mobilidade de cadeia; T = temperatura absoluta; T_g = temperatura de transição vítrea):

$\frac{\Delta E}{RT} \gg 1 \rightarrow T < T_g \rightarrow$ Estado vítreo \rightarrow Movimentos somente através de vibrações, torções de pequena amplitude e rotações dos grupos laterais.

$\frac{\Delta E}{RT} \approx 1 \rightarrow T = T_g \rightarrow$ Movimentos Cooperativos. Rotação ao redor das ligações A e B (figura 11), se o volume livre disponível for suficientemente grande (*mobilidade de manivela*).

$\frac{\Delta E}{RT} < 1 \rightarrow T > T_g \rightarrow$ Unidades cinéticas de 15 a 30 átomos que se movem independentemente. Essas unidades se constituem de unidades cinéticas menores do tipo de *mobilidade de manivela* (figura 12).

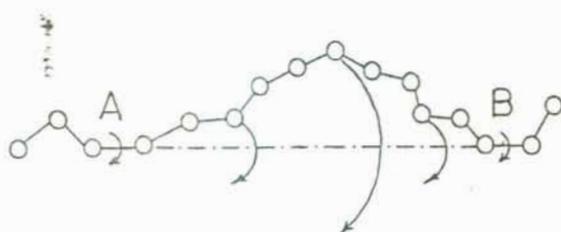


Figura 11 - "Mobilidade de manivela" ao redor das ligações A e B.



Tabela 12 - Segmentos de cadeia movendo-se independentemente.

Neste ponto gostaríamos de salientar que a mobilidade de cadeia das moléculas não é condição suficiente para haver elasticidade elastomérica. A condição básica para haver elasticidade é serem as cadeias poliméricas longas o bastante para serem descritas pelas leis da probabilidade (estatística). Entretanto, na distensão de uma amostra reticulada, as cadeias passariam umas pelas outras (comportamento viscoso) e a amostra não retornaria a sua forma inicial. Para que isto ocorra, é necessário que haja ligação das cadeias formando uma rede tridimensional.

Os pontos de ligação das cadeias na rede, ou retículo, são denominados de pontos de rede, pontos de intercruzamento ou, ainda,

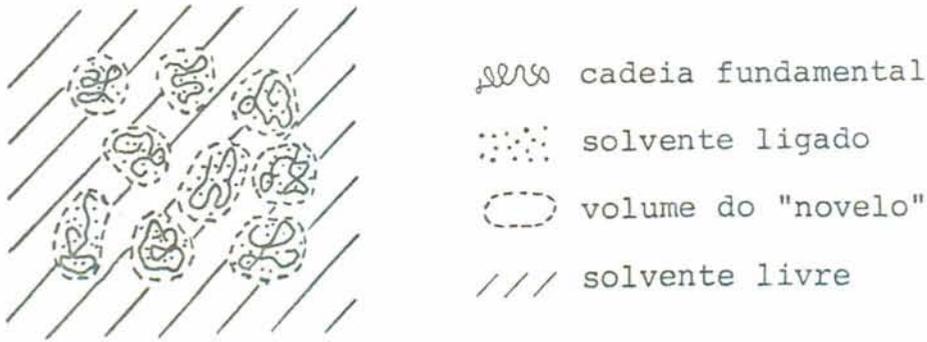


Figura 13 - Representação esquemática de uma solução macromolecular diluída (Vollmert)²⁰.

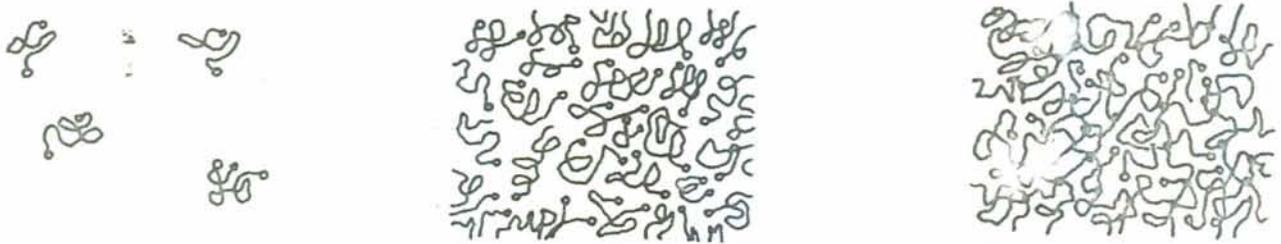


Figura 14 - Representação esquemática da transição de uma solução diluída (a) para uma solução concentrada (b) e para gel (c), onde: o Extremidade de cadeia, ● Ponto de rede (intercruzamento) (Vollmert)²⁰.

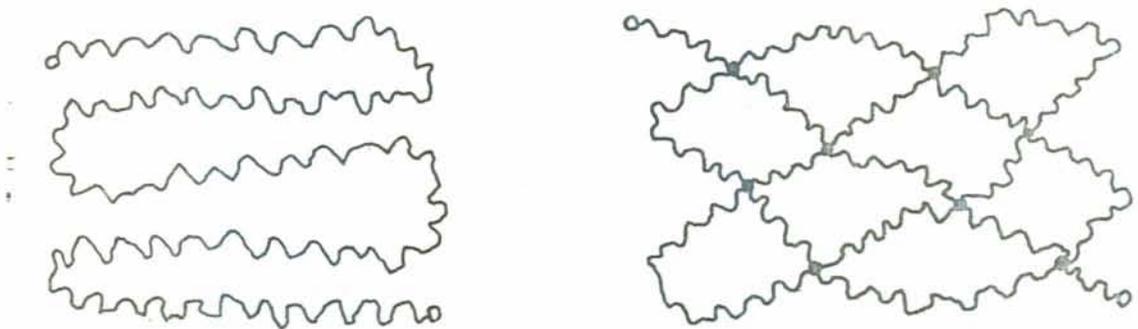


Figura 15 - Influência da densidade de intercruzamento sobre a deformação de géis e elastômeros. a) cadeia polimérica não intercruzada, a qual se comporta como uma cadeia novelar simples na dilatação b) repartição da "cadeia infinita" pelo intercruzamento em segmentos (arcos de rede), que são distendidos simultaneamente na dilatação (Vollmert)²⁰.

nós. Ao segmento de cadeia polimérica compreendido entre dois pontos de rede denomina-se de arco de rede, ou segmento de rede. Vide figuras 13, 14 e 15.

Ao número de arcos de rede (ou segmentos de rede) por unidade de volume denomina-se de densidade de intercruzamento (representada por ν_e^V neste trabalho). A massa molecular média M_c do arco de rede elasticamente efetivo (compreendido entre dois pontos de rede) é denominada de parâmetro de rede.

2.7 - MEDIDAS DE TRAÇÃO-DEFORMAÇÃO

Para pequenas razões de deformação (α), a seguinte fórmula é válida:

$$\sigma = RT \nu_e^V (\alpha - \alpha^{-2}) \quad 21$$

onde:

σ = tensão uniaxial aplicada ao corpo de prova = f/A , sendo f a força aplicada e A , a área da secção inicial, ortogonal à direção da força;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura absoluta;

ν_e^V = número de mols de arcos de rede que efetivamente contribuem para a elasticidade do polímero reticulado, por unidade de volume (= densidade de intercruzamento);

α = razão de deformação = comprimento do corpo de prova/comprimento inicial do corpo de prova.

Ao lado das analogias termodinâmicas entre elastômeros e gases ideais, devem-se também observar as diferenças: as possibilidades de movimento dos segmentos de cadeia de elastômeros e géis correspondem às de um líquido e não às de um gás. Portanto não é de causar sur-

presa se as medidas experimentais de tensão-deformação não coincidem bem com os valores teóricos que seriam de esperar pela equação 21 para elevados valores de α (vide figura 16).

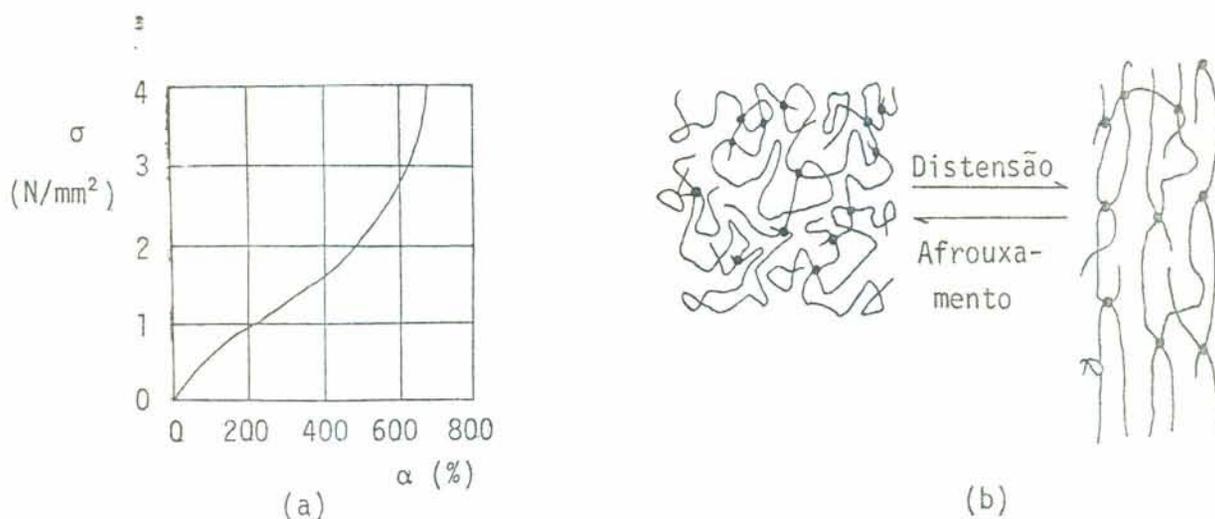


Figura 16 - a) Diagrama de tensão-deformação de uma borracha vulcanizada; b) representação esquemática da transição do estado estatisticamente enovelado ao estado orientado, na distensão de uma borracha vulcanizada (Vollmert²⁰).

Foi introduzida por Mooney e Rivlin²⁰ uma equação empírica que amiúde descreve melhor o esticamento de elastômeros (para elevados valores de α):

$$\sigma = C_1 (\alpha - \alpha^{-2}) + C_2 (1 - \alpha^{-3}) \quad 22$$

ou, em outra forma:

$$\frac{\sigma}{(\alpha - \alpha^{-2})} = C_1 + C_2 \alpha^{-1} \quad 22'$$

σ = tensão aplicada;

α = razão de deformação;

C_1, C_2 = constantes empíricas de Mooney e Rivlin.

Uma dificuldade na verificação experimental de princípios teóricos para o comportamento relativo à tensão-deformação de políme-

ros reticulados consiste na incerteza acerca da determinação analítica da densidade de inter cruzamento (isto é, número de cadeias compreendidas entre dois pontos de rede, por volume). Essa incerteza ainda é aumentada pelos defeitos de rede que aparecem nos métodos usuais de reticulação (vide figura 17).

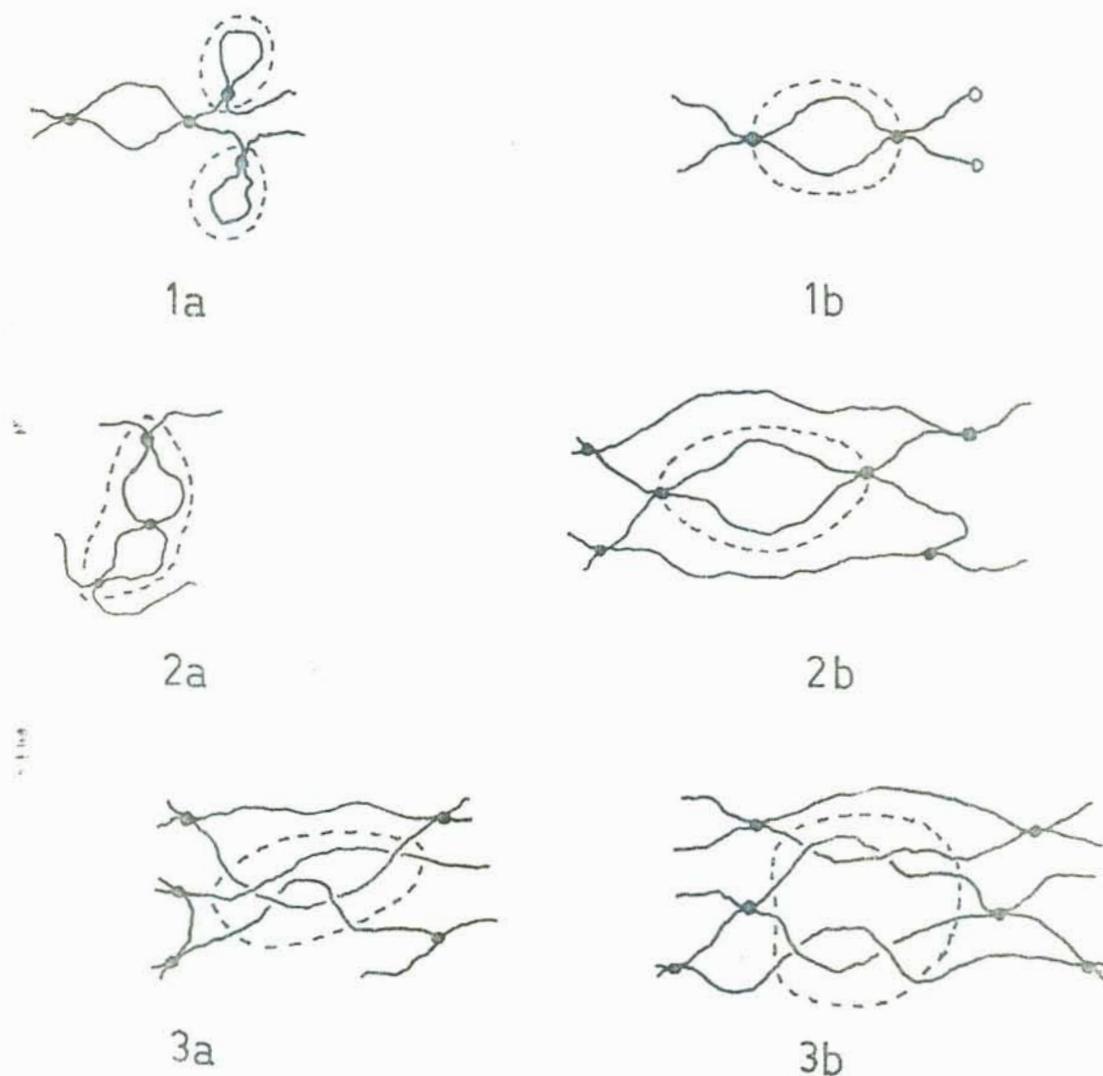


Figura 17 - Desvios estruturais da rede ideal:

- 1a) laços de cadeia (loops) através de copolimerização intercruzante;
- 1b) laços de cadeia (loops) através de intercruzamento por vulcanização nas extremidades de cadeia;
- 2a) arco duplo de rede através de ancoramento de "loops" na rede;
- 2b) arco duplo de rede, através de intercruzamentos vizinhos;
- 3a) entrelaçamento duplo de cadeia ("entanglement");
- 3b) entrelaçamento simples de cadeia ("entanglement") (Vollmert)²⁰.

A curva de tração-deformação do elastômero mostra, para valores elevados de deformação ($> 500\%$), uma elevação maior da tensão do que seria de esperar pela simples teoria (figura 18).

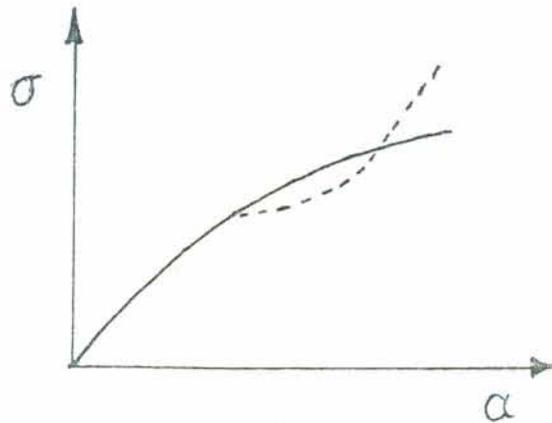


Figura 18 - Curvas teórica (linha contínua) e experimental (linha tracejada) de tração-deformação de um elastômero. σ = tensão; α = deformação.

Alguns motivos são responsáveis para isso:

- 1 - Elastômeros estereorregulares podem cristalizar a altas tensões, pois as cadeias ficam orientadas e ainda pressionadas umas contra as outras.
- 2 - Limitação do esticamento da cadeia. A cadeia quase não pode mais ser distendida. A estatística de Gauss não vale mais.
- 3 - A deformação das macromoléculas não corresponde mais à deformação macroscópica da amostra reticulada.
- 4 - Defeitos de rede (os quais justificam também o desvio negativo de σ em relação à curva teórica).

2.8 - INFLUÊNCIA DOS DEFEITOS DE REDE

Laços de cadeia (*loops*), não contribuem para a elasticidade da rede. Isto é, M_c (a massa molecular efetiva média de cadeia entre

dois nós) é menor do que Mc' (massa molecular média de cadeia que se obtém quando se divide a massa do polímero pelo número de segmentos de cadeia. O mesmo ocorre para arcos duplos de rede e extremidades livres de cadeia.

Entrelaçamentos de cadeia (*entanglements*) comportam-se como pontos de rede (pontos de intercruzamento ou nós) e são fisicamente efetivos (também baixam o valor de Mc efetivo).

A influência das extremidades livres de cadeia diferencia-se conforme tenham surgido através da cisão de cadeias ou através do intercruzamento de moléculas não infinitamente longas.

A fração de extremidades livres de cadeia (representadas na figura 19) EL é dada por:

$$EL = \frac{c \cdot Mc}{M} \quad 23$$

Mc = parâmetro de rede, ou massa molecular média entre pontos de intercruzamento (nós);

M = massa molecular da molécula primária (antes do intercruzamento); $M = M_n$, em caso de amostra heterodispersa;

$c = 1$: para extremidades de cadeia formadas quase exclusivamente através de reações de cisão;

$c = 2$: caso mais freqüente, quando se formam duas extremidades soltas de cadeia por molécula primária.

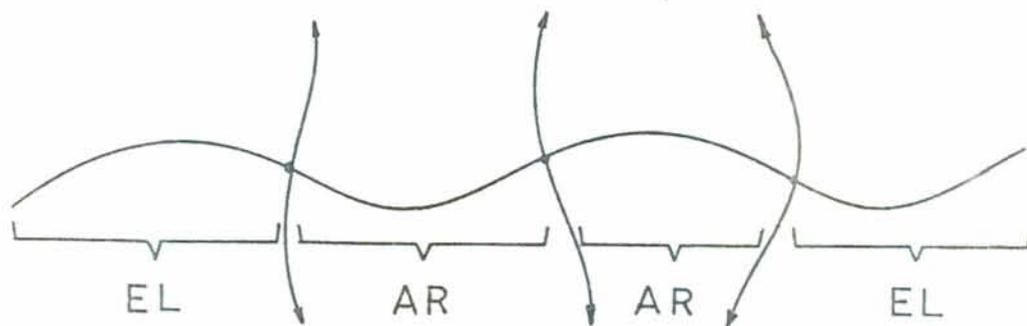


Figura 19 - Representação de uma cadeia primária (com massa $4 \cdot Mc$) em um retículo polimérico. EL = extremidade livre; AR = arco de rede.

A fração CE de cadeias efetivas para a flexibilidade do elastômero é dada por:

$$CE = 1 - \frac{cMc}{M} \quad 24$$

E o valor corrigido de Mc (representado por Mc'), para as extremidades livres de cadeia, pode ser encontrado através da relação:

$$\frac{1}{Mc'} = \frac{1}{Mc} \left(1 - \frac{c \cdot Mc}{M} \right) \quad 25$$

Do ponto de vista estrutural, uma rede ideal deve preencher as seguintes exigências:

- 1 - todos os arcos de rede devem ter o mesmo comprimento;
- 2 - cada arco de rede deve ligar dois nós diferentes (isto é, não deve haver *loops* e nem extremidades livres de cadeia);
- 3 - dois nós só podem estar ligados através de um arco de rede (nenhum arco duplo de rede ou *loop* formado através de vulcanização nas extremidades de cadeia);
- 4 - todos os pontos de rede (nós) devem ter a mesma funcionalidade;
- 5 - a rede deve estar livre de entrelaçamentos mecânicos (*entanglements*).

2.9 - A EQUAÇÃO DE FLORY-REHNER

O grau de intumescimento de um polímero reticulado em um solvente é função da densidade de moléculas enoveladas do polímero (segmentos de cadeia) compreendidas entre pontos de rede.

O grau de intumescimento é influenciado, por conseguinte, por todas as grandezas das quais depende a densidade de moléculas enoveladas (como a viscosidade reduzida): tipo de solvente, constituição das cadeias poliméricas (estrutura primária), grau de dissociação (para polieletrólitos).

A dependência que o grau de intumescimento apresenta em relação aos pontos de rede nos géis corresponde à dependência que a viscosidade reduzida tem relativamente à massa molecular: quanto menor o número de pontos de rede, tanto maiores os segmentos de cadeia entre dois pontos de rede, tanto menor a densidade de cadeias enoveladas entre os dois nós e, portanto, maior o grau de intumescimento.

Uma tentativa de agrupar quantitativamente as relações é dada pela equação de Flory-Rehner¹⁹:

$$\ln (1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 = - v_e^V \bar{V}_1 \left[(\phi_2^0)^{2/3} \phi_2^{1/3} - b \phi_2 \right] \quad 26$$

ϕ_2 = fração de volume do polímero reticulado no gel intumescido:

$$= \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{V_2}{V_{\text{gel}}} = \frac{1}{q} \quad 27$$

V_1, V_2 = volume ocupado, respectivamente, por solvente e por polímero no gel intumescido;

V_{gel} = volume total do gel = $V_1 + V_2$;

q = grau de intumescimento (volumétrico) do polímero reticulado; é a razão entre o volume do gel e o volume inicial do polímero reticulado;

χ_{12} = parâmetro de interação polímero-solvente;

v_e^V = número de nós de arcos (ou segmentos) de rede efetivos por volume, ou densidade de inter cruzamento;

\bar{V}_1 = volume molar parcial do solvente;

ϕ_2^0 = fração volumétrica do polímero no momento da reação para reticular = $\frac{m_2/\rho_2}{V_r}$ (obs.: neste trabalho ϕ_2^0 é igual à unidade, pois não há presença de solvente durante a reticulação); vide item 2.10, sobre o termo de memória;

m_2, ρ_2 = respectivamente, massa e massa específica do polímero;

V_r = volume da solução em que ocorreu a reticulação;

b = fator constante, valendo 0,5 segundo Flory; alguns autores fazem $b = 2/F$, onde F é a funcionalidade da rede polimérica (vide figura 20).

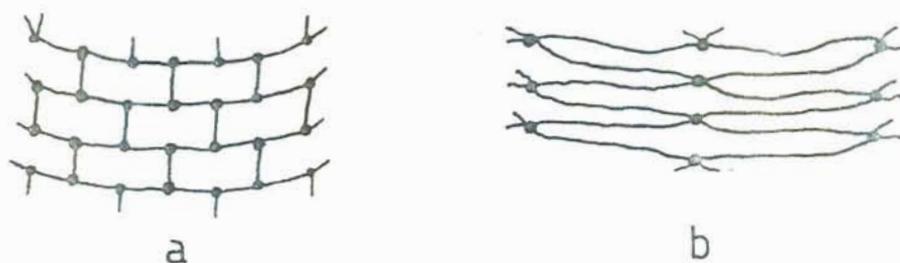


Figura 20 - Esquema de rede trifuncional (a) e tetrafuncional (b) (Vollmert²⁰).

2.10 - O TERMO DE MEMÓRIA (*memory-term*)

Se a reticulação do polímero ocorreu em presença de solvente, então já teremos a formação de um gel com maior ou menor grau de intumescimento, conforme a concentração do polímero na solução, pois as cadeias já estão solvatadas (distendidas) por moléculas de solvente.

Assim a distensão dos segmentos de cadeia, em uma experiência posterior de intumescimento do polímero reticulado, será tanto menor quanto menor tenha sido a concentração do polímero (ϕ_2^0) na reação

de intercruzamento (\bar{e} como se o polímero, mesmo já sem a presença de solvente, se recordasse de que foi reticulado em estado de parcial intumescimento, apresentando tendência a readquirir o seu estado original de formação).

Tenta-se corrigir essa circunstância através da introdução de um fator, designado por *Termo de Memória* ($[\phi_2^0]^{2/3}$, na eq. 26), *Fator de Frente* (*Frontfaktor* - ϕ) ou *Fator de Expansão* ($\langle \alpha^2 \rangle_0$).

Esse fator é interpretado de maneiras diferentes por diferentes autores.

III - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - ORIGEM DOS POLÍMEROS E SOLVENTES

Ciclo-hexano foi fornecido pela firma Hüls A.G. Werk (pureza da ordem de 95%). n-octano pA (> 98%) foi adquirido da Merck-Schuchardt e da Fluka A.G. Esqualeno pA (> 97%) foi adquirido da Merck-Schuchardt. Amostras de polibutadieno (com alto e baixo peso molecular) foram fornecidos pela firma Hüls, sendo conservadas a -18°C .

3.2 - PURIFICAÇÕES

Ciclo-hexano foi destilado e refluxado com arame de sódio em presença de benzofenona (indicador de umidade). A seguir, foi redistilado e guardado com peneiras moleculares de 3 \AA . n-octano foi deixado reagir com ácido sulfúrico concentrado por três dias, decantado e separado da fase ácida. Foi seco com carbonato de cálcio, filtrado e duas vezes destilado. Esqualeno pA (> 97%) foi empregado sem purificação adicional.

Antes de serem empregados para o intumescimento, os solventes foram borbulhados com Nitrogênio por algumas horas.

Polibutadieno de baixo peso molecular, (*Polybl Hüls 110* com \bar{M}_n nominal de 1.500 g/mol) foi empregado sem purificação adicional. Po-

libutadieno de alto peso molecular foi dissolvido em tolueno destilado (concentração ao redor de 2% peso por volume) e precipitado em metanol destilado (1 parte de solução para 8 partes de metanol). Na solução de polibutadieno em tolueno foi adicionada N, N-fenil- β -naftetil-amina, em 0,1% em peso sobre polibutadieno. Após a precipitação, secou-se o polibutadieno durante oito dias a 10^{-2} torr.

Borracha natural (poli-isopreno 100% 1,4-cis) foi dissolvida em tolueno destilado (concentração ao redor de 2% peso por volume), sendo a solução filtrada em papel-filtro de poros grandes. Foi precipitada em metanol (1 parte de solução para 8 partes de metanol), novamente dissolvida em tolueno e centrifugada a 22.000 rpm. A seguir, foi separada dos microgéis depositados nas cuvetas, reprecipitada em metanol e seca a 10^{-2} torr por 8 dias.

3.3 - PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE POLIBUTADIENO

As soluções de polibutadieno (com alto e baixo peso molecular) foram preparadas sob Nitrogênio em uma câmara para manuseio sob atmosfera inerte. A essas soluções não se adicionou antioxidante, preferindo-se trabalhar em ausência de Oxigênio. A adição de antioxidante, ainda que em pequena quantidade, pode alterar os valores encontrados para os parâmetros de interação entre polímeros e solventes, pelo fato, de ser o antioxidante um componente não considerado na mistura.

O problema da oxidação de borracha natural é ilustrado na figura 21, que mostra a queda da força restauradora com o tempo, quando se submetem as amostras a uma mesma deformação.

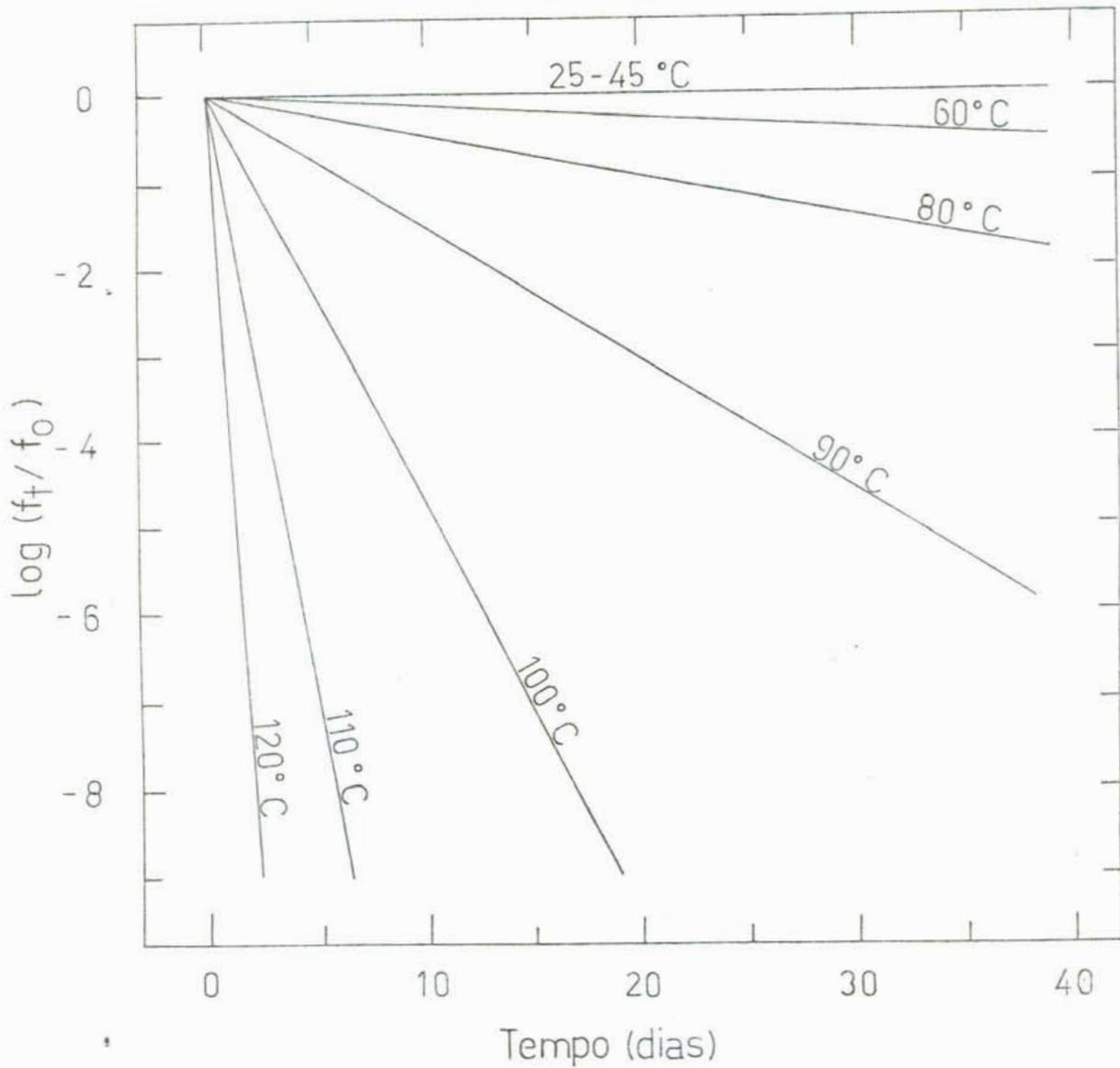


Figura 21 - Decaimento da força restauradora f com tempo e temperatura para borracha natural, devido à oxidação. Conforme a lei de Maxwell: $f_t/f_0 = \exp(-k't)$, onde $k' = 8,1 \cdot 10^{12} \exp(-30.000\text{cal}/RT)$; f_t , f_0 = respectivamente, força restauradora após tempo t , e no início; t = tempo (s); R = constante dos gases ($1,987\text{cal}/\text{K} \cdot \text{mol}$); T = temperatura absoluta (Arthur V. Tobolsky, "Mechanical Properties of Polymers"⁵⁶).

3,4 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS RETICULADAS

Poli-isopreno e polibutadieno, após a purificação, foram prensados entre placas de vidro em uma prensa especial para trabalhar sob Nitrogênio, até apresentarem espessura homogênea (aproximadamente 12 horas). Após, foram cortadas amostras nas dimensões aproximadas de 15 X 5 X 5 mm, com auxílio de uma lâmina. Essas amostras foram, então, colocadas em ampolas, sendo estas ligadas à linha de vácuo. Atingido alto vácuo (aprox. 10^{-5} torr), as ampolas foram fechadas com chama, separadas da linha de vácuo e distribuídas radialmente na câmara do aparelho irradiador de raios gama (fonte de Co-60).

Variando-se o tempo de exposição aos raios gama das diversas ampolas, obtiveram-se amostras expostas a diferentes doses de radiação. Os raios gama cindem ligações químicas, provocando a reticulação (vulcanização ou intercruzamento) das moléculas de polímero, com densidade de intercruzamento tanto maior quanto maior a dose de radiação recebida. As doses de radiação aplicadas foram de 2, 4, 6 e 8 MRad (1 rad = 10^2 erg/g = 10^{-2} J/kg) nas amostras de poli-isopreno; e 1,5; 18 e 25 MRad nas amostras de polibutadieno.

As amostras de borracha natural (poli-isopreno), após reticuladas pela radiação gama, sofreram extração com ciclo-hexano por onze vezes, para a remoção de cadeias soltas (não intercruzadas). Para essa extração por solvente, empregou-se um aparelho de agitação horizontal dotado de banho termostático (temperatura do banho regulada em 35°C). As concentrações dos extratos em cadeias soltas removidas foram estimadas através da absorção ao ultravioleta (a 223 nm) (vide figuras 22 e 23).

As amostras reticuladas de polibutadieno não sofreram o processo de extração por solvente, o que resultou pequena imprecisão nas medidas de intumescimento posteriores, no caso das amostras vulcanizadas com 18 e 25 MRad (fortemente reticuladas e, por conseguinte,

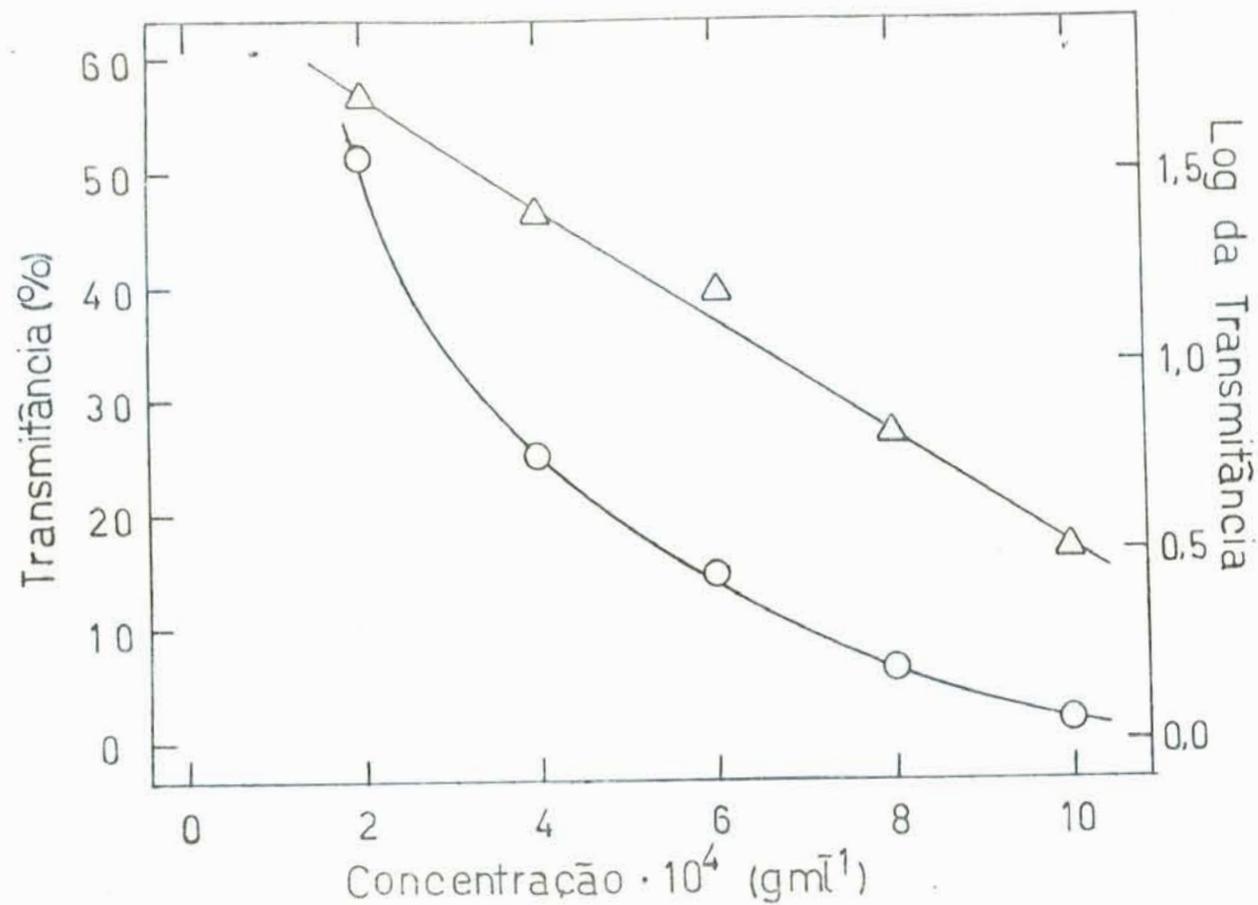


Fig. 22- Curva de calibração UV para soluções de borracha natural em ciclo-hexano (cuvetas de quartzo, 1,0cm de lado). Transmittância (○) e seu logaritmo (△) versus concentração.

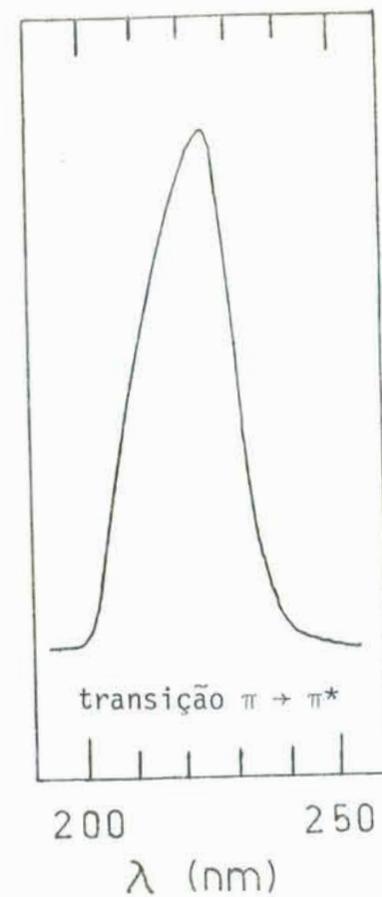


Fig 23 - Pico de absorção UV da borracha natural (p/ calibrar).

com pequena fração de cadeias solúveis). Porém as amostras de polibutadieno vulcanizadas com 1,5 MRad apresentaram perda média de peso ao redor de 50% do seu peso inicial, após o período de intumescimento. Durante o processo de remoção das amostras intumescidas dos frascos, para pesagem, essas amostras desprendiam facilmente pequenos pedaços, que ficavam presos ao papel absorvente usado para a secagem da sua superfície.

3.5 - CARACTERIZAÇÃO DE SOLVENTES E POLÍMEROS

As densidades dos solventes e dos polímeros foram determinadas com picnômetro, de maneira usual⁵⁷, com exceção das densidades do n-octano e do ciclo-hexano, que foram retiradas da literatura^{58, 59} (vide tabela 1).

Solventes	ρ (25 °C)	$\beta \cdot 10^4$
n-octano ¹	0,6985	- 8,15
ciclo-hexano ¹	0,7738	- 9,40
esqualeno	0,8525	- 6,70
<u>Polímeros</u>		
borracha natural	0,9200	- 6,00
polibutadieno das amostras reticuladas	0,9024	- 6,65
polibutadieno de baixo peso molecular das soluções	0,9147	- 6,75
polibutadieno de alto peso molecular das soluções	0,8932	- 6,60

(1) Valores obtidos da literatura^{58, 59}

Tabela 1 - Densidades dos solventes e dos polímeros. A densidade $\rho(T)$ na temperatura T (no intervalo de 20 a 50°C) pode ser encontrada por: $\rho(T) = \rho(25^\circ\text{C}) + \beta(T - 25^\circ\text{C})$, onde $\rho(25^\circ\text{C})$ é a densidade a 25°C e β é uma constante fornecida.

As massas moleculares dos polímeros foram determinadas por osmometria (de membrana e de pressão de vapor), por viscosimetria e por espalhamento de luz, encontrando-se, respectivamente, as médias numérica (M_n), viscosimétrica (M_η) e ponderal (M_w) das massas moleculares dos polímeros (tabela 2). Nas determinações com osmometria de membrana, trabalhou-se com tolueno, a 30°C. Nas determinações com osmometria de pressão de vapor, empregou-se CCl_4 , a 35°C, em um aparelho Perkin-Helmer M.115. Para as medidas de viscosimetria, empregou-se um viscosímetro de Ostwald, com tolueno como solvente (25°C). M_η foi encontrada através da equação de Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K \cdot M_\eta^a, \text{ onde} \quad 28$$

$[\eta]$ é a viscosidade intrínseca,

$$K = 50,2 \cdot 10^{-3} \text{ mL/g}^{55} \text{ e } a = 0,667^{55}$$

Finalmente, as medidas com espalhamento de luz foram realizadas em um aparelho de espalhamento de laser em pequeno ângulo, da firma Chromatix. Foi empregado o comprimento de onda de 633 nm, com ângulo de 6 a 7°, sendo as medidas feitas em ciclo-hexano, a 25°C.

Polímero	M_n (g/mol)	M_η (g/mol)	M_w (g/mol)'	M_w/M_n
borracha natural	779.000	914.000	-	-
polibutadieno de baixo peso molecular das soluções	1.830	-	-	3,49 ¹
polibutadieno de alto peso molecular das soluções	175.000	-	488.000	2,79 (2,31) ¹

(1) Valor obtido da cromatografia por penetração em gel (GPC).

Tabela 2 - Massas moleculares dos polímeros (observação: não se dispõe de dados sobre a massa molecular do polibutadieno das amostras reticuladas).

As polidispersidades (M_w/M_n) foram encontradas: a) dividindo-se M_w , do espalhamento de luz, por M_n , da osmometria; e b) dividin-

do-se M_w por M_n , ambos encontrados através da cromatografia por penetração em gel (GPC). As medidas de GPC foram feitas em um equipamento consistindo de um aparelho Waters modelo M-6000, de sete colunas analíticas (250 x 4 mm) e de um detetor duplo Knauer, com registrador duplo, para índice de refração e ultravioleta. As colunas tinham enchimento de géis Lichrospher, da Merck, com poros de diâmetros nominais de 100, 300, 500, 1000 e 2000 Å, tratados com trimetil-cloro-silano. A vazão empregada foi de 0,5 mL/min e a pressão, de 120 bar. Empregou-se curva de calibração para poliestireno, por isso os valores M_w e M_n não foram considerados separadamente (tabela 2 e figuras 24 e 25).

As configurações dos polibutadienos (isto é, os teores de unidades monoméricas 1,4-cis; 1,4-trans e 1,2) foram obtidas por ressonância magnética nuclear (RMN)⁶⁰. Empregou-se um espectrômetro Bruker WH-90 de 90 MHz. As amostras de polibutadieno foram dissolvidas em clorofórmio deuterado, sendo usado tetrametil-silano (TMS) como padrão interno (vide tabela 3 e figuras 26 e 27).

Polímero	1,4 - cis	1,4 - trans	1,2
polibutadieno das amostras reticuladas	~ 91%	~ 6%	~ 3%
polibutadieno de baixo peso molecular das soluções	~ 80%	~ 20%	traços ¹
polibutadieno de alto peso molecular das soluções	~ 98%	~ 2%	traços ¹

1) O método não oferece precisão suficiente para a quantificação desses pequenos teores (da ordem de 0 a 2%).

Tabela 3 - Configurações dos polibutadienos, obtidas por RMN⁶⁰.

O valor do parâmetro de Flory-Huggins χ_{12} entre borracha natural e ciclo-hexano foi retirado da literatura³⁹, e sua dependência da concentração volumétrica ϕ_2 do polímero é descrita pela equação:

$$\chi_{12} = 0,371 + 0,150 \phi_2$$

Massas e volumes molares dos solventes encontram-se na tabela 4.

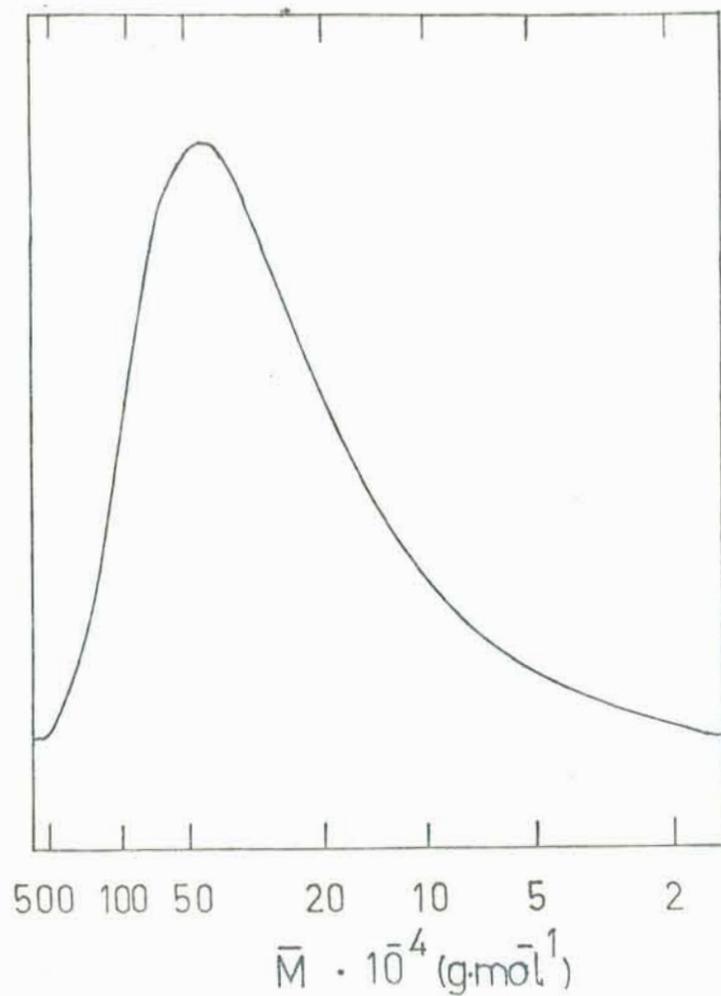


Figura 24 - Cromatograma GPC do polibutadieno de alta massa molecular. \bar{M} = massa molecular.

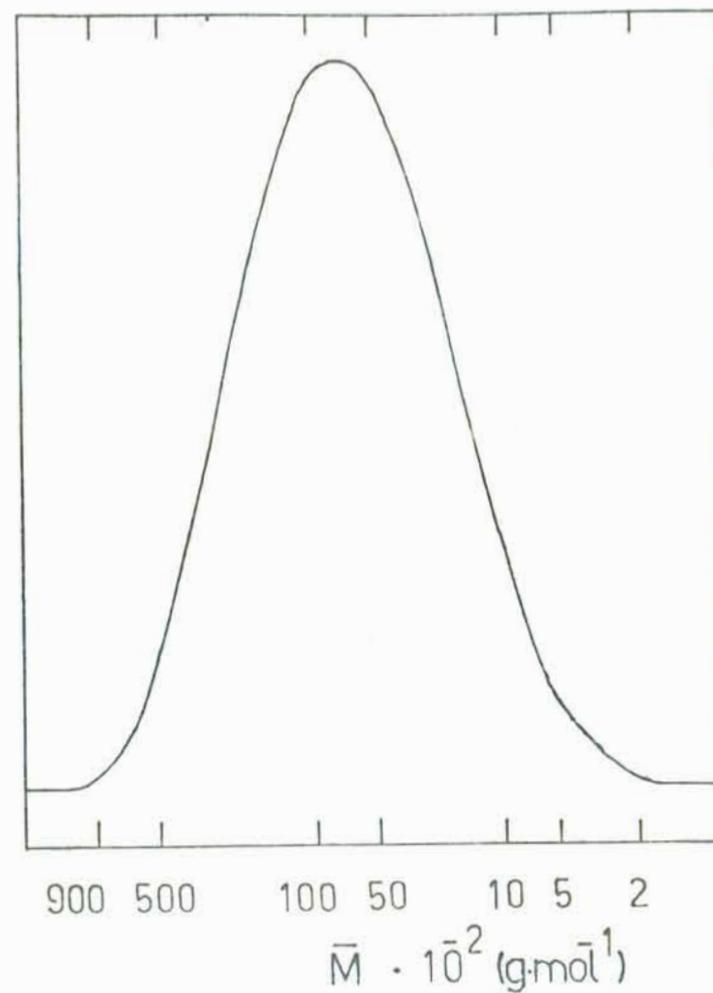


Figura 25 - Cromatograma GPC do polibutadieno de baixa massa molecular. \bar{M} = massa molecular.

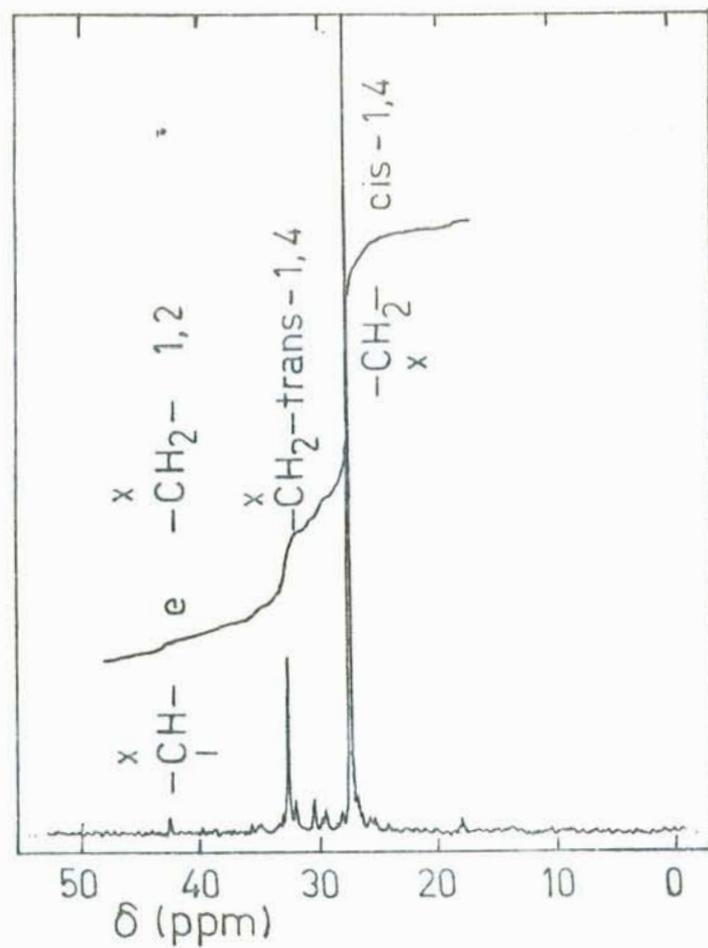


Fig.26- Espectro ^{13}C -NMR do polibutadieno linear de baixo peso molecular. Acima do mesmo, estã a curva de integração.

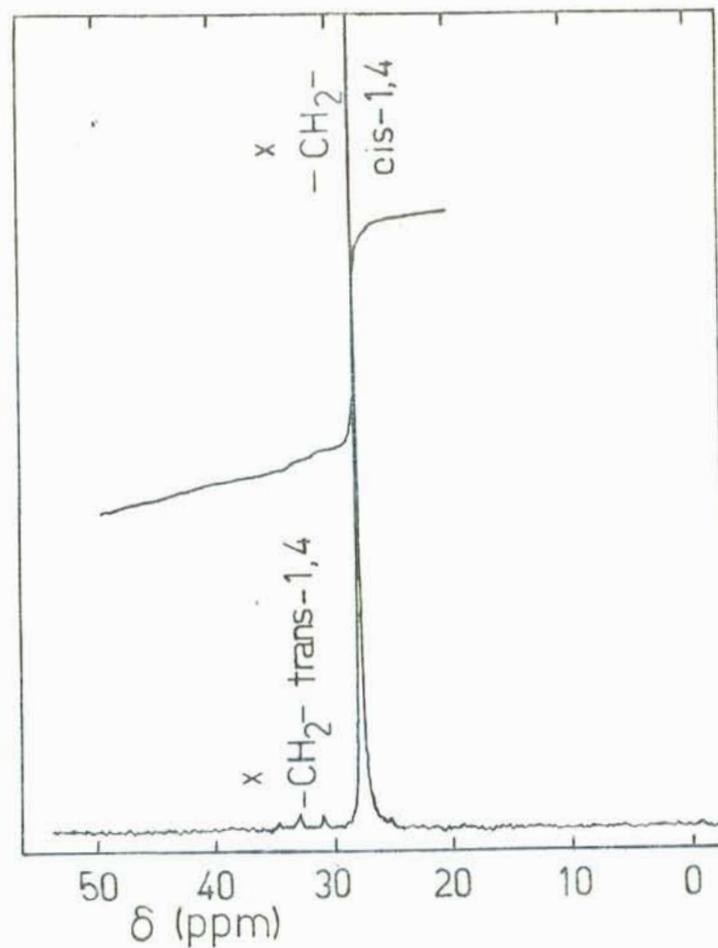


Fig.27 - Espectro ^{13}C -NMR do polibutadieno linear de alto peso molecular. Acima do mesmo, estã a curva de integração.

Solventes	Massa Molar (g/mol)	Volume Molar (cm ³ /mol)
n-octano	114,23	163,54
ciclo-hexano	84,16	108,76
esqualeno	410,73	481,79

Tabela 4 - Massas e volumes molares (25°C) dos solventes.

3.6 - MÉTODO PARA INTUMESCIMENTO DAS AMOSTRAS RETICULADAS

Para o intumescimento das amostras, empregaram-se frascos escuros de tampa rosqueada e isolamento de polietileno. Esses frascos foram preenchidos com solvente ou soluções de polibutadieno ou de borracha natural, além da amostra, dentro de uma câmara de Nitrogênio. O isolamento da tampa do frasco foi reforçado externamente pela aplicação de parafina. Finalmente, os frascos foram colocados em sacos plásticos, para aumentar a durabilidade da parafina frente ao vapor d'água do banho termostático, e levados aos banhos termostáticos. Trabalhou-se nas temperaturas de intumescimento de 25, 35 e 45°C (precisão do termostato: 0,1 °C).

O emprego de frascos com tampas rosqueadas mostrou-se simples e econômico, embora apresentando limitação de tempo de intumescimento, quando se intumescem polímeros como poli-isopreno ou polibutadieno, sujeitos à oxidação pelo Oxigênio do ar. Após um período aproximado de dois meses, os polímeros mostram sinais de oxidação, porque o ar consegue penetrar lentamente por difusão. Também podem-se considerar traços de Oxigênio remanescente nos frascos por não se ter utilizado técnica de alto vácuo. Entretanto o grande número de amostras (mais de uma centena), além de seu considerável aumento de volume quando intumescidas, determinaram o emprego de frascos de tampa rosqueada (em vez de ampolas para alto vácuo, por exemplo), simplificando as

operações e reduzindo muito o tempo necessário para a preparação das amostras. Tais frascos permitem a retirada das amostras de seu interior, para pesagem, a qualquer momento (vide figura 28).

As amostras deixadas intumescer em solventes foram retiradas dos frascos periodicamente (uma a duas vezes por semana) e pesadas. O solvente da superfície era removido rapidamente com papel absorvente, e as amostras vulcanizadas eram colocadas, então, dentro de pequenos frascos plásticos com tampa. Sobre os bordos das tampas passava-se vaselina, para impedir a fuga de solvente do interior do frasco. O frasco plástico com a amostra intumescida em seu interior podia ser pesado com precisão de 10^{-4} g sem o problema da contínua perda de peso por evaporação de solvente.

Após as pesagens, os solventes, com as amostras vulcanizadas em seu interior, eram borbulhados com Nitrogênio, sendo o frasco fechado novamente.

As amostras vulcanizadas que foram intumescidas nas soluções de polibutadieno linear e de borracha natural linear permaneceram mais de 1100 horas em contato com as respectivas soluções, tempo julgado suficiente para atingirem grau de intumescimento muito próximo daquele no equilíbrio, a partir de comparação com o tempo de intumescimento de amostras de mesma densidade de inter cruzamento em esqualeno. Essas amostras não puderam ser pesadas repetidas vezes até peso constante, sob pena de alterar a concentração de polibutadieno linear na solução, por perda de solvente.

Atingido o equilíbrio no intumescimento dos elastômeros (isto é, obtido peso máximo constante da amostra intumescida), foram as amostras secas sob vácuo de 10^{-2} torr durante 8 dias. Após a secagem, foram novamente pesadas, para verificar se alguma parcela de elastômero se tinha dissolvido no solvente, ou, no caso das soluções de polibutadieno, para determinar quanto polibutadieno conseguiu penetrar nas

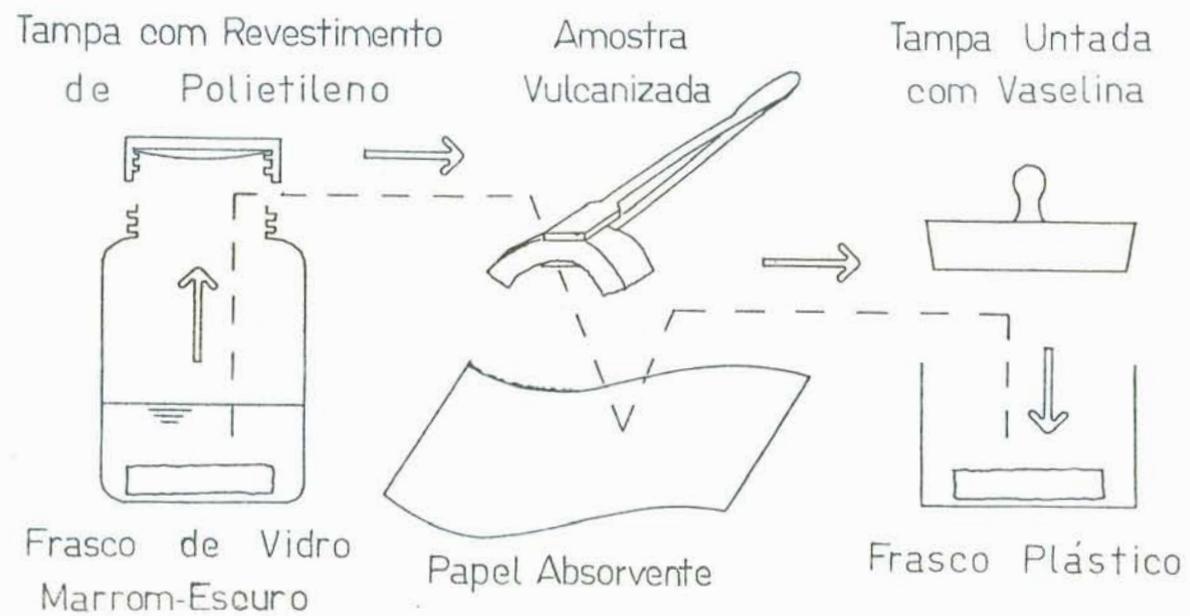


Figura 28 - Procedimento para a secagem da superfície e para a pesagem das amostras vulcanizadas.

amostras. Com a secagem, solventes como o ciclo-hexano e n-octano são removidos do interior das amostras, o que não ocorre com moléculas maiores, como as do esqualeno e as do polibutadieno.

3.7 - DETERMINAÇÃO DE GRAUS DE INTUMESCIMENTO, PARÂMETROS DE INTERAÇÃO POLÍMERO-SOLVENTE, DENSIDADES DE INTERCRUZAMENTO E MASSAS MOLECULARES MÉDIAS DOS ARCOS DE REDE DAS AMOSTRAS RETICULADAS

As frações volumétricas ϕ_1 e ϕ_2 , respectivamente, de solvente e de polímero reticulado no sistema gel podem ser encontradas através das relações:

$$\phi_1 = \frac{1}{1 + \frac{\rho_1 m_2}{\rho_2 (m - m_2)}} \quad 29$$

$$\phi_2 = 1 - \phi_1 \quad 30$$

onde

ρ_1 = massa específica do solvente;

ρ_2 = massa específica do polímero reticulado;

m = massa da amostra intumescida;

m_2 = massa da amostra seca (somente polímero reticulado).

O grau de intumescimento volumétrico q da amostra é dado por:

$$q = \frac{\text{Volume da Amostra Intumescida}}{\text{Volume Inicial da Amostra}} = \frac{1}{\phi_2} \quad 27'$$

O parâmetro de interação polímero-solvente χ_{12} é encontrado com auxílio da equação de Flory-Rehner:

$$\chi_{12} = - \frac{\bar{V}_1 v_e^v (\phi_2^{1/3} - \phi_2/2) + \ln(1 - \phi_2) + \phi_2}{\phi_2^2} \quad 26'$$

onde ϕ_1, ϕ_2 = respectivamente, frações volumétricas de solvente e de polímero no gel, agora calculadas para o intumescimento máximo das amostras (equilíbrio);

\bar{V}_1 = volume molar do solvente;

v_e^V = densidade de intercruzamento da amostra.

As densidades de intercruzamento das amostras de borracha natural foram determinadas através de ensaios de intumescimento em ciclo-hexano, a 25°C, com auxílio da equação de Flory-Rehner, sendo a expressão para o parâmetro de Flory-Huggins retirada da literatura³⁹ (vide o último parágrafo do item 3.5).

Já no caso das amostras de polibutadieno, as densidades de intercruzamento foram determinadas através de ensaios de tração-deformação, com o emprego da equação 21, válida para os baixos valores de deformação empregados. As medidas foram feitas em um aparelho Instron 1122 para tração-deformação (vide tabelas 5 e 6 e figuras 29, 30 e 31).

Dose rad. γ (MRad)	$v_e^V \cdot 10^5$ (mol/cm ³)	M_c (g/mol)	M_c^1 (g/mol)
2	0,6563	140.200	219.000
4	1,207	76.220	94.760
6	2,053	44.810	50.640
8	2,690	34.200	37.490

Tabela 5 - Densidades de intercruzamento v_e^V , massa molecular média M_c do arco de rede elasticamente efetivo e o seu valor corrigido M_c^1 para extremidades livres de cadeia (conforme eq. 25) das amostras reticuladas de borracha natural. Valores de v_e^V foram obtidos através do intumescimento de amostras em ciclo-hexano e emprego da equação de Flory-Rehner.

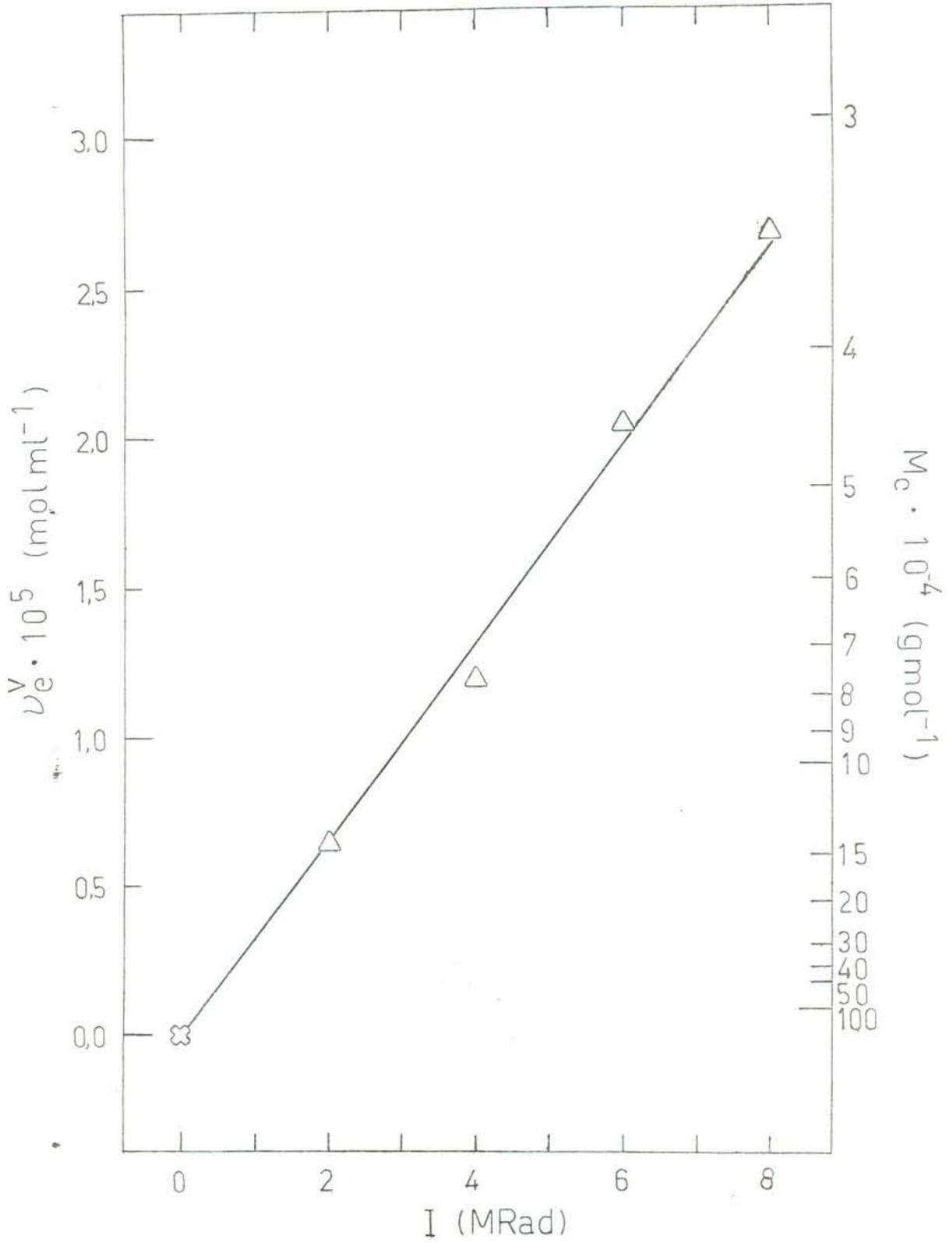


Figura 29 - Densidade de inter cruzamento ν_e^V (25°C) e massa mol. média do arco de rede M_c versus dose de radiação gama I empregada para o inter cruzamento da borracha natural.

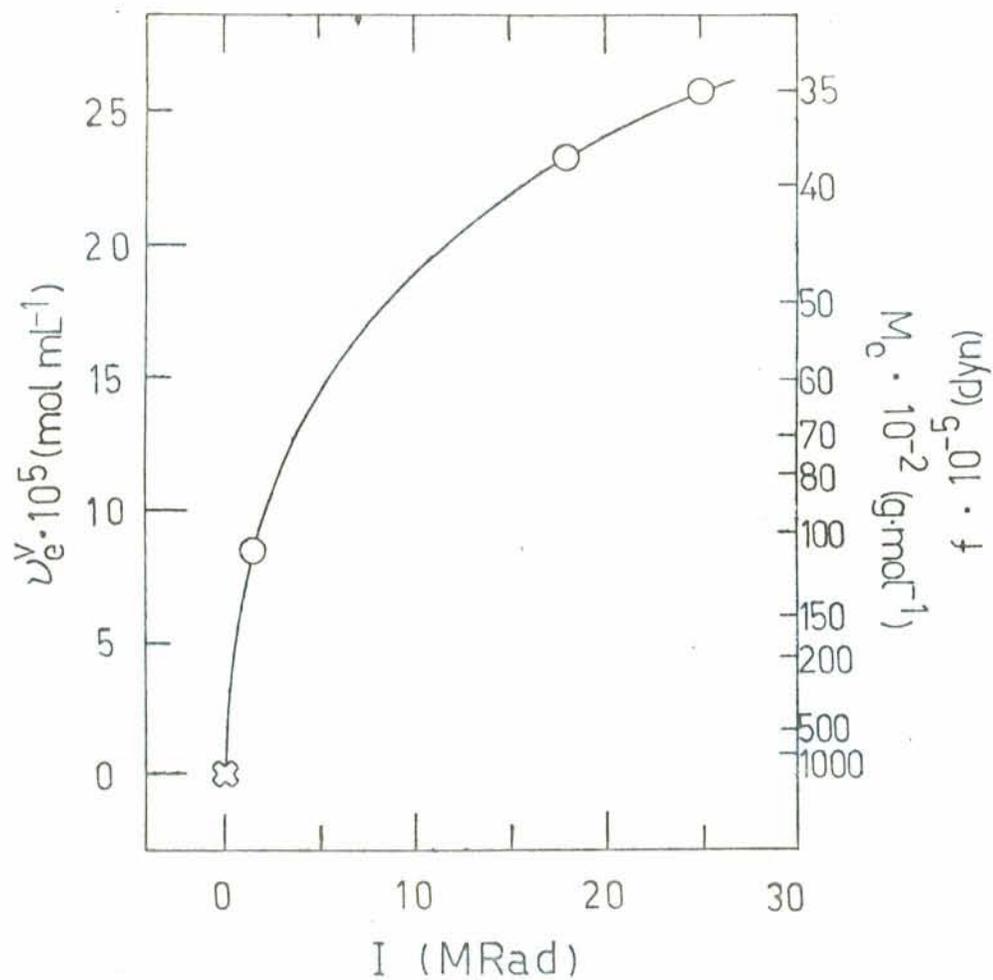


Fig. 30- Dens. de inter cruzamento ν_e^v (25°C) e massa mol. média do arco de rede M_c vs. dose de radiação gama I para o inter cruzamento do polibutadieno.

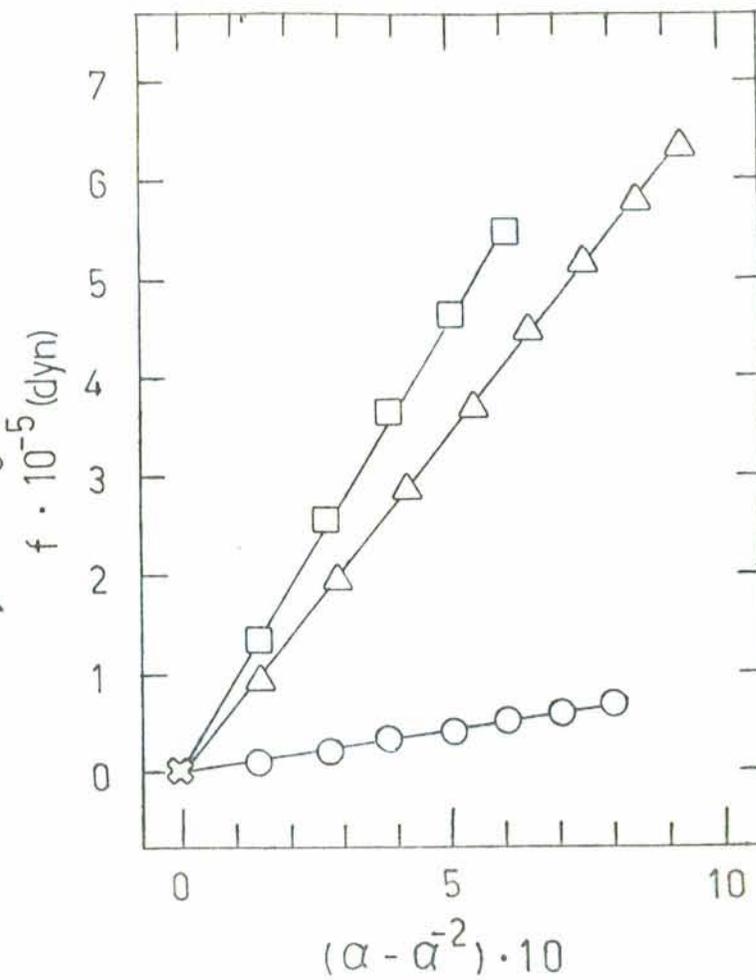


Fig. 31- Medidas de tração-deformação em polibutadieno inter cruzado com 1,5 (○); 18 (△) e 25MRad (□) (25°C). f =força aplicada; α =deformação correspondente.

Dose rad. γ (MRad)	$\nu_e^V \cdot 10^4$ (mol/cm ³)	Mc (g/mol)
1,5	0,8538	10.600
18	2,322	3.900
25	2,569	3.500

Tabela 6 - Densidades de intercruzamento ν_e^V e massa molecular média Mc do arco de rede elasticamente efetivo das amostras reticuladas de polibutadieno. Valores de ν_e^V foram obtidos através de ensaios de tração-deformação (equação 21). Observação: a massa molecular das moléculas primárias (antes da reticulação) é desconhecida.

Conhecida a densidade de intercruzamento, a massa molecular média Mc do arco de rede pode ser determinada por:

$$Mc = \frac{\rho_2}{\nu_e^V} \quad 31$$

onde ρ_2 = massa específica do polímero reticulado;

ν_e^V = densidade de intercruzamento do polímero reticulado.

Finalmente, através da equação 25, determina-se Mc^i , que é o valor corrigido de Mc para as extremidades livres de cadeia no retículo.

Para os intumescimentos de amostras em soluções poliméricas são, ainda, empregadas as fórmulas a seguir.

A fração volumétrica ϕ_i^G do componente "i" no sistema gel é dada por:

$$\phi_i^G = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^3 V_i} \quad 32$$

onde V_i = volume do componente "i" no gel ($i = 1$: solvente; $i = 2$: polímero linear; $i = 3$: polímero reticulado);

$$V_i = \frac{m_i}{\rho_i}$$

onde: m_i = massa do componente "i" no gel;
 ρ_i = massa específica do componente "i".

A fração volumétrica ϕ_2^S de polímero linear restante na solução externa (sistema sol) é:

$$\phi_2^S = \frac{V_{2S}}{V_{2S}^0 + V_{1S}^0 - V_{1G} - V_{2G}} = \frac{1}{\rho_2 \left(\rho_1 + \rho_2 \frac{m_{1S}^0 + m_{23} - m_{123}}{m_{2S}^0 + m_3 - m_{23}} \right)} \quad 34$$

onde:

V_{2S} = volume do polímero linear ($i = 2$) na solução;

V_{2S}^0 = volume inicial do polímero linear na solução;

V_{1S}^0 = volume inicial do solvente ($i = 1$) na solução;

V_{1G} = volume de solvente no gel;

V_{2G} = volume de polímero linear no gel;

m_{1S}^0 = massa inicial de solvente na solução;

m_{2S}^0 = massa inicial de polímero linear na solução;

m_{123} = massa do gel, quando atingido o grau máximo de intumescimento (solvente 1 + polímero linear 2 + polímero reticulado 3);

m_{23} = massa da amostra após intumescimento e secagem (polímero reticulado + polímero linear que penetrou na rede);

m_3 = massa da amostra antes do intumescimento (polímero reticulado).

Observação: **condições iniciais** de intumescimento significam que a amostra já foi colocada em contato com a solução, mas nenhum solvente ou polímero linear penetrou na rede ainda.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - RETICULAÇÃO ATRAVÉS DE RADIAÇÃO GAMA

A reticulação por raios gama apresenta a vantagem de que as amostras são vulcanizadas de maneira totalmente homogênea, e sem emprego de solvente no processo (não há necessidade de se considerar um *termo de memória*). Porém o mecanismo de reticulação é complexo, não tendo sido ainda esclarecido por completo. Muitas reações diferentes podem ocorrer: isomerização através da ligação dupla; cisão das ligações simples e duplas, formando radicais livres; recombinação da cadeia cindida, restabelecendo-se a ligação rompida; reação entre dois radicais livres ou entre um radical livre e um átomo neutro da cadeia; etc. A ligação π de uma ligação dupla é rompida mais facilmente do que a σ , podendo resultar um ponto de rede (ou nó) no local. Pelo exposto, a funcionalidade da rede formada não é um número inteiro e nem é, tampouco, fácil de determinar.

Como se observa na tabela 4 (apêndice), a fração solúvel de uma amostra de borracha natural vulcanizada com dose de radiação gama de 2 MRad é muito maior do que a fração solúvel de uma amostra vulcanizada, por exemplo, com 8 MRad (observação: 1 MRad = 10^6 Rad = 10^8 erg/g = 10^4 J/kg). Isto é, aplicando-se 2 MRad de radiação gama, ainda restarão muitas cadeias soltas, fora da rede formada. Nas amostras de polibutadieno reticuladas com 1,5 MRad, a fração solúvel foi ainda maior: valores ao redor de 50% da massa da amostra. Essa fração de ca-

deias livres (não ligadas à rede) deve ser afastada antes de a amostra ser levada a intumescer. No caso da borracha natural vulcanizada, tal foi realizado através de extração com ciclo-hexano. Permitiu-se que o solvente penetrasse nas amostras, intumescendo-as, e removendo (dissolvendo) cadeias livres, até um ponto de equilíbrio entre as concentrações dessas cadeias no interior do gel e na solução externa. A solução externa era, então, removida e adicionava-se mais ciclo-hexano, forçando cadeias soltas restantes a passarem para a solução externa.

A concentração das cadeias livres removidas do gel nas soluções de extração foi avaliada pela transmitância das soluções ao ultravioleta (transmitância a 223 nm; transição $\pi \rightarrow \pi^*$). A figura 22 mostra a curva de calibração empregada (não se adicionou anti-oxidante às soluções-padrão, mas ainda foi possível avaliar de forma aproximada a concentração das soluções da extração). Na fração solúvel das amostras, também se encontram, supostamente, cadeias arrancadas da rede pelos raios gama (*abgebaute Kette*).

As amostras vulcanizadas de polibutadieno não sofreram previamente extração por solvente das cadeias livres. Por consequência as amostras reticuladas com 1,5 MRad perderam ao redor da metade de sua massa após intumescimento e secagem.

As densidades de intercruzamento obtidas versus as doses de radiação gama aplicadas nas amostras de borracha natural e polibutadieno já foram mostradas nas figuras 29 e 30. Quanto mais alta a dose de radiação recebida pelas amostras, tanto mais alta a densidade de intercruzamento resultante, ou mais baixo o parâmetro de rede M_c resultante (mais estreitas as malhas da rede).

A densidade de intercruzamento influencia de maneira indireta o valor dos parâmetros de interação entre polímero reticulado e solvente e entre polímero reticulado e polímero linear, no sistema gel. Isto porque a fração volumétrica de solvente ou polímero linear que

penetrou no sistema gel irá depender da densidade de intercruzamento, e os parâmetros de interação variam com a concentração dos componentes. A interação direta das moléculas de solvente ou polímero com os pontos de rede, entretanto, é desprezível nas amostras consideradas neste trabalho, porque o comprimento médio de cadeia linear entre dois nós, M_c , é muito grande. Por exemplo, no caso das amostras de borracha natural vulcanizadas com 8 MRad, com o menor valor de M_c , há a média de 487 unidades monoméricas entre dois nós. Mesmo nas amostras de polibutadieno vulcanizado com 25 MRad, há a média de 65 unidades monoméricas entre dois nós.

4.2 - ESTUDO PRELIMINAR SOBRE A CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO COM DOIS COMPONENTES

As tabelas 5.1 a 5.4 do apêndice mostram o aumento de peso por intumescimento de amostras de borracha natural vulcanizada, com o tempo. O intumescimento em n-octano alcança depressa o equilíbrio, e o em ciclo-hexano, ainda mais depressa. Isto dificulta um estudo, ainda que preliminar, sobre a cinética de intumescimento. Porém o intumescimento em esqualeno, ao contrário, é lento o suficiente para esse fim: para chegar próximo ao equilíbrio, são necessárias duas ou mais semanas, devido ao grande volume hidrodinâmico da molécula do solvente.

A partir das leis de Fick para difusão, pode-se deduzir a igualdade:

$$\frac{V_s^t}{V_s^\infty} = \frac{(q - 1) t}{(q - 1) \infty} = kt^{0,5}$$

35

onde:

V_s^t = volume de solvente que difundiu para o interior da a-

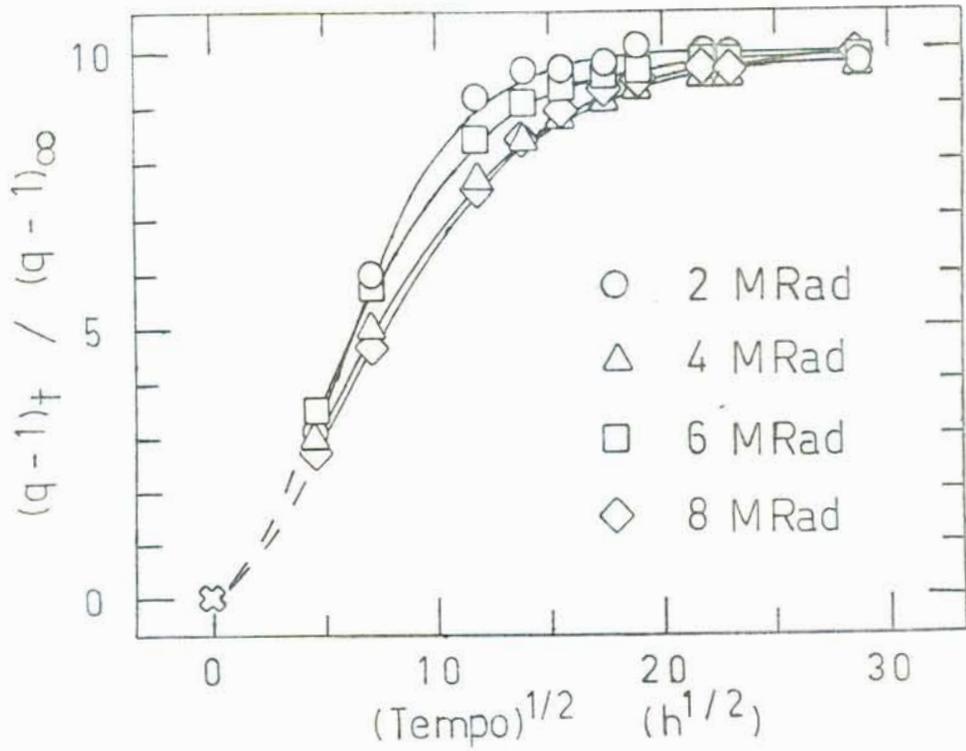


Fig. 32 - Intumesc. borracha nat.vulc. em esqualeno a 25°C. q=grau intumesc; tempo considerado=t e até equilíbrio= ∞ .

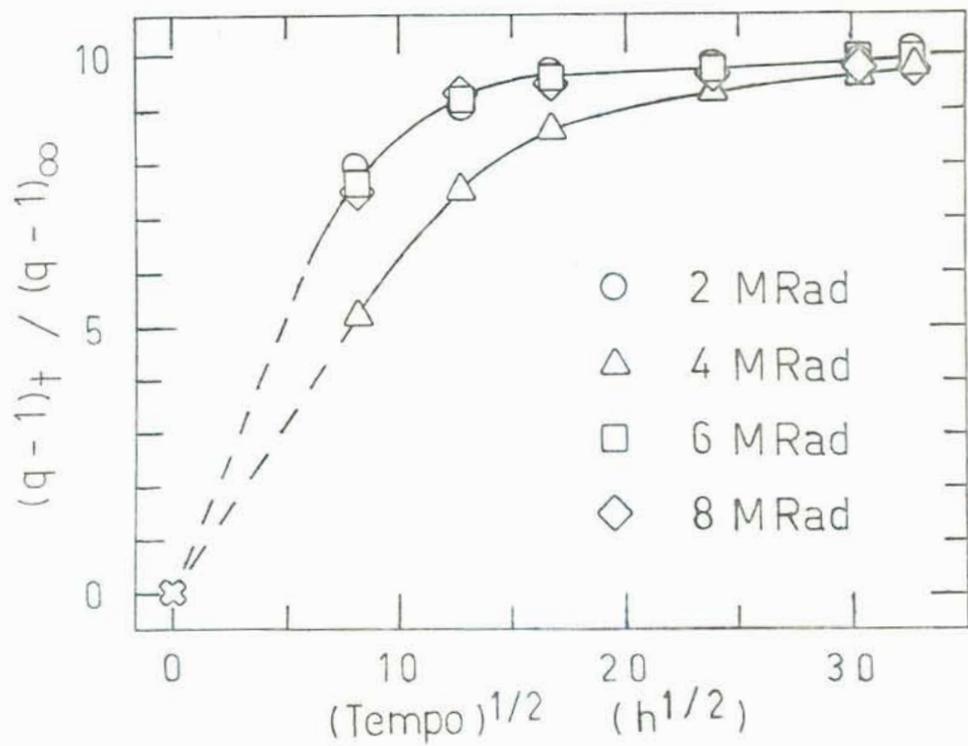


Fig. 33 - Intumesc. borracha nat.vulc. em esqualeno a 35°C. q=grau intumesc; tempo considerado=t e até equilíbrio= ∞ .

mostra até o tempo t ;

V_s^∞ = volume de solvente no interior da amostra em equilíbrio de intumescimento;

q = grau de intumescimento volumétrico da amostra;

t = tempo de intumescimento;

∞ = tempo suficientemente grande para permitir intumescimento até o equilíbrio;

k = constante de velocidade da difusão.

Se o processo de intumescimento for controlado por difusão, então a razão entre os volumes de solvente difundido para dentro da amostra após tempo t e o volume presente no equilíbrio deverá variar linearmente com a raiz quadrada do tempo t considerado. As figuras 32 e 33 sugerem uma variação aproximadamente linear (ou uma leve curva em "s") até valores de q ao redor de 80% de q no equilíbrio, embora na figura 33 fossem necessários mais pontos experimentais na região. A inclinação dos gráficos nessa região fornece a constante k de velocidade para o intumescimento.

Para borracha natural em esqualeno encontrou-se $k = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-0,5}$ a 25 °C e $k = 9,4 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-0,5}$ a 35 °C.

Trechos dos gráficos próximos ao equilíbrio não fornecem relações lineares, envolvendo outros fatores mais complexos.

4.3 - VARIAÇÕES DE χ_{12} PARA BORRACHA NATURAL E POLIBUTADIENO COM TEMPERATURA, CONCENTRAÇÃO E SOLVENTE

4.3.1 - Influência da temperatura

A influência da temperatura sobre ϕ_2 e χ_{12} foi, em geral, pequena, conforme se observa nas figuras 34, 35 e 36 e nas tabelas 7, 8 e 9, onde são mostradas as frações volumétricas de polímero

reticulado, no gel, e os parâmetros de Flory-Huggins correspondentes, para diferentes temperaturas e densidades de intercruzamento.

Temperatura (°C)	Rad. γ (MRad)	$v_e^V \cdot 10^4$ (mol/cm ³)	ϕ_2	χ_{12}
25	18	2,322	0,388	0,549
25	25	2,569	0,406	0,560
35	18	2,322	0,382	0,541
35	25	2,569	0,402	0,554
45	18	2,322	0,373	0,527
45	25	2,569	0,390	0,536

Tabela 7 - Valores de ϕ_2 e χ_{12} encontrados para as amostras reticuladas de polibutadieno (91% 1,4-cis; 6% 1,4-trans e 3% 1,2) intumescidas em n-octano. v_e^V é dada a 25 °C.

Temperatura (°C)	Rad. γ (MRad)	$v_e^V \cdot 10^4$ (mol/cm ³)	ϕ_2	χ_{12}
25	18	2,322	0,242	0,382
25	25	2,569	0,259	0,396
35	18	2,322	0,242	0,381
35	25	2,569	0,255	0,387
45	18	2,322	0,230	0,353
45	25	2,569	0,258	0,392

Tabela 8 - Valores de ϕ_2 e χ_{12} encontrados para as amostras reticuladas de polibutadieno (91% 1,4-cis; 6% 1,4-trans e 3% 1,2) intumescidas em ciclo-hexano. v_e^V é dada a 25 °C.

Temperatura (°C)	Rad. γ (MRad)	$v_e^V \cdot 10^4$ (mol/cm ³)	ϕ_2	χ_{12}
25	18	2,322	0,355	0,192
25	25	2,569	0,384	0,233
35	18	2,322	0,358	0,201
35	25	2,569	0,384	0,232
45	18	2,322	0,354	0,188
45	25	2,569	0,386	0,238

Tabela 9 - Valores de ϕ_2 e χ_{12} encontrados para as amostras reticuladas de polibutadieno (91% 1,4-cis; 6% 1,4-trans e 3% 1,2) intumescidas em esqualeno. v_e^V é dada a 25 °C.

χ_{12} decresce quando a temperatura aumenta (vide figura 4 - sistemas apolares). Plotando-se os valores de χ_{12} encontrados contra o inverso da temperatura absoluta correspondente, encontrou-se uma distribuição aproximadamente linear dos pontos, no caso de borracha natural intumescida em n-octano e esqualeno, o que seria esperado conforme equação 15. Vide figuras 37 e 38.

4.3.2 - Influência da concentração

As concentrações volumétricas ϕ_2 de polímero reticulado no gel encontradas foram de 3 a 15% para borracha natural e de 23 a 41% para polibutadieno (figuras 34, 35 e 36, e tabelas 7, 8 e 9).

χ_{12} tende a aumentar com ϕ_2 nos casos de intumescimento de borracha natural em n-octano, ciclo-hexano e esqualeno.

A variação de χ_{12} com ϕ_2 encontrada para borracha natural em esqualeno foi maior do que aquelas encontradas em n-octano e ciclo-hexano. Os valores de χ_{12} em esqualeno, para uma solução infinitamente diluída em borracha natural (extrapolados para ϕ_2 ou v_e^V nulos), situam-se próximos a zero.

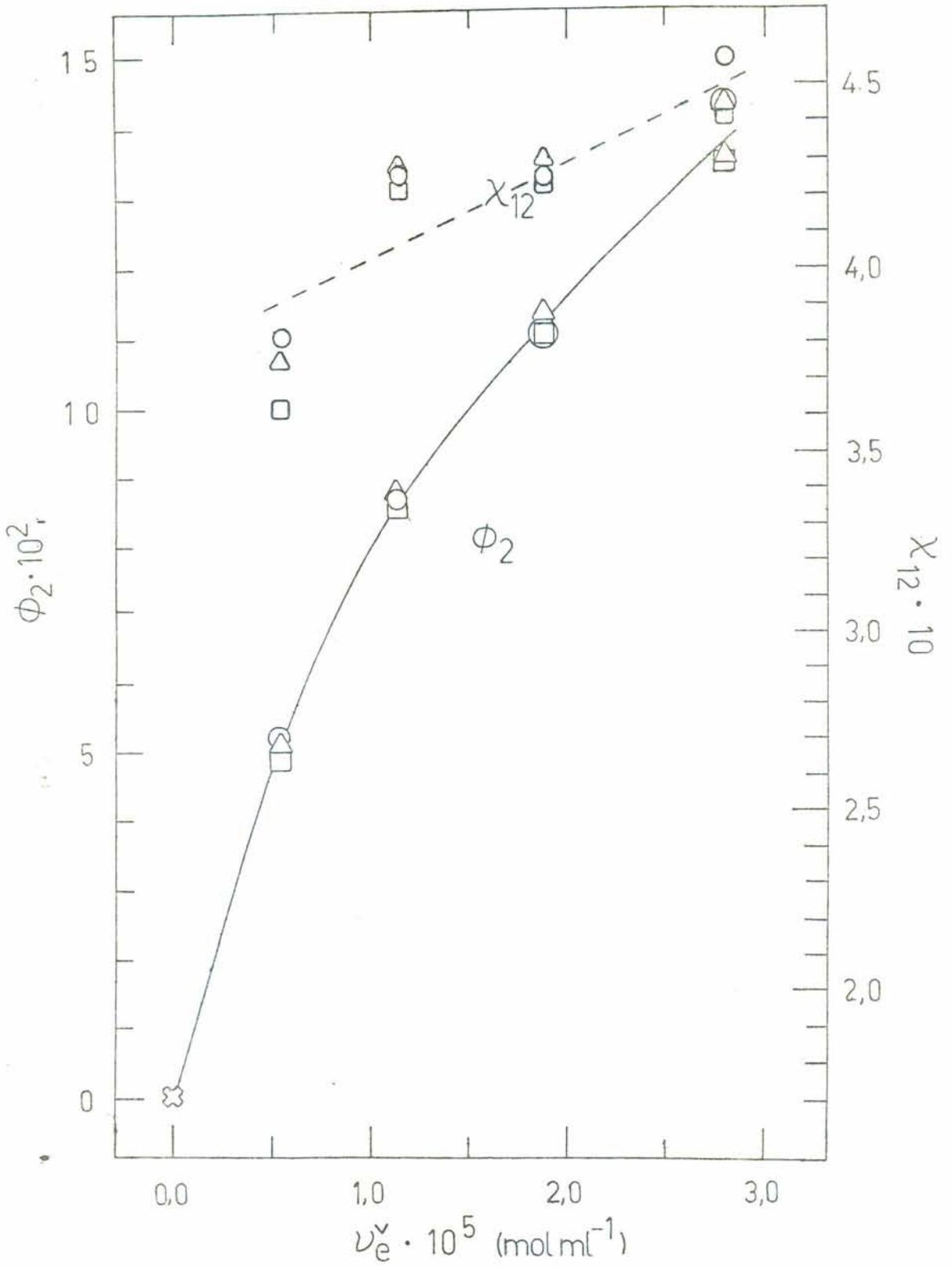


Figura 34 - ϕ_2 e χ_{12} versus densidade de intercruzamento ν_e^v para borracha natural em n-octano, a 25 (○), 35 (△) e 45°C (□). Valores de ν_e^v a 25°C.

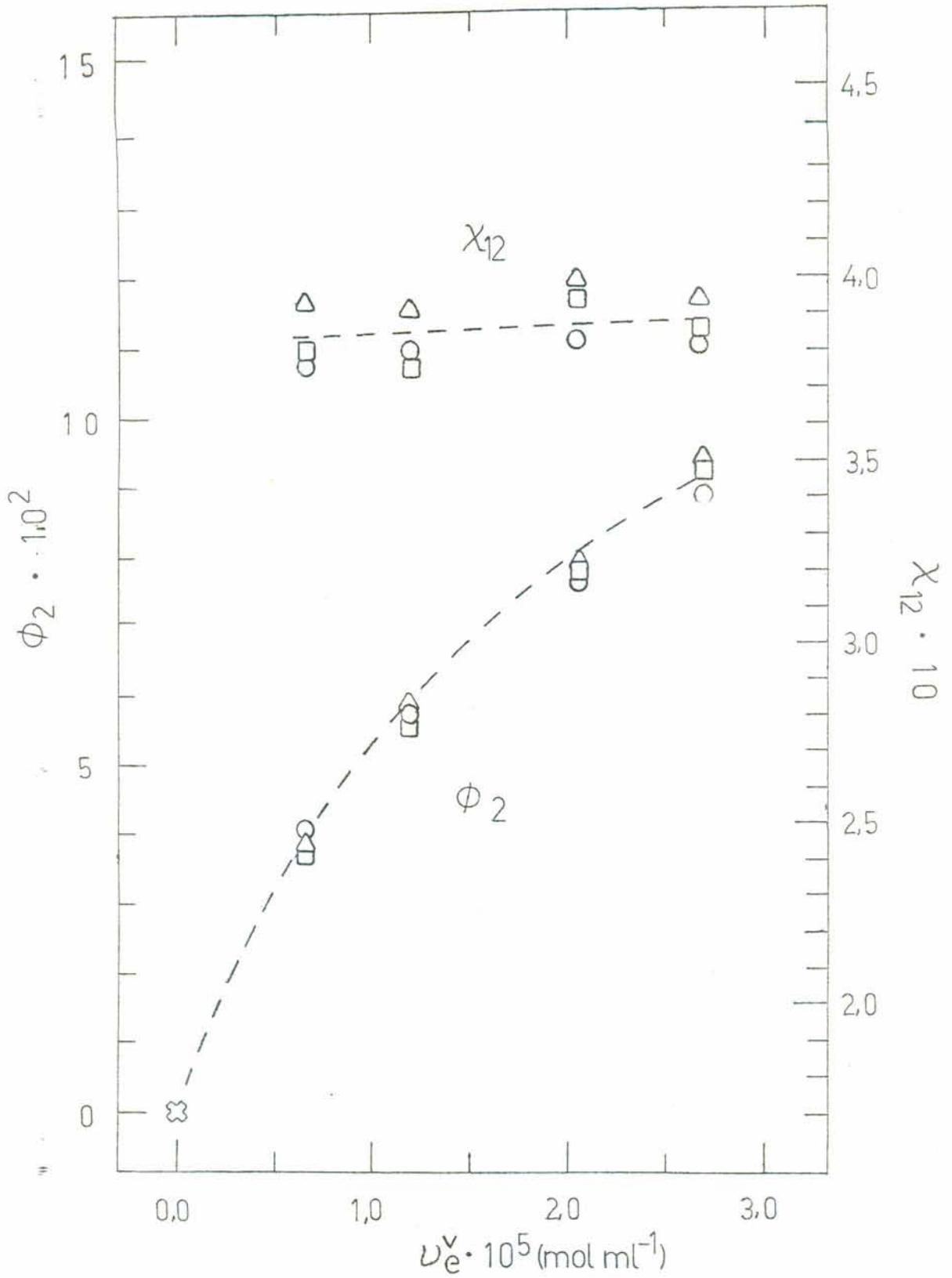


Figura 35 - ϕ_2 e χ_{12} versus densidade de intercrossamento ν_e^v para borracha natural em ciclo-hexano, a 25 (○), 35 (△) e 45°C (□). Valores de ν_e^v dados a 25°C. Valores de χ_{12} a 25°C são da literatura³⁹.

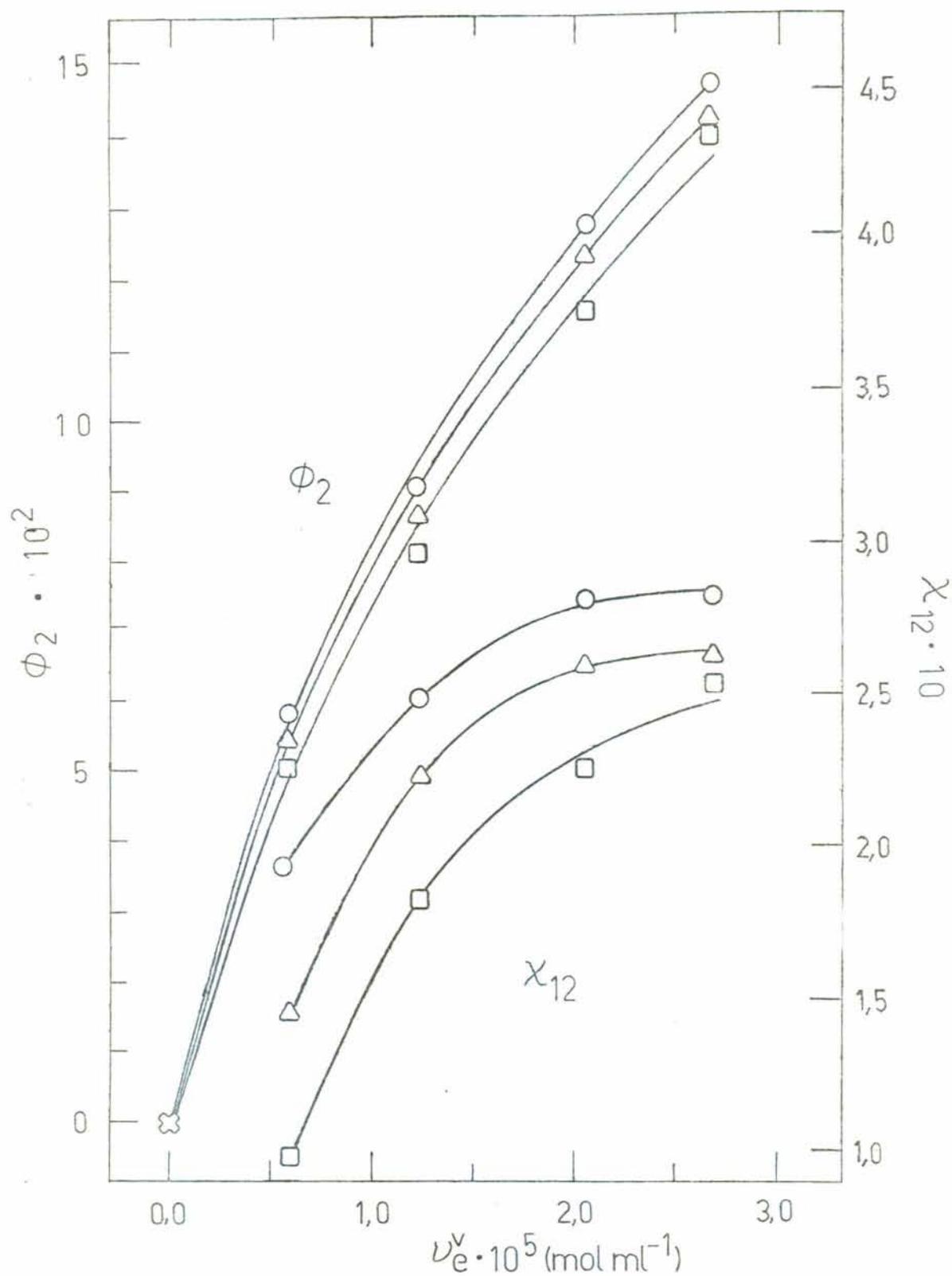


Figura 36 - ϕ_2 e χ_{12} versus densidade de intercruzamento ν_e para borracha natural em esqualeno, a 25 (○), 35 (△) e 45° C (□). Valores de ν_e^v dados a 25° C.

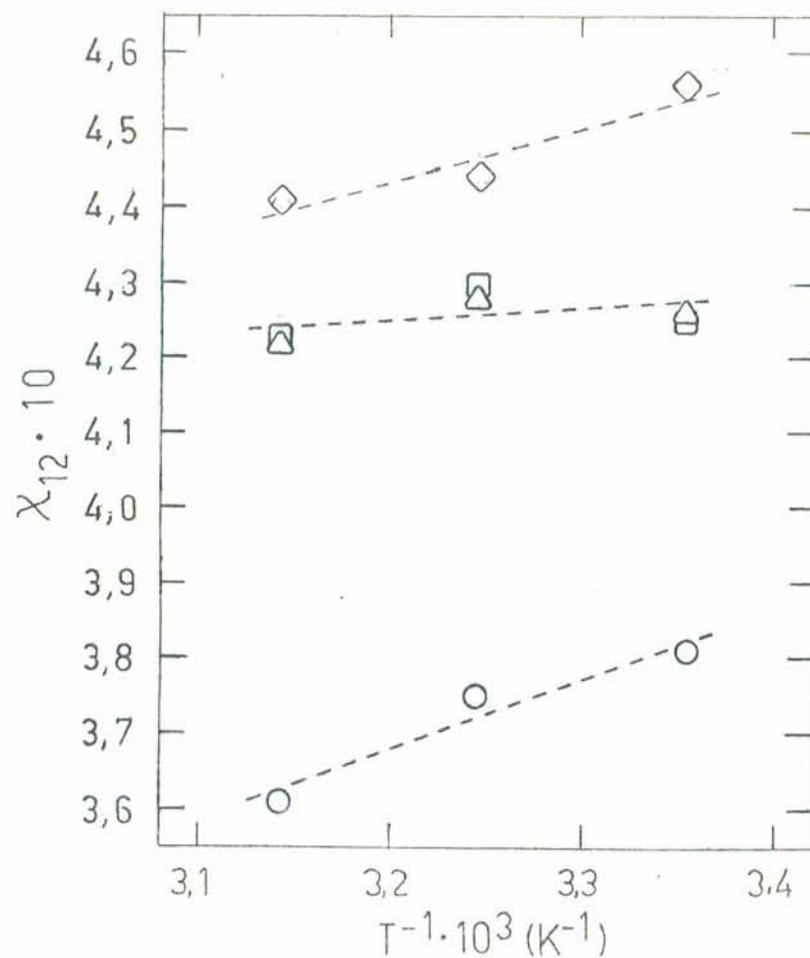


Fig. 37- χ_{12} vs. inverso da temperatura absoluta para borracha natural em n-octano. 2 (○), 4 (△), 6 (□) e 8MRad (◇).

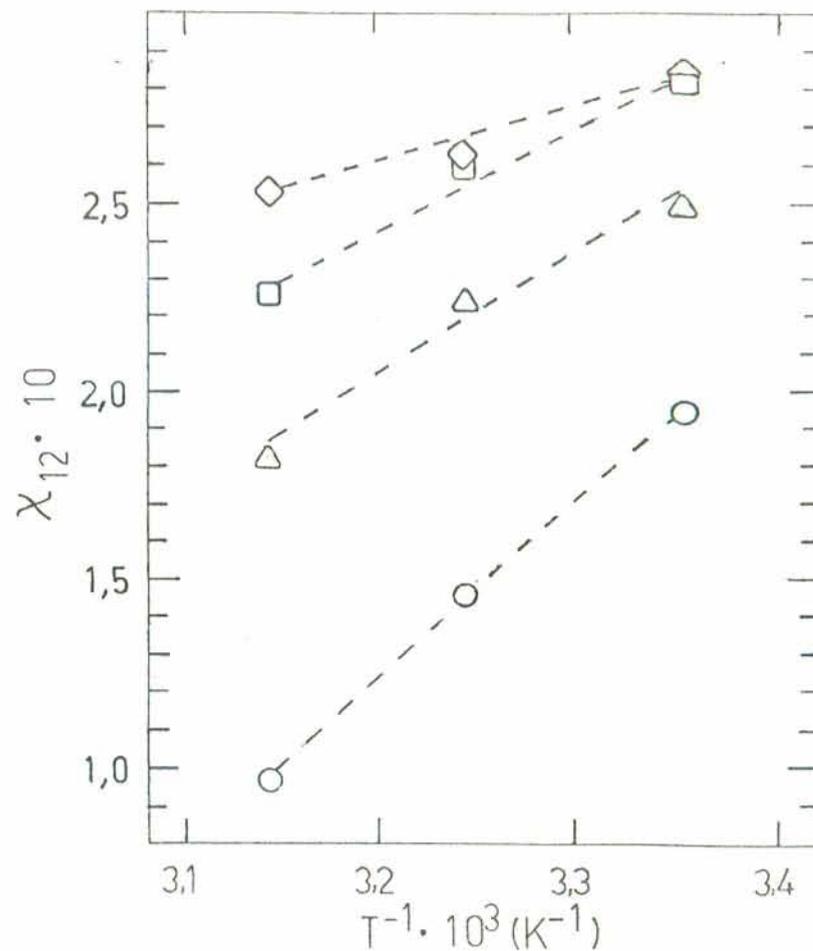


Fig. 38- χ_{12} vs. inverso da temperatura absoluta para borracha natural em esqualeno. 2 (○), 4 (△), 6 (□) e 8MRad (◇).

Nas figuras 39 e 40, estão plotados os valores de χ_{12} versus concentração de borracha natural em n-octano e em esqualeno (no caso do ciclo-hexano, houve grande variação dos pontos experimentais, ou ruído).

No caso do intumescimento do polibutadieno reticulado, não foi possível observar-se o comportamento de χ_{12} com ϕ_2 por se dispor de dados de amostras com apenas duas densidades de intercruzamento.

4.3.3 - Influência do solvente

Relativamente às figuras 34, 35 e 36, e tabelas 7, 8 e 9, observa-se que as amostras de borracha natural e polibutadieno intumescidas em ciclo-hexano foram as que apresentaram maior grau de intumescimento (conforme já mencionado, foram também as que mais depressa intumesceram). Mas os menores parâmetros de Flory-Huggins foram encontrados em relação ao esqualeno, seguindo-se ciclo-hexano (ciclo-alifático) e n-octano (alifático). É interessante que os valores encontrados para χ_{12} de borracha natural e polibutadieno em relação ao esqualeno sejam menores do que aqueles encontrados em relação a n-octano e ciclo-hexano, embora a molécula de esqualeno seja muito maior do que as dos outros dois solventes. Tal ocorre devido às semelhanças estruturais das moléculas dos polímeros com a do esqualeno, com possível interação entre as ligações duplas (forças de dispersão de London) (vide figuras 2 e 3). Dados do trabalho de R. Schuster (Institut für makromolekulare Chemie, Freiburg, Alemanha Ocidental; ainda não publicados) mostram que χ_{12} entre polibutadieno e t-t-octadieno também é menor do que χ_{12} entre polibutadieno e n-octano.

Comparação entre as solubilidades de borracha natural e de polibutadieno (alto teor 1,4-cis) em n-octano, ciclo-hexano e esqualeno (através de χ_{12}) mostra que os dois polímeros apresentam solubilidades semelhantes nos solventes mencionados, sendo crescente na ordem de solventes: n-octano (alifático) < ciclo-hexano (ciclo-alifáti-

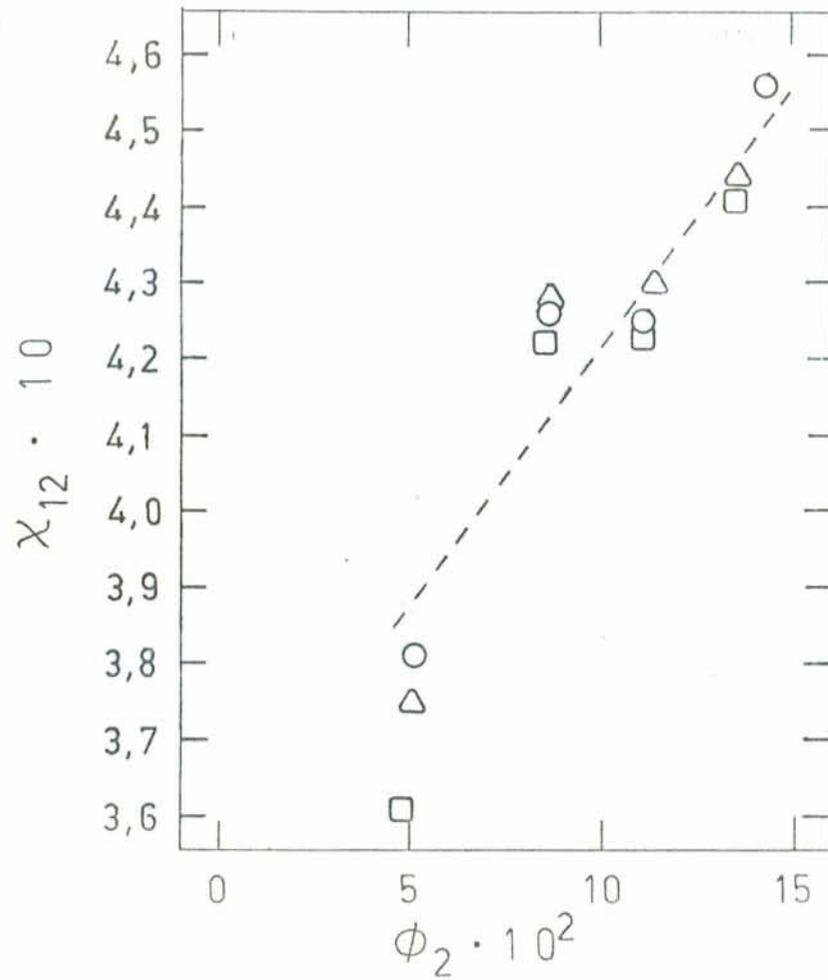


Fig.39- χ_{12} vs. ϕ_2 para borracha natural em n-octano, a 25 (○), 35 (△) e 45°C (□).

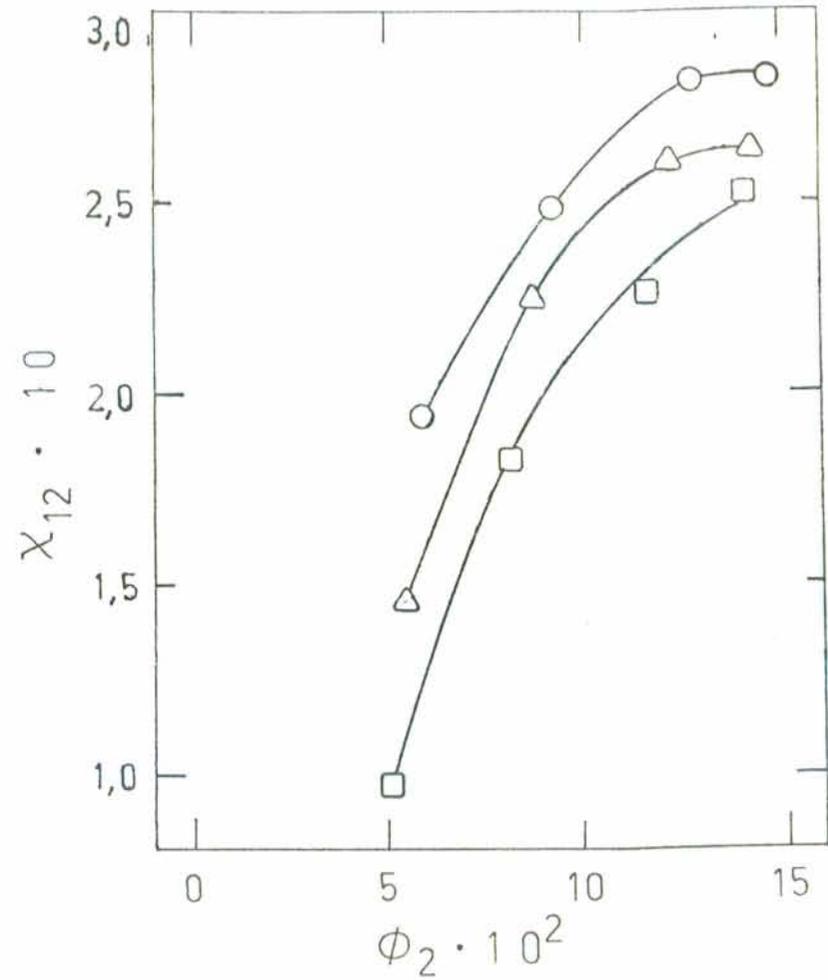


Fig.40- χ_{12} vs. ϕ_2 para borracha natural em esqualeno, a 25 (○), 35 (△) e 45°C (□).

co) < esqualeno (cadeia aberta insaturada). Tal semelhança na solubilidade se explica pela semelhança estrutural entre as cadeias dos dois polímeros. A melhor solubilidade da borracha natural do que a do polibutadieno em n-octano é consequência de seu maior caráter alifático (grupo lateral metila).

4.4 - DETUMESCÊNCIA DE BORRACHA NATURAL RETICULADA, EM SOLUÇÕES DE POLIBUTADIENO DE ALTO PESO MOLECULAR ($\bar{M}_N = 175.000$ G/MOL)

Nas figuras 41 e 42, registraram-se os valores de ϕ_3 do intumescimento de amostras de borracha natural com quatro diferentes densidades de intercruzamento (M_c entre 34.200 e 140.200 g/mol). Observa-se que as soluções contendo moléculas lineares de polibutadieno com alto peso molecular ($\bar{M}_n = 175.000$ g/mol, portanto superior aos valores de M_c das amostras) resultaram maiores valores de ϕ_3 do que os obtidos pelo intumescimento de amostras em solvente puro. No caso das soluções, as moléculas de solvente tendem a interagir não só com as cadeias reticuladas de borracha, mas, adicionalmente, com as cadeias lineares de polibutadieno presentes na solução externa ao gel. Se uma amostra previamente intumescida em solvente puro fosse abandonada na solução, haveria detumescência (expulsão de solvente) do interior da mesma por osmose, até que o potencial químico do solvente fora do gel igualasse o potencial químico do solvente no gel mais um termo representado pela derivada da energia livre elástica do gel em relação ao número de mols de solvente.

A influência da temperatura foi muito pequena (comparada com o erro experimental) e não permitiu maior estudo a respeito.

Após o intumescimento, as amostras foram secas e repesadas, encontrando-se os mesmos pesos determinados antes do intumescimento. Por conclusão, o polibutadieno de alto peso molecular não conseguiu

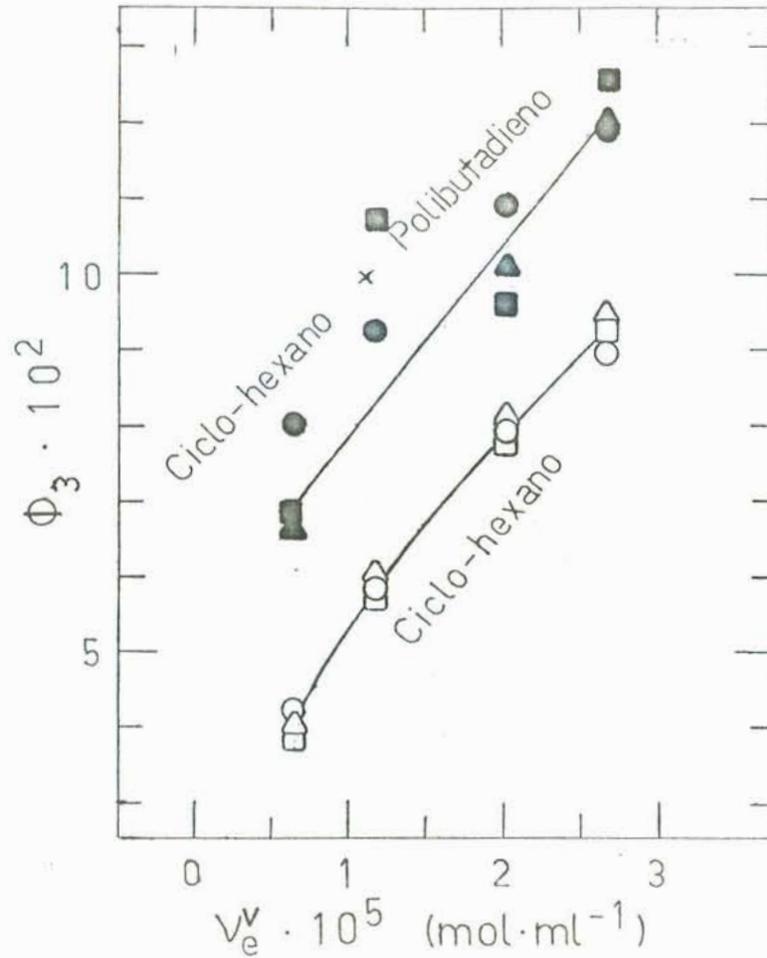


Fig. 41- Detumescência de borracha nat.vulc, na solução de polibutadieno ($M_n=175.000$ g/mol) a 2,006% (massa/volume, a 25° C) em ciclo-hexano. ○ 25, △ 35, □ 45°C.

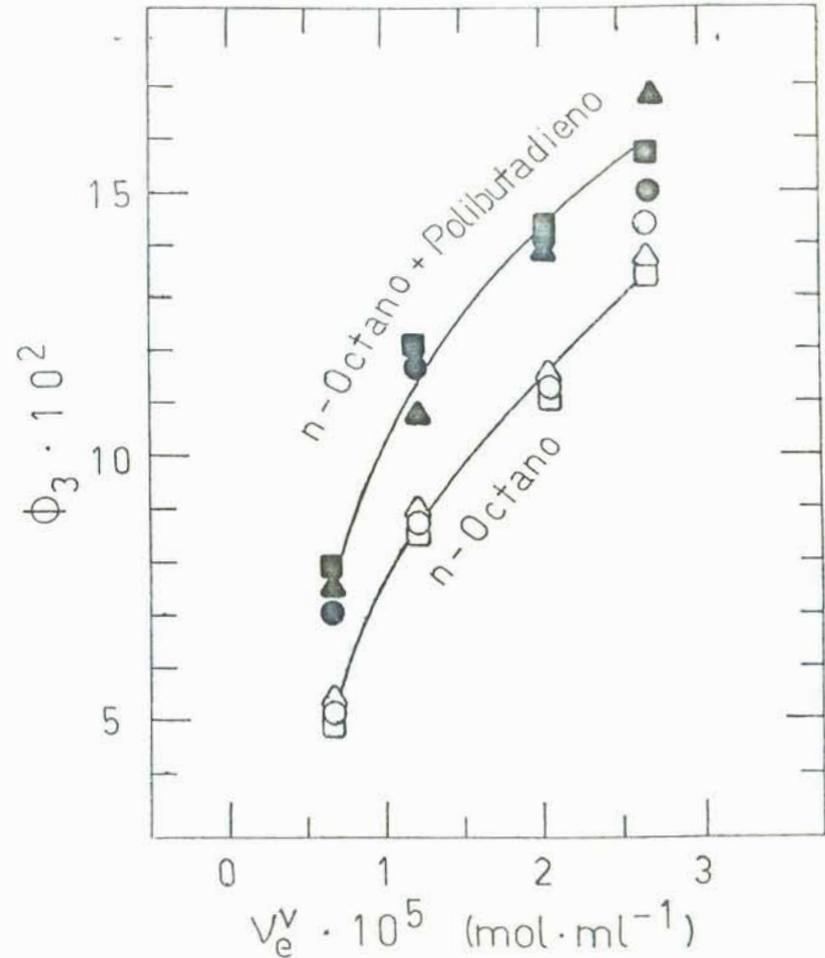


Fig.42- Detumescência de borracha nat.vulc, na solução de polibutadieno ($M_n=175.000$ g/mol) a 2,278% (massa/volume a 25° C) em n-octano. ○ 25, △ 35, □ 45°C.

penetrar nas redes de borracha natural.

Na figura 43, registraram-se valores de ϕ_3 (concentração de borracha no sistema gel) para o intumescimento de amostras de borracha natural reticuladas com 4 MRad. ϕ_2^S é a concentração (em volume) da solução externa em moléculas lineares, também de borracha natural ($\bar{M}_n = 779.000$ g/mol, portanto bem superior aos valores de M_c das amostras). Observa-se que, aumentando-se a concentração da solução externa em cadeias lineares de borracha natural, aumenta ϕ_3 , ou diminui o grau de intumescimento q das amostras ($q = 1/\phi_3$).

Após o intumescimento, as amostras também foram secas e repesadas, sendo encontrados os mesmos pesos que haviam sido registrados para as amostras antes do intumescimento. Isto é, também neste caso, as cadeias lineares de borracha natural não conseguiram penetrar nas amostras reticuladas.

4.5 - INTUMESCIMENTO DE BORRACHA NATURAL RETICULADA, EM SOLUÇÕES DE POLIBUTADIENO DE BAIXO PESO MOLECULAR ($\bar{M}_n = 1830$ G/MOL)

Após intumescidas com as soluções de polibutadieno linear de baixo peso molecular e secas, as amostras foram repesadas, constatando-se aumento de peso das mesmas (da ordem de 16 até 303%; vide tabelas 2.1 e 2.2 no apêndice). Isto é, foi possível às cadeias de baixo peso molecular de polibutadieno ($\bar{M}_n = 1830$ g/mol) penetrar através da rede de borracha natural (M_c entre 34.200 e 140.200 g/mol; portanto bem superior à massa molecular do polibutadieno).

Nota-se nas figuras 44 e 45 que a fração volumétrica ϕ_3 de borracha natural reticulada no gel tende, como era de esperar, a aumentar, quando aumenta a densidade de intercruzamento, para uma mesma temperatura (ϕ_1^G e ϕ_2^G tendem a diminuir). Entre amostras com mesma densidade de intercruzamento, a fração volumétrica ϕ_2^G de polibutadieno no

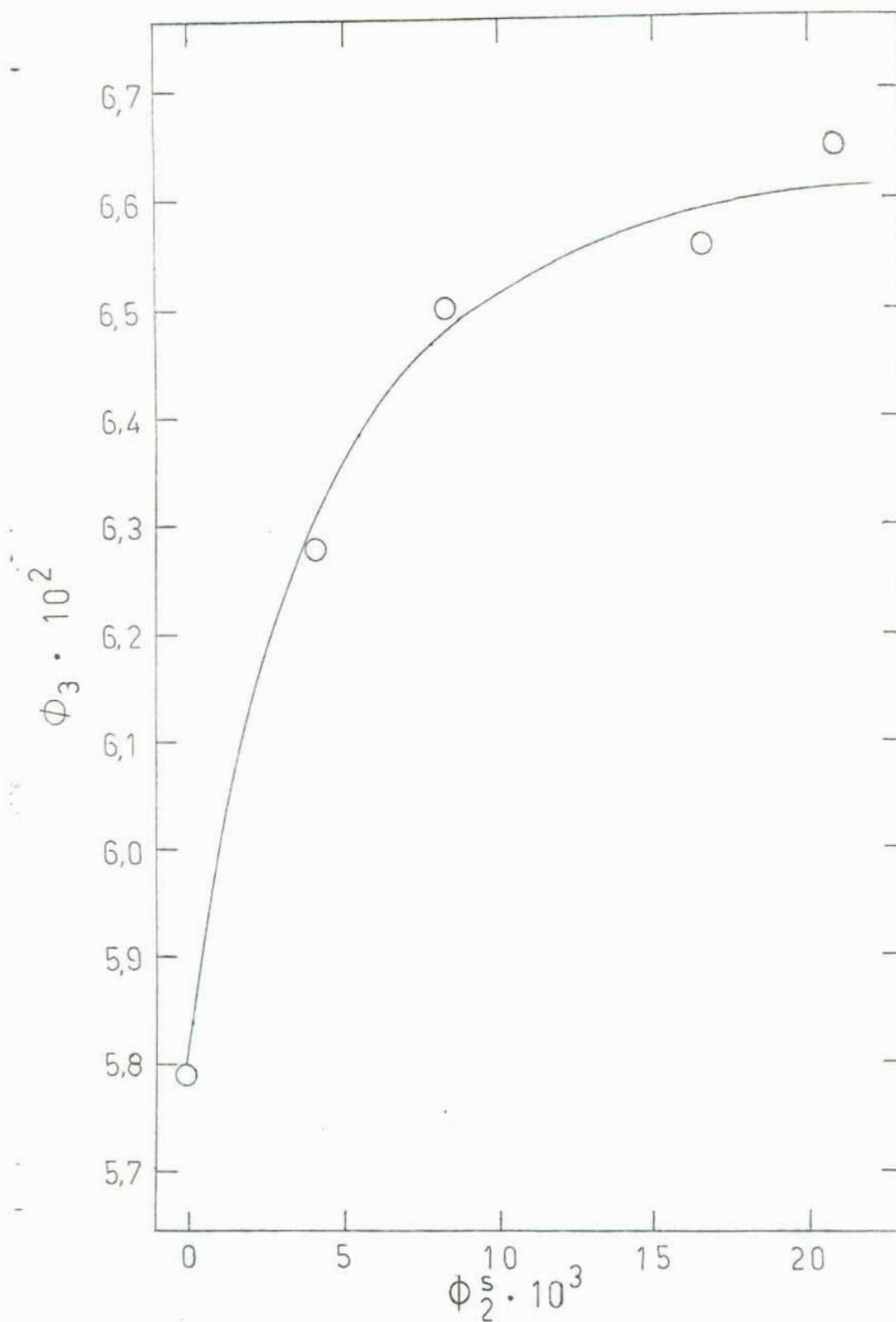


Figura 43 - ϕ_3 de borracha natural vulcanizada (4MRad) versus fração volumétrica ϕ_2^S de borracha natural (cadeia linear, com $\bar{M}_n = 779.000\text{g/mol}$) em solução com ciclo-hexano, a 25°C .

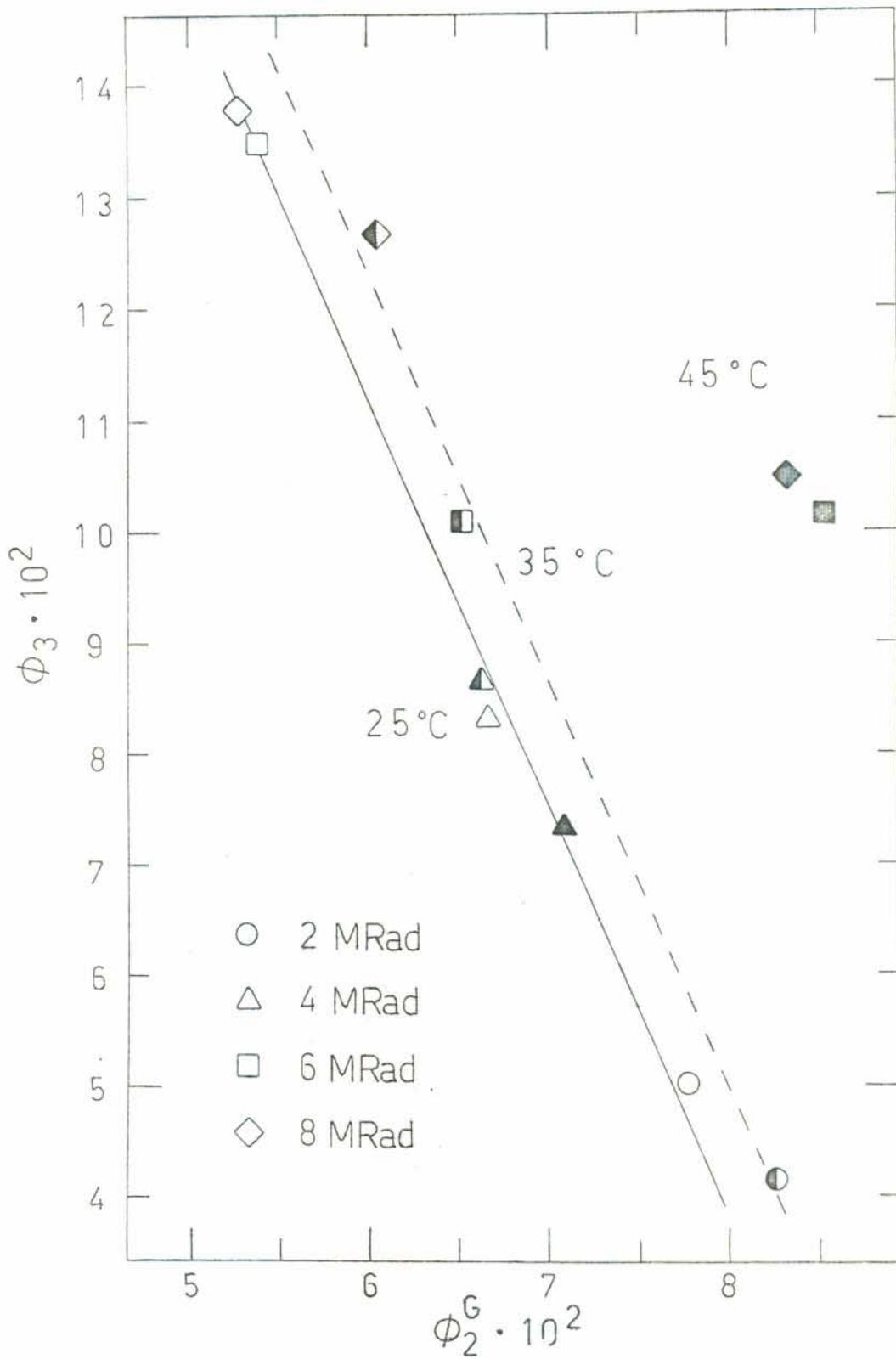


Figura 44 - Intumescimento de borracha natural em solução de polibutadieno linear ($\bar{M}_n = 1830$ g/mol) e n-octano. ϕ_2^G e ϕ_3 são as frações volumétricas de polibutadieno e borracha nat.vulcaniz, no gel.

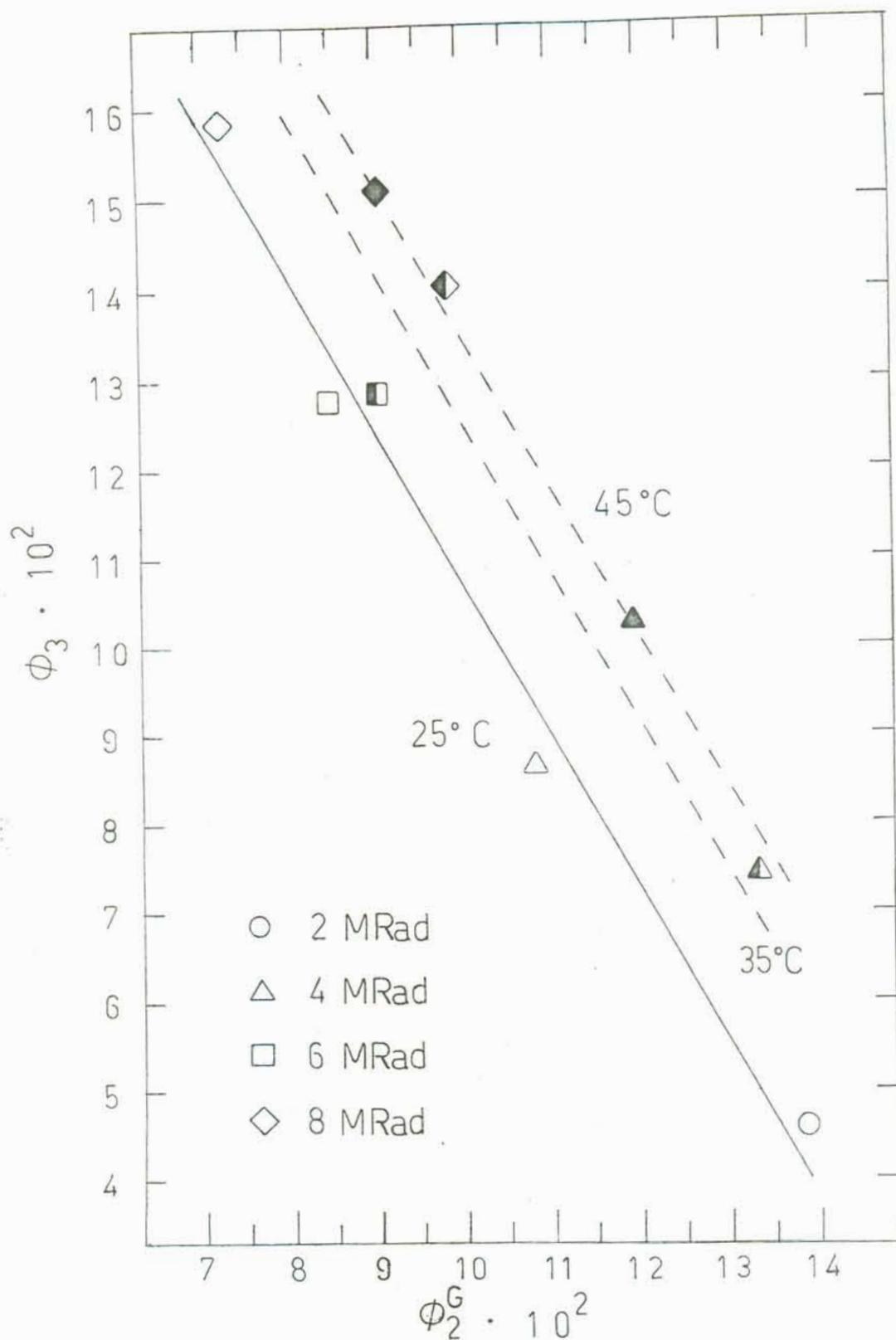


Fig.45 - Intumescimento de borracha natural em solução de poli butadieno linear ($\bar{M}_n=1830\text{g/mol}$) e ciclo-hexano. ϕ_2^G e ϕ_3 são frações volumétricas de polibutadieno e bor.nat. vulcaniz, no gel.

gel aumentou com a temperatura.

4,6 - DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO χ_{23} ENTRE BORRACHA NATURAL E POLIBUTADIENO

Sistemas de dois polímeros e um solvente foram estudados por Cantow e Good⁶¹⁻⁶³.

Plotando-se $(1/\phi_3) [\ln (\phi_1^S/\phi_1^G) - (1/X_2) \ln (\phi_2^S/\phi_2^G)]$ versus $2(\phi_1^S - \phi_1^G) / \phi_3$ com os valores obtidos do intumescimento de amostras de borracha natural reticulada, em solução de polibutadieno com baixo peso molecular, percebe-se que os pontos se distribuem de maneira aproximadamente linear. Vide figuras 46 e 47. Conforme Sakurada⁴⁰, as inclinações das retas obtidas deveriam fornecer χ_{12} , enquanto os coeficientes lineares deveriam fornecer $\chi_{13} - \chi_{12} - (\chi_{23}/X_2)$, de onde se poderia encontrar χ_{23} . A partir das inclinações, entretanto, encontram-se valores muito elevados para χ_{12} . Tomando-se os valores de χ_{12} e χ_{13} obtidos neste trabalho, poder-se-ia, ainda, encontrar χ_{23} a partir dos parâmetros lineares das retas, tomando-se o grau de polimerização médio do polibutadieno \bar{M}_n para calcular X_2 . Obtêm-se, porém, valores negativos de χ_{23} em ciclo-hexano e valores muito elevados em n-octano, de modo que não se teve êxito na aplicação do método de Sakurada para encontrar o parâmetro de interação borracha natural/polibutadieno.

Conseguiu-se, ainda assim, determinar χ_{23} diretamente, por intumescimento de amostras reticuladas de borracha natural, em polibutadieno de baixo peso molecular (líquido, $\bar{M}_n = 1830$ g/mol), atuando como solvente. Obtiveram-se valores aceitáveis para χ_{23} (vide figura 48): 0,588 para amostras de 2Mrad; 0,633 para amostras de 4Mrad; e 0,640 para amostras de 8 Mrad (valores a 45°C).

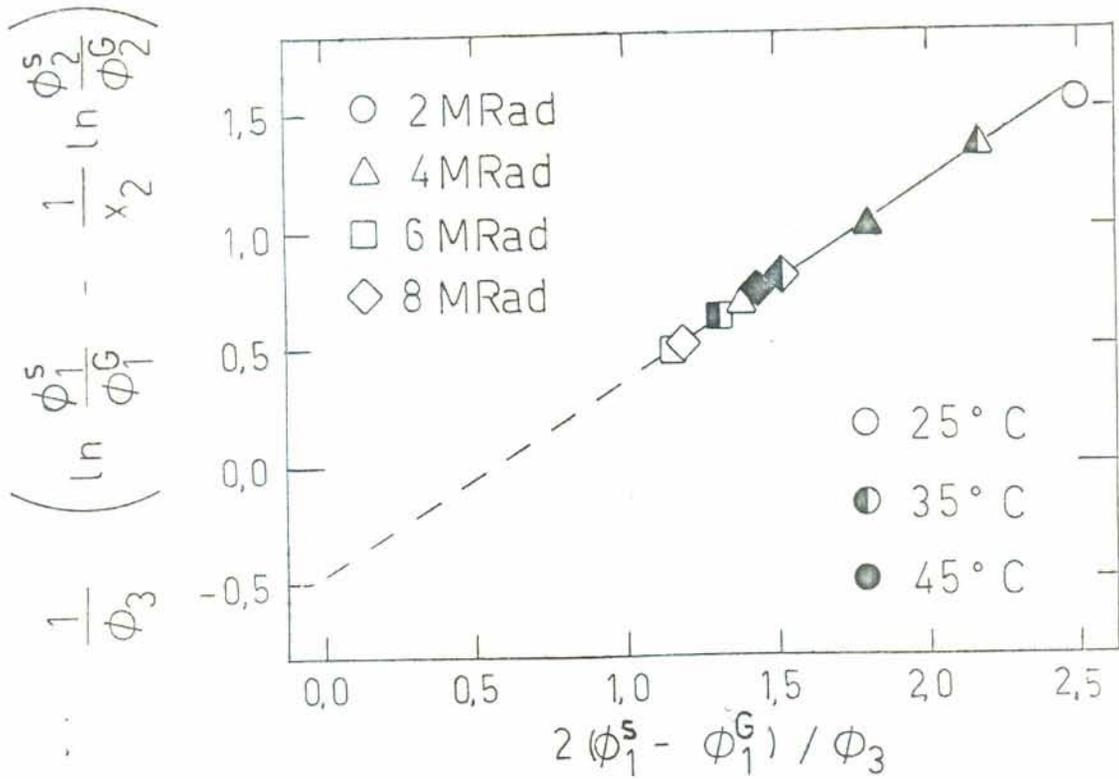


Figura 46 - Aplicação do método de Sakurada⁴⁰ para determinar χ_{23} em: borracha nat.vulc. + polibutadieno linear + ciclo-hexano.

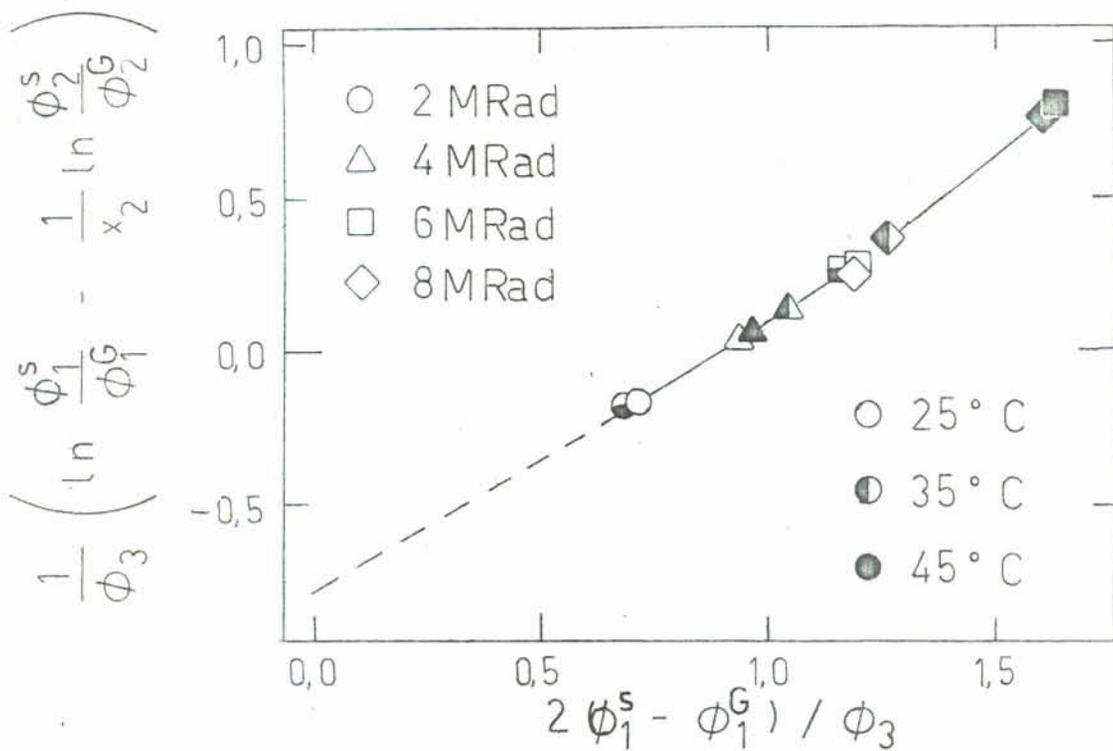


Figura 47 - Aplicação do método de Sakurada⁴⁰ para determinar χ_{23} em: borracha nat.vulc. + polibutadieno linear + n-octano.

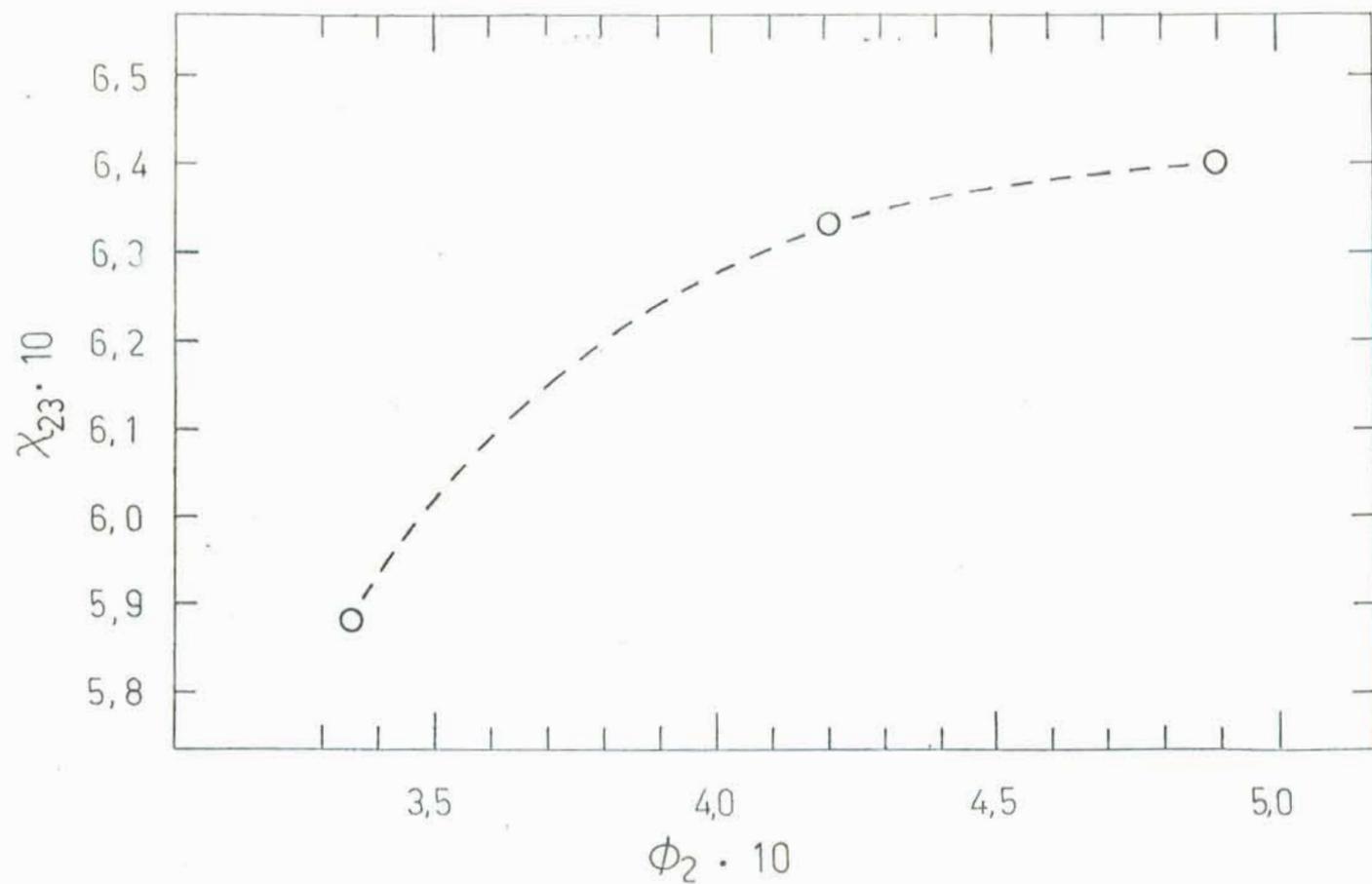


Figura 48 - χ_{23} versus ϕ_2 para borracha natural inter cruzada, em polibutadieno (solvente; aproximadamente 80% cis-1,4 e 20% trans-1,4) de baixo peso molecular ($\bar{M}_n = \dots$ 1830g/mol), a 45° C.

Esses valores indicam incompatibilidade entre borracha natural e polibutadieno como homopolímeros em solução. Entretanto os valores de χ_{23} não são tão elevados, e o polibutadieno conseguiu penetrar nas redes da borracha natural, proporcionando graus de intumescimento volumétrico de 2,0 até 3,0. Portanto a incompatibilidade manifesta-se apenas fracamente. Experiências de Cohen e Ramos⁶⁴ mostraram que copolímeros de diblocos com poli-isopreno e polibutadieno (altos teores 1,4-cis) são compatíveis (concluído através de microscopia de transmissão eletrônica e de análise termogravimétrica), indicando que apenas as ligações covalentes entre os blocos já foram suficientes para levar o copolímero à compatibilidade. Os mesmos autores comprovaram a incompatibilidade de homopolímeros de poli-isopreno e polibutadieno em solução (através de microscopia de transmissão eletrônica), confirmando os resultados encontrados neste trabalho.

Apesar da proximidade de seus parâmetros de Hildebrand (item 2.2), os dois polímeros apresentam configurações tais que não permitem distribuição homogênea das cadeias em um empacotamento apertado.

V - CONCLUSÕES

Observando-se as perdas de peso das amostras reticuladas de borracha natural e de polibutadieno com a extração por solvente, constatou-se que, dentro do intervalo de valores empregados, aumentando-se a dose de radiação gama aplicada na reticulação, decresce a fração solúvel das amostras, constituídas por cadeias poliméricas não ligadas ao retículo.

Aumentando-se a dose de radiação gama aplicada na reticulação, dentro dos valores empregados, crescerá a densidade de intercruzamento da amostra, ou decrescerá a massa molecular média M_c do segmento de rede (de maneira aproximadamente linear para borracha natural).

A partir dos ensaios de intumescimento de borracha natural e de polibutadieno (com elevado teor 1,4-cis), verificou-se que a solubilidade desses dois polímeros nos solventes empregados aumenta na ordem: n-octano (alifático), ciclo-hexano (ciclo-alifático), esqualeno (cadeia aberta insaturada), onde a maior solubilidade (menores parâmetros de Flory-Huggins) encontrada em esqualeno se deve à semelhança estrutural deste com os polímeros. A maior solubilidade em n-octano da borracha natural em relação ao polibutadieno pode ser explicada pela maior alifaticidade das cadeias daquela.

O intumescimento de borracha natural reticulada, em esqualeno (ambos praticamente apolares), quando ainda não está próximo do equilíbrio, segue equação cinética (eq. 35) derivada para a difusão de

solvente para o interior do polímero reticulado. O intumescimento é lento o bastante para permitir estudos cinéticos.

Ainda em relação aos ensaios de intumescimento de borracha natural e de polibutadieno (alto teor 1,4-cis) em n-octano, ciclo-hexano e esqualeno, foram encontradas variações pequenas nos graus de intumescimento, bem como nos parâmetros de interação polímero-solvente com as diferentes temperaturas empregadas (25, 35 e 45°C).

Encontrou-se relação aproximadamente linear entre o parâmetro de interação polímero-solvente e o inverso da temperatura absoluta considerada, sendo positiva a inclinação da reta, como seria de esperar para sistemas apolares.

O valor do parâmetro de Flory-Huggins entre os polímeros (borracha natural e polibutadieno com alto teor 1,4-cis) e os solventes (n-octano, ciclo-hexano e esqualeno) tende a aumentar com a concentração de polímero reticulado. No caso do intumescimento de borracha natural em esqualeno, os valores dos parâmetros de Flory-Huggins, extrapolados para concentração nula em polímero, encontram-se próximos a zero, sendo que a variação desse parâmetro com a concentração é mais pronunciada do que aquelas observadas em n-octano e ciclo-hexano.

Quanto ao intumescimento de amostras reticuladas de borracha natural em presença de polímero linear na solução externa (fase sol), observou-se que moléculas lineares de polibutadieno com \bar{M}_n (média numérica da massa molecular) bem inferior ao parâmetro de rede M_c (massa molecular média do segmento de rede) do retículo de borracha natural conseguiram penetrar no retículo (fase gel), mesmo sem haver pré-intumescimento com o solvente (isto é, havendo apenas polibutadieno líquido na fase sol exterior). Neste caso, pôde-se avaliar a compatibilidade entre borracha natural e polibutadieno, através dos parâmetros de Flory-Huggins, empregando a equação de Flory-Rehner. A 45°C,

encontrou-se X_{23} (borracha natural-polibutadieno) = 0,588 (amostras de 2MRad), 0,633 (amostras de 4MRad) e 0,640 (amostras de 8MRad), indicando incompatibilidade como homopolímeros em solução. Essa incompatibilidade não é total, sendo a borracha natural vulcanizada intumescida pelo polibutadieno.

Moléculas lineares de polibutadieno e de borracha natural com \bar{M}_n (média numérica da massa molecular) superior ao parâmetro de rede M_c de amostras reticuladas de borracha natural não conseguiram penetrar nos retículos dessas amostras, permanecendo na solução externa, mesmo após as amostras estarem intumescidas com o solvente. Quanto mais alta a concentração da solução externa em polímero linear de alto peso molecular, tanto menor é o grau de intumescimento da amostra reticulada, devido ao efeito osmótico resultante da interação adicional entre o solvente e as moléculas lineares de polímero na solução externa.

VI - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Empregando ao menos cinco diferentes temperaturas no intumescimento de amostras reticuladas, e calculando as frações volumétricas correspondentes de polímero no gel, determinar χ_{12} (parâmetro de Flory-Huggins entre o polímero e o solvente escolhidos) com a equação sugerida por Flory e Rehner¹⁹, que não emprega o valor da densidade de intercruzamento da amostra. Comparar com os valores de χ_{12} obtidos através da equação de Flory-Rehner (equação 26), também para intumescimento de amostras reticuladas.

Encontrar, ainda, os componentes entálpico e entrópico de χ_{12} , com auxílio da equação 15 deste trabalho, proposta por Scott e Magat³². Tendo-se constatado que a influência da temperatura sobre χ_{12} é pequena, procurar ampliar a faixa de temperaturas empregada além de 25 a 45°C.

- A partir de maior número de amostras, de temperaturas de intumescimento e de maior frequência na pesagem das amostras (principalmente na fase inicial de intumescimento), realizar um estudo mais aprofundado sobre a cinética de intumescimento de borracha natural em esqualeno (ou outro solvente apolar de alto peso molecular), inclusive com determinação dos parâmetros cinéticos.

- Para um mesmo elastômero escolhido, comparar os valores da densidade de intercruzamento (ν_e^V) obtidos de ensaios de tração-deformação com os valores obtidos a partir da equação de Flory-Rehner.

- Comparar os valores de χ_{12} (entre borracha natural ou polibutadieno e o solvente escolhido) entre amostras reticuladas por radiação gama e outras reticuladas com diversos reagentes químicos. Para tal, considerar amostras de mesma densidade de intercruzamento, ou extrapolar/interpolar para o mesmo valor.

- Obter amostras de polibutadieno reticuladas com doses de radiação gama entre 1,5 e 18 MRad, obtendo as suas densidades de intercruzamento e o seu grau de intumescimento em n-octano, ciclo-hexano e esqualeno. Obter, então, valores de χ_{12} complementares àqueles deste trabalho, que permitirão extrapolar χ_{12} de uma solução infinitamente diluída em polímero.

- Comparar os valores de χ_{12} entre borracha natural/polibutadieno e os solventes n-octano, ciclo-hexano e esqualeno, obtidos neste trabalho, com os valores a serem encontrados por outros métodos, como pressão de vapor, osmometria e viscosimetria (mencionados, por exemplo, por Elias⁴⁹ e Brandrup et al.⁵⁵).

VII - BIBLIOGRAFIA

- 1 - TAGER, A.A. *Physical Chemistry of Polymers*. Moscow, MIR Publ, 1972.
- 2 - HOFFMANN, M.; KRÖMER, H.; KUHN, R. *Polymeranalytik*. Stuttgart, Thieme Verl., 1977. v.1.
- 3 - FLORY, P.J. *The Journal of Chemical Physics*, 10:51, 1942; 18(1): 108-11, 1950.
- 4 - FLORY, P.J. *Principals of Polymer Chemistry*. New York, Cornell University Press, 1953.
- 5 - HUGGINS, M.L. *Journal of Physical Chemistry*, 46:151, 1942.
- 6 - HUGGINS, M.L. *Journal of the American Chemical Society*, 64:1712, 1942.
- 7 - HUGGINS, M.L. *Ann. - N.Y. Acad. Sci.*, 43, 1, 1942.
- 8 - HUGGINS, M.L. *Physical Chemistry of High Polymers*. Rochester, Research Associate, Kodak Research Lab. John Wiley & Sons, 1958.
- 9 - HILDEBRAND. *Journal of the American Chemical Society*, 51:66, 1929.
- 10 - HILDEBRAND; SCOTT. *Solubility of Non-Eletrolytes*. 3 ed. New York, Reinhold, 1950.
- 11 - SCATCHARD. *Chem. Rev.*, 8:321, 1931.
- 12 - HALLER, W. *Kolloid Zeits*, 56:262, 1931.
- 13 - FRENKEL. *Acta Physicochimica, URSS*, 9:235, 1938.
- 14 - FRENKEL. *Rubber Chemical Technology*, 13:264, 1940.
- 15 - FLORY, P.J.; KRIGBAUM, W.R. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 2, 383, 1951.

- 16 - KRIGBAUM, W.R.; CARPENTER, D.K. *Journal of Polymer Science*, 14:241-59, 1954.
- 17 - KONINGSVELD, R. *National Academy of Sciences Publication*. Washington, 1968. p.1573.
- 18 - KONINGSVELD, R. *Fortschr. Hochpolym. Forschung*, 7:1-69, 1970.
- 19 - FLORY, P.J.; REHNER, J. *The Journal of Chemical Physics*, 11, 11:521-6, 1943.
- 20 - VOLLMERT, B. *Grundriss der Makromolekularen Chemie*. Karlsruhe, E. Vollmert Verlag, 1979. v.3,4.
- 21 - GEE, G. *Transactions of the Faraday Society*, 38:276, 418, 1942.
- 22 - GEE, G. *J. Chem. Soc.*, 280, 1947.
- 23 - GEE, G. *Trans. Inst. Rubber Ind*, 18:266, 1943; 3:71, 1953.
- 24 - GEE, G.; TRELOAR, L.R.G. *Transactions of the Faraday Society*, 38:147, 1942.
- 25 - GEE, G.; ORR, W.J.C. *Transactions of the Faraday Society*, 42: 507, 1946.
- 26 - BOYER, R.F. *The Journal of Chemical Physics*, 13(9):363-72, 1945.
- 27 - BOYER, R.F.; SPENCER, R.S. *The Journal of Chemical Physics*, 3(1):97-127, 1948.
- 28 - GUGGENHEIM, E.A. *The Journal of Chemical Physics*, 13:253, 1945.
- 29 - GUGGENHEIM, E.A. *Transactions of the Faraday Society*, 44:1007, 1948.
- 30 - GUGGENHEIM, E.A. *Disc. Faraday Soc.*, 15, 24; 1953.
- 31 - SCOTT, R.L.; MAGAT, M. *The Journal of Chemical Physics*, 13:172, 1945.
- 32 - SCOTT, R.L.; MAGAT, M. *Journal of Polymer Science*, 4:555-71, 1949.
- 33 - SCOTT, R.L. *The Journal of Chemical Physics*, 13:178, 1945; 17(3):279-84, 1949.
- 34 - SCOTT, R.L.; CARTER, W.C.; MAGAT, M. *Journal of the American Chemical Society*, 71:220, 1949.
- 35 - DOBRY, A.; BOYER-KAWENOKI, F. *Journal of Polymer Science*, 2:90, 194

- 36 - TOMPA, H. *Transactions of the Faraday Society*, 45:1142-52, 1949;
46:970-6, 1950.
- 37 - TOMPA, H. *Transactions of the Faraday Society*, 46:970-6, 1950.
- 38 - TOMPA, H. *Polymer Solutions*. London, Butterworths Scientific
Publ., 1956.
- 39 - BRISTOW, G.M.; WATSON, W.F. *Transactions of the Faraday Society*,
54:1967-73, 1731-47, 1958.
- 40 - SAKURADA, I.; NAKAJIMA, A.; AOKI H. *Journal of Polymer Science*,
35:507-17, 1959.
- 41 - FLORY, P.J.; ORWOLL, R.A.; VRIJ, A. *Journal of the American
Chemical Society*, 86:3507-15, 1964.
- 42 - PRIGOGINE, J.; TRAPPENIERS, N.; MATHOT, V. *Disc. Faraday Soc.*,
15, 93, 1953.
- 43 - PRIGOGINE, J. *The Molecular Theory of Solutions*. New York,
Interscience Publ., 1957.
- 44 - MARK, H.; FLORY, P.J.; MARVEL, C.S.; MELVILLE, H.W. *High Polymer*
New York, Interscience Publishers, 1965. v.21.
- 45 - MARK, H.F.; GAYLORD, N.G.; BIKALES, N.M. *Encyclopedia of Polymer
Science and Technology*. New York, Interscience Publ., 1967,
v.7, 11.
- 46 - BILLMEYER, I.R.F. *Textbook of Polymer Science*. New York,
Interscience Publ., 1966.
- 47 - CHAMPETIER, G.; MONNERIE, L. *Introducción a la Química Macro-
molecular*. Madrid, Espasacalpe, 1973.
- 48 - MORAWETZ, H. *Macromolecules in Solution*. 2 ed. New York, Wiley-
Intersc. Publ., 1975.
- 49 - ELIAS, H.G. *Macromolecules*. New York, Plenum Press, 1977, v.1.
- 50 - TRELOAR, L.R.G. *The Physics of Rubber Elasticity*. 3 ed., Oxford,
Clarendon Press, 1975.
- 51 - MOORE, W.R. *An Introduction to Polymer Chemistry*. Chicago,
Aldine Publishing, 1963.

- 52 - MORTON, M.; FETTERS, L. *Rubber Chemistry and Technology*. Ohio, University of Akron, Akron, v.48.
- 53 - COWIE, J.M.G. *Polymers - Chemistry & Physics of Modern Materials*. University of Exeter, Intertext Books, 1973.
- 54 - SCHILDKNECHT, C.; SKEIST, I. *High Polymers*. New York, John Wiley & Sons, 1977. v.29.
- 55 - BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H. *Polymer Handbook*. 2 ed. New York, John Wiley & Sons, 1975.
- 56 - TOBOLSKY, A.V. *Mechanical Properties of Polymers*.
- 57 - HOUBEN-WEYL. *Enciklopedie "Methoden der Organischen Chemie"*. Stuttgart, 4. verl. Georg Thieme Verlag, Band I/1, I/2, I/3, 1959.
- 58 - TIMMERMANS, J. *Physical - Chemical Constants of Pure Organic Compounds*. New York, Elsevier Publ., 1965. v.2.
- 59 - BEILSTEINS. *Handbuch der Organischen Chemie*. Berlin, 4. Verl. Springer-Verlag, Band 1, 1. Teil, 1958; Band 5, 1. Teil, 1963.
- 60 - QUACK, G. *Doktorarbeit*. Freiburg, Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg, BRD, 1976.
- 61 - GOOD, W.R.; CANTOW, H.J. *Polymer Bulletin*, 1:7-10, 115-20, 1978; 857-64, 1979.
- 62 - GOOD, W.R.; CANTOW, H.J. *Makromolekulare Chemie*, 180:2605-13, 1979.
- 63 - GOOD, W.R.; CANTOW, H.J. *Two Components Hydrogels - Theoretical Considerations and Experiments*. Freiburg, Manuskript für die Angewandte Makromolekulare Chemie. Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg, 1981.
- 64 - COHEN, R.E.; RAMOS, A.R. *Multiphase Polymers*. Washington, D.C., Advances in Chemical Society, 1979.
- 65 - ALVAREZ, G.A.; CANTOW, H.J.; MÖLLER, M. *Polymer Bulletin*, 2; 743-8, 1980.
- 66 - ALVAREZ, G.A.; CANTOW, H.J.; HASENHINDL, A. *Polymer Bulletin*, 4:563-8, 1981.

- 67 - ABLER, K. *Abschlussarbeit*. Freiburg, Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg, 1980.
- 68 - AMBLER, M.R. *Journal of Applied Polymer Science*, 25:901-20, 1980
- 69 - ANSORENA, J.; IRVIN, J.J.; GUZMAN, G.M. *European Polymer Journal* 16:165-7, 1980.
- 70 - BLOUT, E.R.; HOHENSTEIN, W.P.; MARK, H. *Monomers*. New York, Interscience Publishers, 1949.
- 71 - BÖRNER, T. *Wahlpraktikum*. Freiburg, Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg, 1978.
- 72 - BROUTELLES, R.; OPIGEZ, D. *RGCP, França*. 52(4):264-8, 1975.
- 73 - BUTENUTH, G. *Journal of Rubber Chemistry and Technology*, 27(2), 1st part (apr-june, 1964).
- 74 - CLUFF, E.F.; GLADDING, E.K.; PARISER, R. *Journal of Polymer Science*, 45:341-5, 1960.
- 75 - DARKEN, L.S.; GURRY, R.W. *Physical Chemistry of Metals*. Mc. Graw-Hill, 1953.
- 76 - DEBYE, P.; BUECHE, A.M. *The Journal of Chemical Physics*, 16(6):573-9, 1948.
- 77 - ELASTOMERS and Plastomers, *Enciclopedia*. Houwink, R. v.3.
- 78 - GORDON, M.; CHERMIN, H.A.; KONINGSVELD, K. *Macromolecules*, 2:207, 1969.
- 79 - GRUNDPRAKTIKUM, *Praktikumsskript*. Freiburg, Institut für makromolekulare Chemie der Universität Freiburg, 1981, 1982.
- 80 - HOFMANN, W. *Rubber Chemistry and Technology*, 36, 5, dez-1963; 27 (2), 2nd part, apr/june, 1964.
- 81 - JAMES, H.M.; GUTH, E. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6): 1039-49, 1953.
- 82 - JOHNSON, B.L.; WOLFANGEL, R.D. *Industrial and Engineering Chemistry*, 41:1580-4, 1949; 44:752-6, 1952.
- 83 - KARAPETYANTS, M.K. *Chemical Thermodynamics*. Moscow, MIR Publishers, 1978.

- 84 - LANGE, Heinz. *Kolloid. Z. u. Z. Polymere*, 240(1-2), 747-55, 1970.
- 85 - LAUSBERG, D. *Quellungsthermodynamik von Zweikomponenten Hydrogelen*. Protokoll zum Mitarbeiterpraktikum, 1981.
- 86 - ORGANIKUM. 9. Verl. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaftler, Berlin, 1970.
- 87 - POLLOCK, D.J.; ELYASH, L.J.; DEWITT, T.W. *Journal of Polymer Science*, 15:87-96, 1955.
- 88 - RAJU, V.R.; RACHAPUDY, H.; GRAESSLEY, W.W. *Journal of Polymer Science*, Polymer Physics Edition, 17:1197-200, 1211-22, 1979.
- 89 - STOCKMAYER, W.H. *Journal of Chemical Physics*, 17:588, 1949.
- 90 - STOCKMAYER, W.H. *Makromolekulare Chemie*, 35:54, 1960.
- 91 - ZEEH, B.; FLEMING, I.; WILLIAMS, D.H. *Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung*, Thieme Verl., 1973.
- 92 - ZIMM, B.H. *Journal of Chemical Physics*, 14:164, 1946.
- 93 - ZIMM, B.H.; STOCKMAYER, W.H. *Journal of Chemical Physics*, 17: 1301-14, 1949.

APÊNDICE

TABELAS COM OS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE INTUMESCIMENTO

1. INTUMESCIMENTO COM DOIS COMPONENTES

1.1 - Intumescimento de borracha natural vulcanizada, em n-octano.

T (°C)	I (MRad.)	Tempo de Intumesc. (h)	m ₂ (g)	m (g)	q	φ ₂	X ₁₂
25	2	482	0,1463	2,1724	19,2	0,0522	0,381
25	4	482	0,1738	1,5538	11,5	0,0868	0,426
25	6	482	0,2048	1,4525	9,03	0,111	0,425
25	8	482	0,2480	1,3677	6,99	0,143	0,456
35	2	950	0,1419	2,1258	19,5	0,0512	0,375
35	4	950	0,1570	1,3937	11,4	0,0875	0,428
35	6	950	0,1715	1,1795	8,78	0,114	0,430
35	8	950	0,2355	1,3605	7,33	0,136	0,444
45	2	835	0,1419	2,2254	20,5	0,0487	0,361
45	4	835	0,1570	1,4195	11,7	0,0855	0,422
45	6	835	0,1715	1,2002	8,98	0,111	0,423
45	8	835	0,2355	1,3683	7,40	0,135	0,441

1.2 - Intumescimento de borracha natural vulcanizada, em ciclo-hexano.

T (°C)	I (MRad.)	Tempo de Intumesc. (h)	m ₂ (g)	m (g)	q	φ ₂	χ ₁₂
25	2	365	0,1293	2,6679	24,3	0,0411	0,377
25	4	365	0,1570	2,3062	17,3	0,0579	0,380
25	6	365	0,1937	2,1355	12,9	0,0774	0,383
25	8	365	0,2248	2,1560	11,2	0,0892	0,384
35	2	934	0,1636	3,4757	25,2	0,0397	0,367
35	4	934	0,2115	3,0341	17,0	0,0590	0,384
35	6	934	0,1406	1,5068	12,6	0,0792	0,389
35	8	934	0,1809	1,6400	10,6	0,0940	0,398
45	2	835	0,1636	3,6276	26,5	0,0378	0,353
45	4	836	0,2115	3,1744	17,9	0,0560	0,369
45	6	836	0,1406	1,5190	12,8	0,0782	0,384
45	8	836	0,1809	1,6561	10,8	0,0925	0,393

1.3 - Intumescimento de borracha natural vulcanizada, em esqualeno.

T (°C)	I (MRad.)	Tempo de Intumesc. (h)	m ₂ (g)	m (g)	q	φ ₂	χ ₁₂
25	2	824	0,1282	2,0121	16,9	0,0590	0,194
25	4	824	0,1565	1,5830	11,0	0,0910	0,249
25	6	824	0,1607	1,1646	7,80	0,128	0,282
25	8	824	0,2362	1,4943	6,80	0,147	0,283
35	2	1.074	0,1588	2,7125	18,3	0,0546	0,145
35	4	1.074	0,2123	2,2340	11,5	0,0870	0,224
35	6	1.074	0,1509	1,1385	8,10	0,123	0,260
35	8	1.074	0,1786	1,1576	7,05	0,142	0,263
45	2	836	0,1588	2,8897	19,6	0,0510	0,097
45	4	836	0,2123	2,4281	12,3	0,0814	0,183
45	6	838	0,1509	1,2155	8,63	0,116	0,226
45	8	838	0,1786	1,1966	7,17	0,140	0,254

1.4 - Intumescimento de polibutadieno (91% cis-1,4; 6% trans. 1,4; 3% 1,2) vulcanizado, em n-octano.

T (°C)	I (MRad)	Tempo de Intumesc. (h)	m ₂ (g)	m (g)	q	φ ₂	χ ₁₂
25	1,5	1.236	0,1926	1,2223	7,91	0,126	0,161
25	18	1.236	0,2890	0,6418	2,58	0,388	0,549
25	25	1.236	0,3454	0,7360	2,46	0,406	0,560
35	1,5	1.236	0,2105	1,3426	7,98	0,125	0,153
35	18	1.236	0,3252	0,7302	2,62	0,382	0,541
35	25	1.236	0,3499	0,7513	2,49	0,402	0,554
45	1,5	1.236	0,2275	1,6523	9,16	0,109	0,0379
45	18	1.236	0,3017	0,6907	2,68	0,373	0,527
45	25	1.236	0,4291	0,9449	2,57	0,390	0,536

1.5 - Intumescimento de polibutadieno (91% cis-1,4; 6% trans-1,4; 3% 1,2) vulcanizado, em ciclo-hexano.

T (°C)	I (MRad)	Tempo de Intumesc. (h)	m ₂ (g)	m (g)	q	φ ₂	χ ₁₂
25	18	1.236	0,2633	0,9710	4,13	0,242	0,382
25	25	1.236	0,3923	1,3550	3,86	0,259	0,396
35	18	1.238	0,2555	0,9393	4,14	0,242	0,381
35	25	1.238	0,3123	1,0917	3,92	0,255	0,387
45	18	1.216	0,2881	1,1076	4,35	0,230	0,353
45	25	1.216	0,4224	1,4548	3,88	0,258	0,392

OBSERVAÇÃO: as amostras vulcanizadas com 1,5 MRad dissolveram-se parcialmente (40-50%) durante o período de intumescimento; além disso, para os valores de \bar{v}_2 e \bar{V}_1 dados, a equação de Flory-Rehner torna-se muito sensível no cálculo de χ_{12} , quando os valores de ϕ_2 se aproximam de 0,100.

1.6 - Intumescimento de polibutadieno (91% cis-1,4; 6% trans-1,4; 3% 1,2) vulcanizado, em esqualeno.

T (°C)	I (MRad)	Tempo de Intumesc. (h)	m ₂ (g)	m (g)	q	φ ₂	χ ₁₂
25	18	1.237	0,3186	0,8648	2,81	0,355	0,192
25	25	1.237	0,3536	0,8902	2,61	0,384	0,233
35	18	1.238	0,2923	0,7867	2,79	0,358	0,201
35	25	1.238	0,3068	0,7709	2,60	0,384	0,232
45	18	1.218	0,2861	0,7792	2,83	0,354	0,188
45	25	1.218	0,3829	0,9571	2,59	0,386	0,238

OBSERVAÇÃO: as amostras vulcanizadas com 1,5 MRad dissolveram-se parcialmente (40-50%) durante o período de intumescimento; além disso, para os valores de \bar{v}_1^0 e \bar{v}_1 dados, a equação de Flory-Rehner torna-se muito sensível no cálculo de χ_{12} , quando os valores de ϕ_2 se aproximam de 0,100.

1.7 - Intumescimento de borracha natural vulcanizada, em polibutadieno líquido (Mn = 1830 g/mol; aprox. 80% cis-1,4 e 20% trans-1,4).

T (°C)	I (MRad)	Tempo de Intumesc. (h)	m ₂ (g)	m (g)	q	φ ₂	χ ₁₂
45	2	1.074	0,1367	0,4034	2,99	0,335	0,588
45	4	1.074	0,2691	0,6370	2,38	0,420	0,633
45	8	1.074	0,3308	0,6714	2,04	0,489	0,640

2. INTUMESCIMENTO COM TRÊS COMPONENTES

2.1 - Borracha natural vulcanizada, polibutadieno linear
(Mn = 1830 g/mol; aproximadamente 80% cis-1,4 e 20%
trans-1,4) e n-octano.

Volume da solução (polibutadieno em n-octano, a 25°C) : 20,00ml
Concentração inicial de polibutadieno na solução (massa/volume, a
25°C) : 9,486%.

T (°C)	I (MRad)	Tempo de Intumesc. (h)	m ₃ (g)	m ₂₃ (g)	m ₁₂₃ (g)	φ ₂ ^G	φ ₃	φ ₂ ^S
25	2	1.210	0,2322	0,5931	3,6738	0,0776	0,0502	0,110
25	4	1.210	0,3205	0,5786	3,0754	0,0667	0,0833	0,110
25	6	1.210	0,2822	0,3956	1,6912	0,0539	0,135	0,108
25	8	1.210	0,3065	0,4245	1,7997	0,0527	0,138	0,108
35	2	1.218	0,2470	0,7419	4,6976	0,0827	0,0416	0,110
35	4	1.218	0,2366	0,4188	2,1786	0,0662	0,0866	0,107
35	6	1.243	0,2717	0,4484	2,1541	0,0652	0,101	0,107
35	8	1.243	0,3129	0,4630	1,9867	0,0605	0,127	0,107
45	4	1.196	0,3008	0,5928	3,2494	0,0707	0,0734	0,109
45	6	1.196	0,3458	0,6391	2,7397	0,0853	0,101	0,104
45	8	1.196	0,2750	0,4949	2,1049	0,0833	0,105	0,104

OBSERVAÇÃO: a amostra vulcanizada com 2 MRad, intumescida a 45°C,
dissolveu-se parcialmente durante o período de intumescimento.

2.2 - Borracha natural vulcanizada, polibutadieno linear

($M_n = 1830$ g/mol; aproximadamente 80% cis-1,4 e 20% trans-1,4) e ciclo-hexano.

Volume da solução (polibutadieno em ciclo-hexano, a 25°C) : 20,00ml

Concentração inicial de polibutadieno na solução (massa/volume, a 25°C) : 12,095%.

T ($^\circ\text{C}$)	I (MRad)	Tempo de Intumesc. (h)	m_3 (g)	m_{23} (g)	m_{123} (g)	ϕ_2^G	ϕ_3	ϕ_2^S
25	2	1.210	0,1815	0,7316	3,4614	0,138	0,0459	0,128
25	4	1.210	0,3262	0,7350	3,2940	0,108	0,0868	0,135
25	6	1.211	0,4052	0,6748	2,7888	0,0845	0,128	0,138
25	8	1.211	0,3819	0,5584	2,1239	0,0729	0,159	0,137
35	4	1.243	0,3293	0,9220	3,8647	0,133	0,0746	0,127
35	6	1.243	0,3000	0,5113	2,0433	0,0901	0,129	0,134
35	8	1.243	0,3111	0,5302	1,9462	0,0985	0,141	0,133
45	4	1.196	0,3491	0,7574	2,9675	0,120	0,103	0,130
45	6	1.198	0,2399	0,8475	2,0250	0,268	0,107	0,109
45	8	1.198	0,3116	0,4999	1,8071	0,0908	0,151	0,133

OBSERVAÇÃO: as amostras vulcanizadas com 2 MRad, intumescidas a 35 e 45°C , dissolveram-se parcialmente durante o período de intumescimento.

3. DETUMESCÊNCIA COM TRÊS COMPONENTES

3.1 - Borracha natural vulcanizada, polibutadieno linear
($M_n = 175.000$ g/mol; aproximadamente 98% cis-1,4 e 2% trans-1,4) e n-octano.

Volume da solução (polibutadieno em n-octano, a 25°C) : 25,00ml
Concentração inicial de polibutadieno na solução (massa/volume, a 25°C) : 2,278%.

T ($^{\circ}\text{C}$)	I (MRad)	Tempo de Intumesc. (h)	m_3 (g)	m_{23}^* (g)	m_{123} (g)	q	ϕ_3
25	2	1.103	0,1964	0,1950	2,2488	14,4	0,0696
25	4	1.103	0,2416	0,2410	1,6775	8,60	0,116
25	6	1.103	0,2945	0,2940	1,6973	7,09	0,141
25	8	1.103	0,3238	0,3228	1,6604	6,28	0,149
35	2	1.140	0,1858	0,1809	1,9739	13,7	0,0749
35	4	1.140	0,2798	0,2770	2,0982	9,61	0,107
35	6	1.140	0,2872	0,2851	1,6252	7,17	0,143
35	8	1.140	0,2565	0,2550	1,2518	6,14	0,167
45	2	1.119	0,1815	0,1770	1,8182	12,6	0,0792
45	4	1.119	0,2550	0,2524	1,6941	8,28	0,121
45	6	1.119	0,3117	0,3095	1,8160	7,23	0,138
45	8	1.119	0,2393	0,2376	1,2407	6,40	0,156

* OBSERVAÇÃO: pequenas frações das amostras podem ter-se dissolvido, justificando o fato de m_{23} ser um pouco menor do que m_3 .

3.2 - Borracha natural vulcanizada, polibutadieno linear
($M_n = 175.000$ g/mol; aproximadamente 98% cis-1,4 e 2% trans-1,4) e ciclo-hexano.

Volume da solução (polibutadieno em ciclo-hexano, a 25°C) : 25,00ml
Concentração inicial de polibutadieno na solução (massa/volume, a 25°C) : 2,006%.

T ($^\circ\text{C}$)	I (MRad)	Tempo de Intumesc. (h)	m_3 (g)	*		q	ϕ_3
				$m_{2,3}$ (g)	$m_{1,2,3}$ (g)		
25	2	1.105	0,2361	0,2191	2,6009	12,6	0,0796
25	4	1.105	0,2850	0,2846	2,7268	10,9	0,0918
25	6	1.105	0,2250	0,2245	1,8086	9,37	0,110
25	8	1.105	0,3632	0,3621	2,6976	8,64	0,119
35	2	1.140	0,2424	0,2406	3,2411	15,3	0,0652
35	4	1.140	0,3237	0,3232	1,6285	5,68	0,176
35	6	1.143	0,1911	0,1900	1,6621	9,93	0,101
35	8	1.143	0,3437	0,3431	2,5273	8,37	0,120
45	2	1.119	0,1510	0,1466	1,9360	14,8	0,0677
45	4	1.119	0,3646	0,3629	2,9945	9,41	0,106
45	6	1.121	0,1914	0,1900	1,7500	10,5	0,0953
45	8	1.121	0,4042	0,4044	2,7460	7,97	0,126

* OBSERVAÇÃO: pequenas frações das amostras podem ter-se dissolvido, justificando o fato de $m_{2,3}$ ser um pouco menor do que m_3 .

3.3 - Borracha natural vulcanizada, borracha natural linear
($M_n = 779.000$ g/mol) e ciclo-hexano.

Volume da solução (borracha natural linear e ciclo-hexano, a 25°C): 25,00ml

T ($^\circ\text{C}$)	I (MRad)	Tempo de Intumesc.(h)	(1)	(2)			ϕ_3	ϕ_2^S
			Concentração da solução %	m_3 (g)	m_{23} (g)	m_{123} (g)		
25	4	1.269	0,3446	0,1452	0,1432	1,9405	0,0628	0,00413
25	4	1.269	0,6892	0,1596	0,1577	2,0656	0,0650	0,00831
25	4	1.269	1,0337	0,1927	0,1897	2,6235	0,0615	0,01285
25	4	1.269	1,3783	0,1631	0,1604	2,0813	0,0656	0,01663
25	4	1.269	1,7229	0,1677	0,1659	2,1236	0,0665	0,02083

1. Concentração de borracha natural linear na solução com ciclo-hexano (% massa/volume, a 25°C).

2. Pequenas frações das amostras podem ter-se dissolvido, justificando o fato de m_{23} ser um pouco menor do que m_3 .

4. EXTRAÇÃO POR SOLVENTE DE CADEIAS LIVRES DAS AMOSTRAS
RETICULADAS DE BORRACHA NATURAL

Foi realizada à temperatura ambiente, em ciclo-hexano destilado e seco.

Nº da Amostra	I (MRad)	Massa antes da Extração (g)	Massa após a Extração (g)	Fração Solúvel % Massa
1	2	0,3850	0,2754	28,5
2	2	0,3823	0,2702	29,3
3	2	0,4495	0,3228	28,2
4	4	0,3851	0,3309	14,1
5	4	0,3659	0,3138	14,2
6	4	0,4929	0,4241	14,0
7	4	0,3508	0,3049	13,1
8	4	0,4318	0,3758	13,0
9	4	0,3880	0,3311	14,7
10	6	0,4391	0,3985	9,2
11	6	0,3669	0,3340	9,0
12	6	0,3211	0,2919	9,1
13	8	0,5043	0,4727	6,3
14	8	0,5050	0,4703	6,9
15	8	0,3857	0,3599	6,7

5. ESTUDO PRELIMINAR DA CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO DE BORRACHA NATURAL

5.1 - Intumescimento de borracha natural em n-octano, a 25°C.

I (MRad) sobre Amostra		2	4	6	8
Massa Inicial da Amostra (g)		0,1463	0,1738	0,2048	0,2480
	24 h	1,8793	1,4614	1,3361	1,4120
Massa (g)	117 h	1,9691	1,5407	1,3654	1,4362
do Gel após o	169 h	2,1096	1,5449	1,4559	1,3748
Período de	260 h	2,1385	1,5580	1,4547	1,3737
Intumesci-	315 h	2,1993	1,5691	1,4540	1,3792
mento de:	363 h	2,1724	1,5725	1,4602	1,3805
	429 h	2,1381	1,5533	1,4479	1,3709
	482 h	2,1161	1,5538	1,4525	1,3677

5.2 - Intumescimento de borracha natural em ciclo-hexano, a 25°C.

I (MRad) sobre Amostra		2	4	6	8
Massa Inicial da Amostra (g)		0,1293	0,1570	0,1937	0,2248
	6 h	2,2341	1,3594	1,3696	1,3258
Massa (g)	24 h	2,4880	2,1049	2,0325	2,0077
do Gel	52 h	2,9405	2,2718	2,1346	2,1377
após o	143 h	2,7587	2,2963	2,1343	2,1395
Período de	198 h	2,8892	2,3135	2,1155	2,1636
Intumesci-	246 h	2,4423	2,3089	2,1513	2,1405
mento de:	312 h	2,5814	2,2591	2,1508	2,1589
	365 h	2,2534	2,1554	2,1266	2,1611

5.3 - Intumescimento de borracha natural em esqualeno,
a 25°C.

I (MRad) sobre Amostra		2	4	6	8
Massa Inicial da Amostra (g)		0,1282	0,1565	0,1607	0,2362
	22 h	0,7411	0,5900	0,5086	0,5897
Massa (g)	53 h	1,2561	0,8779	0,7428	0,8312
do Gel	143 h	1,8553	1,2623	1,0131	1,1949
após o	198 h	1,9714	1,3674	1,0765	1,3007
Período de	246 h	1,9559	1,4263	1,1056	1,3595
Intumesci-	312 h	1,9723	1,4772	1,1309	1,4123
mento de	365 h	2,0336	1,5072	1,1384	1,4373

5.4 - Intumescimento de borracha natural em esqualeno,
a 35°C.

I (MRad) sobre Amostra		2	4	6	8
Massa Inicial da Amostra (g)		0,1588	0,2123	0,1509	0,1786
	65 h	2,1717	1,2993	0,8980	0,9178
Massa (g)	162 h	2,4900	1,7722	1,0656	1,1018
do Gel após o	282 h	2,6081	1,9904	1,0996	1,1366
Período de	570 h	2,6331	2,1367	1,1156	1,1488
Intumesci-	927 h	2,6678	2,2115	1,1326	1,1538
mento de	1074 h	2,7125	2,2340	1,1385	1,1576