

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**EPOXIDAÇÃO DE BORRACHAS SBR:
OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES**

**CÉSAR PEDRINI NETO
Engenheiro Químico**

**INSTITUTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA**

**Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre em Química**

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no período compreendido entre Julho/97 e Novembro/99, sob orientação da Prof^a Dr^a Marly A. Maldaner Jacobi, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

COMISSÃO EXAMINADORA

Esta dissertação foi considerada adequada para a obtenção do título de mestre em química pela seguinte comissão examinadora:

Dr. Carlos Arthur Ferreira

Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dra. Liane Lucy de Lucca Freitas

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dra. Annelise Engel Gerbase

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

A professora Dra Marly Maldaner Jacobi pelo estímulo, dedicação e esforço pessoal proporcionado na realização deste trabalho.

Ao Professor Dr Robert Schuster do DIK (Deutsches Institut für Kautschuktechnologie) Hanover, Alemanha, agradeço pelo interesse e sugestões apresentadas para a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Polímeros K206 do Instituto de Química desta Universidade pela amizade e colaboração.

Aos colegas do SENAI-CETEPO pela realização das curvas reométricas e do corte dos corpos de prova que foram decisivos para a realização deste trabalho.

Aos colegas do CEFET-RS pela flexibilidade de horário que me foi proporcionada e pelo apoio na finalização deste trabalho.

Aos meus familiares e amigos pelo apoio.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

A Capes pela concessão da bolsa de estudos durante a realização deste trabalho.

***A meus pais, pelo carinho, incentivo
e orientação ao longo de minha vida.***

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A_ϕ - fator de estrutura

Ac - acelerador e ou seus produtos de reação

A_0 - área inicial da seção

BR – polibutadieno

C_1 e C_2 – constantes

CBS - N - ciclohexilbenzotiazol 2- sulfenamida

C_p – capacidade calorífica a pressão constante

$d\Delta Q /dT$ – diferencial da variação de calor pela diferencial de temperatura

DCP – peróxido de dicumila

DSC – análise térmica por calorimetria de varredura diferencial

E - módulo de Young

EBR – polibutadieno epoxidado

ENR – borracha natural epoxidada

ESBR – borracha SBR epoxidada

f- força

$[f^*]$ - tensão reduzida

G - módulo de cisalhamento

IR – poliisopreno

k - constante de Boltzmann

L - comprimento final

L_0 - comprimento inicial

M_c - massa molar média das cadeias do reticulado

MH - torque máximo

ML - torque mínimo

Mn - massa molecular numérico médio

Mt - torque no tempo t

N_A - número de Avogrado

Nc - número de cadeias reticuladas originados da reticulação química

Ne - número de cadeias reticuladas originados dos entanglements

NR – borracha natural

phr - partes por cem partes de borracha

ppm – partes por milhão

Q - grau de inchamento

R - constante universal dos gases ($8,314 \text{ J/mol.K}^{-1}$)

RMN – ressonância magnética nuclear

SBR – copolímero aleatório poli (estireno –butadieno)

T – temperatura

t - tempo

t_{90} - tempo ideal de vulcanização

Tg – temperatura de transição vítrea

Tm – temperatura de fusão cristalina

V – volume

V_p - volume do polímero da amostra não inchada

V_r - fração volumétrica do polímero na amostra inchada

V_s - volume do solvente absorvido pelo reticulado

α - razão entre o comprimento final e o inicial

χ - parâmetro de interação polímero – solvente

ε - deformação em elongação uniaxial

ϕ - funcionalidade do retículo

μ/V - densidade de reticulação, número de ligações cruzadas por unidade de volume

ν - número de cadeias do retículo

ν/V - número de cadeias do retículo por unidade de volume

ρ - densidade da borracha vulcanizada

σ - tensão

ÍNDICE

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	V
ÍNDICE DE TABELAS.....	XII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XIV
RESUMO.....	XIX
ABSTRACT.....	XX
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Considerações Iniciais.....	1
1.2 Objetivos.....	4
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	5
2.1 Definição de Epóxidos.....	5
2.2 Epoxidação de Polidienos.....	5
2.3 Reações Secundárias.....	8
2.4 Fatores que Influenciam a Reação de Epoxidação.....	10
2.4.1 Agente de Epoxidação.....	10
2.4.2 Concentração de Reagentes.....	11
2.4.3 Temperatura.....	12
2.4.4 Tempo de Reação.....	13
2.4.5 Solvente.....	13
2.4.6 Viscosidade do Meio Reacional.....	13
2.4.7 Microestrutura do Polímero.....	14
2.4.8 Natureza do Polímero.....	16
2.5 Vulcanização.....	16
2.5.1 Definição de Vulcanização.....	16
2.5.2 Efeitos da Vulcanização sobre as Propriedades do Vulcanizado.....	18
2.5.3 Características do Processo de Vulcanização.....	19
2.5.4 Reticulação com Peróxido de Dicumila – DCP.....	22
2.5.5 Vulcanização com Enxofre na Presença de Aceleradores.....	26

2.5.5.1	Aceleradores.....	27
2.5.6	A Química da Vulcanização com Enxofre e Aceleradores.....	29
2.6	Caracterização dos Reticulados.....	31
2.6.1	Determinação da Densidade de Reticulação.....	31
2.6.2	Teorias Clássicas da Elasticidade da Borracha.....	32
2.6.2.1	Teoria “Afim”.....	32
2.6.2.2	Teoria “Phanton”.....	32
2.6.3	Determinação de Mc a partir do Módulo de Young.....	34
2.6.4	Tratamento Matemático segundo a Teoria de Mooney – Rivlin.....	35
2.7	Medidas de Inchamento.....	36
2.8	Análise e Caracterização dos SBR Epoxidados.....	38
2.8.1	Espectroscopia do Infravermelho.....	39
2.8.2	Espectroscopia de Ressonância Nuclear Magnética.....	39
2.8.3	Titulação Direta.....	40
2.8.4	Análise Térmica por Calorimetria de Varredura Diferencial, (Differential Scanning Calorimetry – DSC)	41
2.8.4.1	Princípios de DSC.....	41
2.8.5	Temperatura de Transição Vítre, Tg.....	43
2.8.6	Fatores que Influenciam a Temperatura de Transição Vítre.....	44
2.8.6.1	Parâmetros Moleculares que Afetam a Transição Vítre.....	44
2.8.6.2	Parâmetros Controláveis que Afetam a Transição Vítre.....	45
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	48
3.1	Equipamentos.....	48
3.2	Borrachas, Reagentes e Solventes.....	48
3.2.1	Borrachas Estudadas neste Trabalho.....	48
3.2.2	Reagentes e Solventes.....	49
3.3	Epoxidação de Borrachas.....	49
3.3.1	Metodologia Padrão.....	49
3.4	Caracterização das Borrachas Epoxidadas.....	51

3.4.1	Determinação do Grau de Epoxidação - Ressonância Nuclear Magnética – RMN.....	51
3.4.2	Espectro de Infravermelho.....	52
3.5	Obtenção da Mistura ESBR / SBR.....	52
3.6	Obtenção da Curva Reométrica.....	53
3.7	Vulcanização.....	54
3.8	Ensaio no Tensiômetro.....	55
3.8.1	Cálculo de M_c pela Teoria de Mooney – Rivlin.....	55
3.8.2	Cálculo de M_c por Módulo de Young.....	56
3.9	Comportamento das Borrachas Vulcanizadas frente ao Inchamento....	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.1	Epoxidação das Borrachas de SBR.....	60
4.1.1	Determinação do Grau de Epoxidação.....	64
4.1.2	Análise das Borrachas SBR por RMN de ^{13}C	68
4.1.3	Controle de Reações Secundárias.....	70
4.1.4	Efeito da Concentração da Solução de Peróxido de Hidrogênio na Reação de poxidação.....	73
4.1.5	Avaliação da Temperatura de Transição Vítrea das Borrachas Epoxidadas.....	74
4.2	Comportamento das borrachas de SBR reticuladas.....	77
4.2.1	Reticulação das SBR com o sistema peróxido de dicumila, DCP.....	78
4.2.1.1	Ensaio no Reômetro de Torque – Curvas Reométricas.....	78
4.2.1.1.1	Influência do teor de vinila sobre o t_{90} e o torque.....	78
4.2.1.1.2	Influência do grau de epoxidação sobre o t_{90} e o torque.....	79
4.2.1.1.3	Influência da concentração do agente de cura, DCP sobre o t_{90}	80
4.2.1.2	Ensaio de tensão-deformação - determinação da densidade de	

	reticulação.....	82
4.2.2	Reticulação das borrachas de SBR com o sistema S/CBS.....	87
4.2.2.1	Ensaio no Reômetro de Torque- Curvas Reométricas.....	87
4.2.2.1.1	Influência do Teor de vinila sobre o t_{90} e o torque	87
4.2.2.1.2	Influência da concentração do enxofre sobre o t_{90} e o torque.....	89
4.2.2.2	Comportamento frente a tensão deformação das SBR vulcanizadas com enxofre / CBS.....	90
4.2.2.2.1	Influência do teor de vinila sobre a vulcanização e densidade de reticulação.....	90
4.2.2.3	Influência da concentração do enxofre sobre a densidade de reticulação.....	92
4.2.2.4	Influência do aumento da concentração de CBS e Enxofre	94
4.2.2.5	Comparativo entre a reticulação com DCP e com o sistema enxofre / CBS.....	96
4.3	Influência dos Vulcanizados frente ao Inchamento.....	97
5	CONCLUSÕES.....	100
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	102
	BIBLIOGRAFIA.....	103

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 -	Composição das Borrachas SBR utilizadas.....	49
Tabela 3.2 -	Condições de preparo das misturas elastoméricas.....	52
Tabela 3.3 -	Exemplo de Cálculo para a Determinação de V_r	59
Tabela 4.1 -	Quadro resumo para o cálculo do percentual de epoxidação.....	66
Tabela 4.2 -	Parâmetros reométricos para as borrachas SBR32, SBR53 e SBR73 e suas respectivas misturas 30/70. DCP = 0,25 phr, Temperatura de reticulação: 180° C.....	78
Tabela 4.3 -	Parâmetros reométricos para as misturas 30/70 das borrachas SBR32, SBR53 e SBR73. DCP = 0,25 phr, Temperatura de reticulação: 180° C.....	80
Tabela 4.4 -	Parâmetros reométricos para a borracha SBR32 e suas respectivas misturas 30/70. DCP = 0,25 phr e 0,50 phr. Temperatura de reticulação: 180° C, ESR = borracha epoxidada.....	81
Tabela 4.5 -	Valores das constantes $2C_1$, v/V e M_c para as amostras reticuladas com diferentes concentrações de DCP.....	84
Tabela 4.6 -	Formulação básica - amostras vulcanizadas sistema S/CBS	87
Tabela 4.7 -	Parâmetros reométricos para as borrachas SBR10, SBR32, SBR53 e SBR73 e suas respectivas misturas 30/70: CBS=2,50 phr, S=1,66 phr Temperatura de vulcanização: 180° C.....	88

Tabela 4.8a -	Valores dos parâmetros da curva reométrica para mistura ESBR/SBR 73 (22% epox.) concentração de S = variável, concentração de CBS = 2,5phr	89
Tabela 4.8b -	Valores dos parâmetros da curva reométrica para mistura ESBR/SBR 73 (22% epox.) Relação CBS/S = 1,50.....	89
Tabela 4.9 -	Valores de $2C_1$, v/V e M_c para as borrachas puras e respectivas misturas 30/70.	92
Tabela 4.10 -	Valores de $2C_1$, v/V , e M_c , para misturas ESBR/SBR73 (22% epox.) Concentração de Enxofre = Variável , Concentração de CBS = 2,50 phr.....	93
Tabela 4.11 -	Valores dos parâmetros da densidade de reticulação, $2C_1$, v/V e M_c , para misturas ESBR/SBR73 (22% epox.) com diferentes concentrações de enxofre e CBS, mas relação constante entre os mesmos, CBS/S= 1,50.....	95
Tabela 4.12 -	Grau de inchamento para as diversas borrachas SBR Vulcanizadas.....	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Exemplo de diversos tipos de éteres cíclicos.....	5
Figura 2.2	Esquema da reação de epoxidação com perácido gerado “in situ”	5
Figura 2.3	Esquema do mecanismo de reação de epoxidação de Bartlet.....	6
Figura 2.4	Esquema do mecanismo de reação de epoxidação proposto por Hanzlig e Shearer.....	7
Figura 2.5	Esquema do mecanismo de reação de epoxidação proposto por Kwart e Hoffman.....	8
Figura 2.6	Reação secundária com a formação de hidróxidos e formiatos.....	9
Figura 2.7	Esquema da reação secundária com produção de anéis de furano.....	9
Figura 2.8	Esquema da reação secundária de reticulação.....	10
Figura 2.9	Representação das diferentes microestruturas da fração butadiênica e estirênica.....	15
Figura 2.10	Esquema de uma vulcanização.....	17
Figura 2.11	Variação das propriedades físicas de elastômeros vulcanizados em função do grau de reticulação.....	19

Figura 2.12	Esquema de um reômetro de disco oscilante.....	20
Figura 2.13	Representação de uma curva reométrica típica com a variação do torque em função do tempo de vulcanização a uma dada temperatura.....	21
Figura 2.14	Esquema da decomposição do peróxido de dicumila.....	23
Figura 2.15	Representação esquemática da reação do radical peróxido com o polímero.....	24
Figura 2.16	Representação esquemática da reação de reticulação entre dois radicais poliméricos.....	24
Figura 2.17	Representação esquemática da reação de reticulação envolvendo radicais poliméricos e cadeias poliméricas.....	25
Figura 2.18	Estrutura química de cinco classes de aceleradores importantes comercialmente: 1)Guanidinas, 2)Ditiocarbamatos, 3)Tiurans, 4)Mercaptobenzotiazóis, 5)Benzotiazilsulfenamidas.....	27
Figura 2.19	Estrutura de um vulcanizado com enxofre (x, y,a,b = 1 a 9; X= fragmento do acelerador).....	28
Figura 2.20	Representação da reação de vulcanização com aceleradores.....	29/30
Figura 2.21	Gráfico da tensão reduzida em função do inverso da deformação.....	36
Figura 2.22	Representação esquemática de um aparelho de DSC.....	42
Figura 2.23	Curva genérica para a determinação de Tg.....	43

Figura 3.1	Curva torque x tempo para a amostra SBR73 (VSL –5525), temperatura 70 °C e condições da Tabela 3.2.....	53
Figura 3.2	Curva típica obtida no reômetro de torque para a determinação do tempo de vulcanização a uma temperatura de 180 °C. Amostra SBR73 (VSL 5525).....	54
Figura 3.3	Modelo de cunho de corte para a retirada dos corpos de prova.....	55
Figura 3.4	Gráfico Mooney-Rivlin, tensão reduzida x 1/alfa, L/L.....	56
Figura 3.5	Gráfico tensão x ϵ para a borracha SBR73 vulcanizada com 1,66 phr de enxofre e 2,50 phr de CBS.....	57
Figura 3.6	Gráfico tensão x ϵ para amostra SBR73 vulcanizada com 1,66 phr de enxofre e 2,50 phr de CBS – região linear.....	58
Figura 4.1	Grau de epoxidação x tempo para SBR com diferentes frações vinílicas. Temperatura de reação 50 °C e concentração de peróxido de hidrogênio de 18,5 %.....	61
Figura 4.2	Epoxidação por mol de butadieno x tempo para SBR com diferentes frações vinílicas. Temperatura de reação 50 °C e concentração de peróxido de hidrogênio de 18,5 %.....	63
Figura 4.3	Epoxidação por mol de estireno para SBR32 e SBR53. Temperatura de reação 50 °C e concentração de peróxido de hidrogênio de 18,5%.....	63
Figura 4.4	Espectros de RMN da borracha SBR32 não-epoxidada e epoxidada com 18 % e 34 % de epóxidos.....	65
Figura 4.5	Espectros de RMN de ^{13}C da borracha SBR73 não-epoxidada (a) SBR73 epoxidada com 47 % (b).....	69

Figura 4.6	Espectros de infravermelho para a borracha SBR32 (a) não-epoxidada, (b) 20 % epoxidada e (c) a diferença dos comprimentos de onda entre estas borrachas.....	71
Figura 4.7	Espectros de infravermelho para a borracha SBR32 (a) não-epoxidada, (b) 51 % epoxidada e (c) a diferença entre os comprimentos de onda destas borrachas.....	72
Figura 4.8	Grau de Epoxidação x tempo de reação para SBR10 e SBR73 em diferentes concentrações de H ₂ O ₂ na temperatura de 50°C.....	74
Figura 4.9	Variação da Tg em função do percentual de epoxidação para as diferentes borrachas.....	75
Figura 4.10	Curvas de tensão-deformação para as borrachas puras SBR32, SBR53 e SBR73, reticuladas com 0,25 phr de DCP. Reticulação a 180°C.....	82
Figura 4.11	Curvas de tensão-deformação para as misturas 30/70 ESBR/SBR32, ESBR/SBR 53 e ESBR/SBR73, reticuladas com 0,25 phr de DCP. Reticulação a 180°C. Condições do ensaio: 20°C e velocidade de 10mm/min.....	82
Figura 4.12	Curvas tensão x deformação, L/L ₀ , comparativo entre as borrachas não-epoxidadas e suas respectivas misturas 30/70. (SBR32, SBR53 e SBR73) Condições de ensaio: temperatura: 20°C, velocidade: 10mm/min.....	83
Figura 4.13	Curvas de tensão-deformação para as borrachas SBR's puras. Condições de vulcanização: concentração de enxofre = 1,66 phr CBS = 2,50 phr, temperatura: 180°C Condições de ensaio: Temperatura: 20°C, Velocidade: 10 mm/min.....	90

Figura 4.14	Curvas de tensão-deformação para as borrachas puras e respectivas misturas 30/70, ESBR/SBR32 (21% epox.) e ESBR/SBR73 (22% epox.). Condições de vulcanização: concentração de enxofre = 1,66 phr, concentração de CBS = 2,50phr, temperatura:180°C. Condições de ensaio: Temperatura:20°C, Velocidade: 10 mm/min.....	91
Figura 4.15	Curvas de tensão-deformação para a mistura 30/70, ESBR/SBR 73 (22% epox.) . Condições de vulcanização: concentração de enxofre = variável, concentração de CBS=2,50 phr, temperatura: 180°C. Condições de ensaio: temperatura: 20°C.....	93
Figura 4.16	Número de cadeias elasticamente efetivas por cm ³ , para as misturas ESBR/SBR73, (22% epox.) com concentração de CBS = 2,50 phr e concentração de enxofre variável.....	94
Figura 4.17	Curvas de tensão-deformação para a mistura 30/70, ESBR/SBR73 (22% epox.) . Condições de vulcanização: concentração de enxofre e CBS variável, CBS/S = 1,50 temperatura:180°C. Condições de ensaio: Temperatura: 20°C, Velocidade: 10 mm/min.....	94
Figura 4.18	Número de cadeias elasticamente efetivas por cm ³ , para as misturas ESBR/SBR73, (22% epox.) com concentração de CBS e enxofre variável e relação constante , CBS/S=1,50.....	96

RESUMO

A borracha de estireno-butadieno, SBR, é uma das borrachas mais utilizadas em aplicações industriais. Diferentes tipos de borrachas SBR podem ser obtidas pela variação das proporções entre os monômeros de butadieno e estireno ou pela variação da microestrutura das unidades de butadieno.

A borracha SBR, por ser um polímero apolar, apresenta desvantagens como baixa resistência a óleos e ao envelhecimento. Para melhorar-se algumas destas propriedades, a estrutura química da cadeia principal pode ser modificada pela introdução de diferentes grupos funcionais, tais como grupos epóxidos.

Neste trabalho, estudou-se a epoxidação de SBR comerciais com diferentes conteúdos vinílicos. A reação foi realizada usando-se ácido perfórmico gerado "in situ" a partir da reação de peróxido de hidrogênio com ácido fórmico. Para as mesmas condições de reação, concentração de ácido e peróxido, diferentes graus de epoxidação foram obtidos em diferentes tempos de reação. O grau de epoxidação depende do percentual de unidades vinílicas das unidades de butadieno. O grau de epoxidação foi determinado por RMN de ^1H . A ocorrência de reações secundárias foi monitorada por espectroscopia de infravermelho. Medidas de DSC registraram uma relação linear entre o percentual de epoxidação e a temperatura de transição vítrea, T_g .

Misturas de borrachas epoxidadas e SBR não modificados foram obtidas em um misturador interno, numa proporção de 30/70, com 30 % em peso de borrachas epoxidadas. As misturas foram reticuladas com diferentes quantidades de peróxido de dicumila ou enxofre / N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida, S/CBS. As amostras foram curadas a 180 °C. As curvas reométricas mostram que o grau de epoxidação e o conteúdo vinílico das borrachas influencia a velocidade de cura.

A densidade de reticulação foi determinada por medidas de tensão-deformação e por experimentos de inchamento. As misturas apresentaram melhores propriedades finais, como tensão e alongação de ruptura, do que as correspondentes borrachas puras.

ABSTRACT

The styrene-butadiene rubber, SBR, is one of the most used polymers for industrial applications. SBR rubbers with different properties can be obtained by varying the ratio of butadiene to styrene monomer as well as by the different microstructure of the butadiene units.

SBR rubber is a non-polar polymer, so it has disadvantages like low oil and low aging resistance. In order to overcome some of these drawbacks, modification of the chemical structure has been attempted by introducing different functional groups along the polymer backbone.

In this study the epoxidation of commercial SBR with different vinyl contents were investigated. The reaction was performed using "in situ" generated formic peracid by the reaction of hydrogen peroxide and formic acid. For a given reaction condition, fixed concentration of acid and peroxide, different degrees of epoxidation were obtained at different reaction times. The degree of epoxidation was determined by $^1\text{H-NMR}$. The degree of epoxidation also depends on the vinyl content of the butadiene units. The occurrence of side reaction was controlled by infrared spectroscopy. DSC measurements show that there is a linear relationship between the degree of epoxidation and the glass transition temperature, T_g .

Mixtures of epoxidized and pure SBR rubbers, with 30 weight % of epoxidized rubber, were obtained in an internal mixer. Dicumyl peroxide or sulfur/*N*-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide (S/CBS) were used as crosslinking agent. The samples were cured at 180 °C. The curing curves show that the degree of epoxidation and the vinyl content of the rubber influences the curing rate.

The crosslinking densities were determined by the stress-strain measurements and by swelling experiments. It was observed that the ultimate properties of the mixtures, like stress and strain at break, are better than for the pure rubbers.

1. INTRODUÇÃO

1.1 – Considerações Iniciais

Com o surgimento da borracha natural epoxidada, no mercado em 1955, chamada comercialmente de Epoxyrene e com boas propriedades no que se refere à baixa permeabilidade a gases, boa resistência a óleos e à tração, baixa resistência ao rolamento quando utilizado como componente na formulação de pneus, cresceu o interesse pela epoxidação de elastômeros diênicos similares.¹

É conhecido que as borrachas SBR, copolímeros aleatórios de estireno-butadieno, apresentam desvantagens como baixa resistência a óleos, alta permeabilidade ao ar, baixa resistência ao envelhecimento. No entanto, são um dos principais componentes na formulação de pneus e de muitos outros compostos elastoméricos. Métodos capazes de modificar quimicamente SBR e desta forma provocar uma melhora em suas propriedades, tem sido estudados.¹ Por outro lado, surgiram no mercado vários SBR os quais diferenciam-se, principalmente, pela microestrutura da fração butadiênica, ou seja, pelo seu teor em unidades vinílica, também chamadas de unidades 1,2 por ser resultado da adição no monômero à cadeia na posição 1,2. Um aumento no teor de vinila confere a estas borrachas uma menor resistência ao rolamento sem ocasionar problemas de aderência em piso molhado.

Entre as muitas possibilidades de modificação química de polidiênos, a epoxidação é um método simples e eficiente para introduzir-se um grupo reativo novo na cadeia polimérica, gerando novas e úteis propriedades como maior resistência a óleos, redução da permeabilidade a gases, melhora na resistência à derrapagem em piso molhado e largo uso em uma variedade de aplicações, especialmente em misturas poliméricas.¹⁻⁴

A epoxidação de compostos olefínicos usando perácidos orgânicos foi extensivamente estudado desde que Prileschjev no início do século XX preparou epóxidos pela reação de compostos etilênicos com ácido perbenzóico.¹¹

Daniel Swern⁵ e Pausacker⁶ publicaram trabalhos distintos referente à interpretação eletrônica da reação de olefinas com perácidos orgânicos e um estudo cinético sobre a oxidação de olefinas com ácido perbenzóico, respectivamente. Estes estudos relacionam a velocidade de reação com regras empíricas que abordam características das moléculas que afetam a velocidade da reação tais como impedimentos estéricos e presença de grupos doadores-receptores de elétrons.

A epoxidação de elastômeros diênicos pode ser obtida pela ação de peróxidos na presença de catalisadores⁷ ou de perácidos, estes subdivididos, de maneira genérica, em de uso direto⁸⁻¹⁰ e os gerados “in situ”.^{2,11-18}

Sanjoy Roy¹⁹ e equipe, trabalhando com borracha natural, estudaram a reação de epoxidação em diferentes temperaturas utilizando ácido perfórmico gerado “in situ”. A concentração ótima do ácido e seu efeito na velocidade de reação de epoxidação e no grau de epoxidação atingido em tais condições também foram avaliadas.

Ao estudarem a epoxidação de dienos, diversos autores observaram que a velocidade de reação depende da isomeria dos mesmos. Os isômeros *cis*-1,4 e *trans*-1,4 epoxidam-se mais rapidamente do que os de microestrutura vinílica. Entre os isômeros *cis-trans* não há concordância sobre qual é o mais reativo.^{10,13,20}

Estudos recentes desenvolvidos por Gnecco² e colaboradores utilizando o ácido perfórmico gerado “in situ” para a epoxidação de borracha natural de baixo peso molecular (84.000 g / mol) em diferentes temperaturas e razões de peróxido de hidrogênio por mol de ligações duplas isoprênicas e de ácido fórmico obtiveram bons rendimentos em produtos epoxidados.

Ao se epoxidar SBR com alta fração de unidades vinílicas, métodos brandos de epoxidação devem ser utilizados, visto ser conhecido da literatura que as unidades vinílicas, na presença de peróxidos²¹, são susceptíveis a reações

secundárias que conduzem facilmente à reticulação (gelificação do polímero). Isto foi observado em testes preliminares no laboratório, com a utilização do ácido metacloroperbenzóico.

Apesar de muitos estudos terem sido realizados sobre a epoxidação da borracha natural e polibutadienos, um estudo sistemático envolvendo borrachas SBR de diferentes composições estireno/butadieno e de diferentes microestruturas, no que se refere à fração butadiênica, não tem sido efetuado mesmo sendo o SBR o mais importante tipo de borracha sintética do ponto de vista de consumo. Mais da metade da produção mundial de borracha sintética é deste tipo e é usada principalmente em pneus. Outros usos comuns para o SBR são solas de sapato e goma de mascar. Na borracha SBR é possível, ajustando-se os níveis de estireno e vinila, modificar a respectiva Tg e em consequência o grau de aderência do material quando utilizado na fabricação de pneus. Neste caso, quando a Tg é muito baixa, as bandas de rodagem dos pneus apresentam pequena aderência e, quando a Tg é muito alta, as mesmas tornam-se muito rígidas, principalmente, quando utilizadas em clima frio.²²

A definição das condições de epoxidação como agente de epoxidação, temperatura, concentração do agente de epoxidação, solvente, para se obter um determinado grau de epoxidação, é um tema de estudo que merece atenção tanto pelo aspecto acadêmico como por sua importância tecnológica. Igualmente, o comportamento destes polímeros modificados frente a vulcanização com enxofre e nas propriedades finais quando presentes como componentes de uma mistura elastomérica não é conhecida e, portanto, precisa ser estudado.

É objetivo deste trabalho contribuir em alguns aspectos no que se refere a epoxidação de borrachas SBR comercialmente disponíveis no mercado. Utilizar-se-á como agente de epoxidação o ácido perfórmico gerado "in situ", pelo seu baixo custo, portanto, com potencial de aplicação tecnológica, pois não necessita-se da presença conjunta de outro ácido ou catalisador adicional, e por ter sido aplicado com êxito à borracha natural² sem gerar reações secundárias indesejáveis.

Para o estudo preliminar do comportamento de misturas elastoméricas vulcanizadas, eleger-se-á o sistema de cura enxofre (S) / N-ciclohexil-2-Benzotiazol-Sulfenamida (CBS). É conhecido que o acelerador CBS não gera nitrosaminas como produto secundário, reconhecidamente, carcinogênicas.^{23,24}

1.2 – Objetivos

O presente trabalho tem como objetivos :

- Estudar a influência da microestrutura da fração butadiênica sobre a reação de epoxidação de borrachas SBR.
- Definir o tempo para nas, mesmas condições (sistema de epoxidação, temperatura, concentração relativa dos componentes), alcançar-se um determinado grau de epoxidação.
- Obter e caracterizar as borrachas epoxidadas.
- Estudar as propriedades de misturas elastoméricas vulcanizadas contendo 30% em massa de SBR epoxidado e 70 % de SBR não-epoxidado.

exotérmica.² Trabalhos anteriores demonstraram que a epoxidação de ligações insaturadas em polidienos não causa a cisão da cadeia principal.²

O mecanismo de reação de epoxidação, apesar de extensamente estudado, não está ainda totalmente estabelecido.²⁸ Vários mecanismos baseados em dados experimentais tem sido propostos. Em trabalhos de Plesnicar²⁹, Schwartz³⁰ e Bach³¹ sobre mecanismo de reação de epoxidação é apresentado o mecanismo proposto por Bartlett, que foi o primeiro a propor ataque nucleofílico da olefina sobre o perácido eletrofílico, como referência e termo de comparação com novos possíveis mecanismos. A formação do oxirano envolve a transferência simétrica do átomo de oxigênio, ligado ao hidrogênio, para a olefina. Neste processo polar cíclico, o próton é transferido intramolecular e concertadamente para o oxigênio carbonílico. Devido a estrutura de transição planar, é frequentemente referido como mecanismo “butterfly”. Figura 2.3

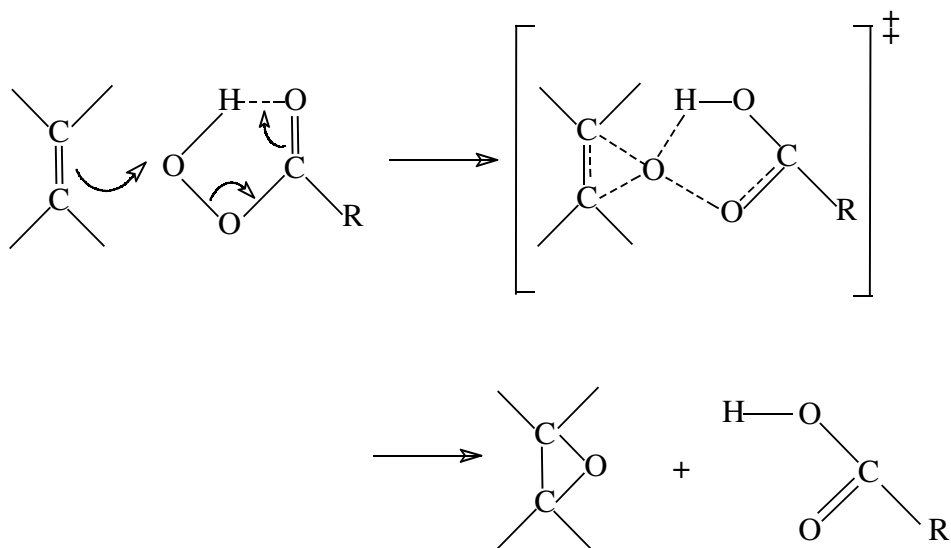


Figura 2.3 – Esquema do mecanismo de reação de epoxidação proposto por Bartlett

O mecanismo de Bartlett é razoável em vista de observações experimentais:^{27,32}

- a) a reação é de segunda ordem, pois, se a ionização fosse a etapa determinante da velocidade, seria de primeira ordem em relação ao perácido,

- b) a reação ocorre prontamente, mesmo em solventes não-polares, nos quais a formação de íons é inibida,
- c) a adição de oxigênio é estereoespecífica, ou seja, *trans*-oleofinas produzem *trans*-epóxidos e *cis*-oleofinas, *cis*-epóxidos,
- d) a reação é insensível a efeitos estéricos, pois medidas do efeito sobre a velocidade da reação quando da mudança da estrutura do substrato, mostram que não há caracter de carbocátion no estado de transição.^{.32,33}

A restrição ao mecanismo proposto é que este considera somente a molécula do perácido não-solvatada

Hanzlig e Shearer^{34,35} propuseram um mecanismo que apresenta uma clara distinção entre os carbonos α e β (neste caso, α e β designam os carbonos que estão ligados entre si por uma ligação dupla e que podem ser diferentes em função de seus substituintes) da olefina originando um estado de transição assimétrico.(Figura 2.4).

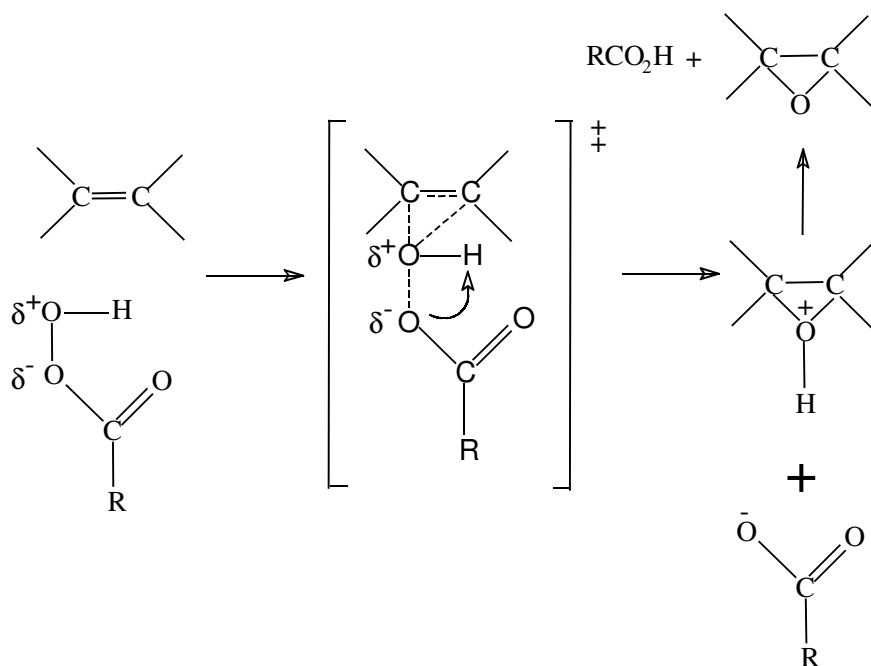


Figura 2.4 – Esquema do mecanismo de reação de epoxidação proposto por Hanzlig e Shearer^{34,35}

Kwart e Hoffman apresentaram um mecanismo envolvendo uma adição dipolar 1,3 de um óxido de hidroxicarbonila (derivado de uma ligação intramolecular no perácido) à olefina.^{35,36} (Figura 2.5).

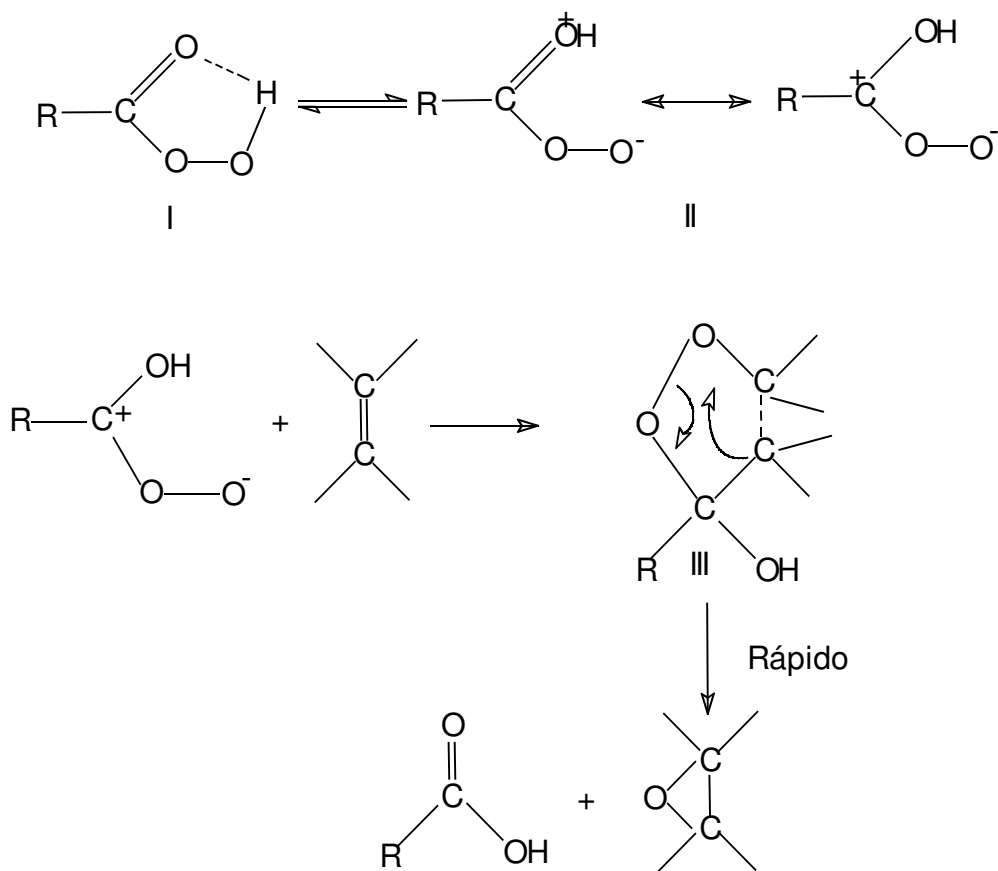


Figura 2.5 – Representação esquemática do mecanismo de reação de epoxidação proposto por Kwart e Hoffman^{35,36}

2.3 – Reações Secundárias

Com o avanço da reação de epoxidação podem ocorrer reações secundárias como a formação de hidróxidos, ésteres, furanos², e outras espécies químicas além de reações de reticulação. Neste caso, o anel epóxido sofre um ataque do ácido em uma reação catalisada por ácido com a formação de hidróxidos e formiatos¹², conforme figura 2.6.

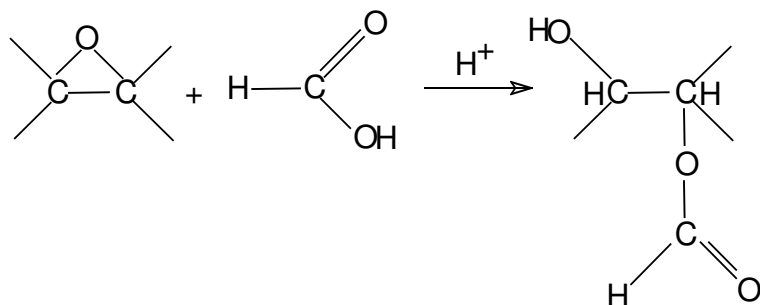


Figura 2.6 – Esquema da reação secundária de formação de hidróxidos e formiatos.¹²

Com o avanço do grau de epoxidação, uma seqüência de grupos epóxidos pode ser gerada e a reação de furanização é favorecida, como apresentado na figura 2.7.¹¹

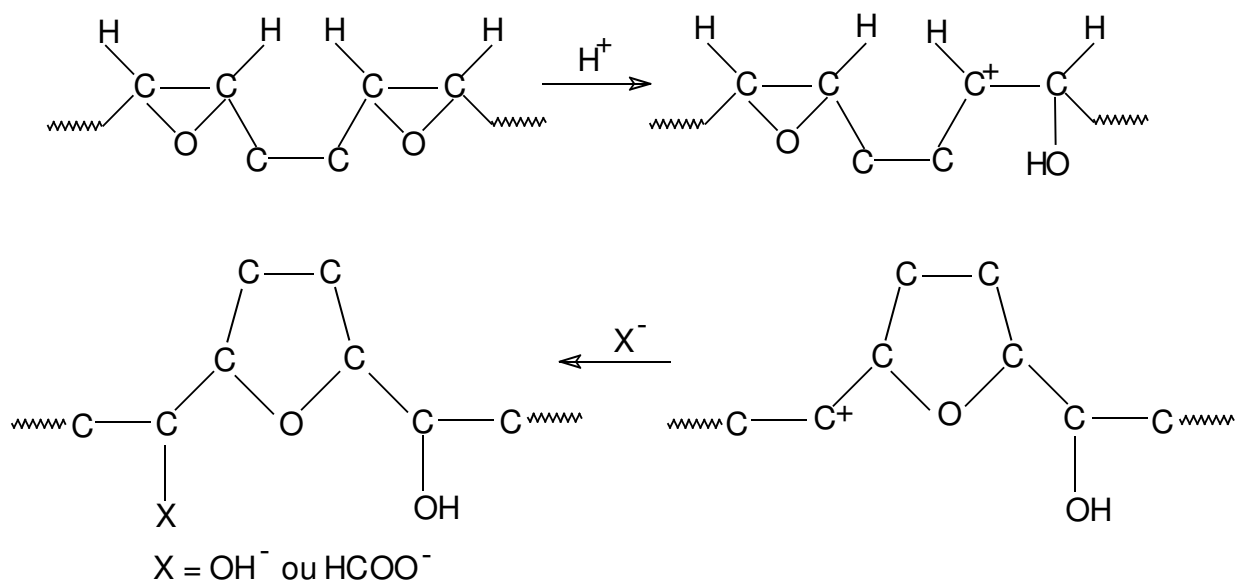


Figura 2.7 - Esquema da reação secundária com produção de anéis furano.

Igualmente, a reação de reticulação pode ocorrer, tornando o polímero insolúvel e pode ser descrita como apresentado na figura 2.8.¹¹

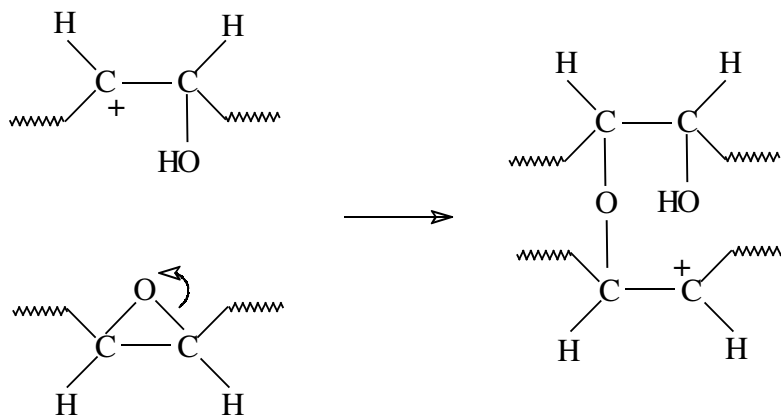


Figura 2.8 – Esquema da reação secundária de reticulação.

2.4 - Fatores que Influenciam a Reação de Epoxidação

Entre os diversos fatores que podem afetar a reação de epoxidação pode-se citar:

2.4.1 - Agente de Epoxidação:

Como mencionado na introdução, existem diferentes agentes de epoxidação classificados genericamente da seguinte maneira:¹

a) Peróxidos e Hidroperóxidos:

Como exemplo pode ser citado o peróxido de benzoíla utilizado para epoxidar poliisopreno, IR.¹

b) Perácidos (uso direto):

Dentre os vários perácidos de uso direto utilizados em epoxidação, o ácido metacloroperbenzóico tem demonstrado ser o mais eficiente. A reação ocorre diretamente entre o perácido e as ligas duplas do polímero diênico. O tempo de reação é, usualmente, curto.^{1,37}

c) Perácidos gerados “in situ”:

Este processo consiste na adição do peróxido de hidrogênio e do correspondente ácido carboxílico no meio reacional com o substrato a ser epoxidado.

Viet Bac³⁸ obteve, trabalhando com ácido perfórmico e borracha natural, produtos de elevada pureza, ou seja, ausência de reações de abertura do anel de oxirano na borracha epoxidada, em função de utilizar baixas concentrações de ácido fórmico e grande excesso de peróxido de hidrogênio (5 a 13 mol de peróxido por mol de ácido).

Quando da utilização de ácido peracético, é necessária a presença de um ácido forte para catalisar a reação do ácido acético com o peróxido de hidrogênio, etapa necessária para a formação do perácido.^{12,18}

c) Peróxido de Hidrogênio em presença de um catalisador orgânico ou organometálico:

Este processo têm sido utilizado para evitarem-se reações laterais.¹ Importante sob o aspecto de segurança e ambiental pois utiliza menores quantidades de H₂O₂ e um descarte minimizado de perácidos.

2.4.2. - Concentração dos Reagentes:

Um excesso de H₂O₂ em relação as ligações duplas butadiênicas permite obter maiores percentuais de epoxidação nos primeiros tempos de reação. Além disso, foi observado que maiores razões H₂O₂/HCOOH produzem maiores níveis de epoxidação no produto final com menor ocorrência de reações laterais.² Em trabalho de Viet Bac³⁸, envolvendo epoxidação de borracha natural, usando baixa concentração de ácido fórmico e grande excesso de peróxido de hidrogênio, todos os experimentos ocorreram sem reações laterais de abertura de anel produzindo borracha natural epoxidada pura, ENR .

Um excesso de ácido favorece a reação de epoxidação mas incrementa a velocidade das reações secundárias.^{15,19}

Segundo informação da literatura¹⁸, as reações secundárias podem ser controladas por judiciosa escolha da concentração de ácido.

2.4.3 - Temperatura:

A velocidade da reação de epoxidação depende fortemente da temperatura.² De maneira geral, a velocidade de reação dobra quando a temperatura aumenta em 10 °C.¹⁵

Em uma publicação de Xigao Gian e Allan Hay⁷ envolvendo a epoxidação catalítica de SBS, observou-se que para um mesmo tempo de reação a conversão das duplas ligações em anel epóxido é tanto maior quanto maior for a temperatura, não observando-se reações secundárias com grau de epoxidação de até 70 %. A temperatura nos ensaios variou de 50 °C a 80 °C.

Trabalhando com borracha natural, NR, e polibutadieno, BR, Aggour³⁹ afirma que o conteúdo de oxirano tanto em borracha natural epoxidada, ENR, como polibutadieno epoxidado, EBR, aumenta com a elevação da temperatura de reação. Tanto para NR como BR o aumento no conteúdo de epóxido é muito pequeno para temperaturas superiores a 70 °C.

Gupta¹⁹ e colaboradores relataram que a extensão da epoxidação em borracha natural diminui com o incremento na temperatura de reação, enquanto as reações secundárias aumentam. Foi constatado que a expansão do anel epóxido para um anel de cinco membros de tetrahydrofurano aumenta, marcadamente, para temperaturas superiores a 32 °C.

A literatura registra que ocorre um aumento nos produtos de reações secundárias com a elevação da temperatura de epoxidação.^{8,19,40} Estes produtos podem originar-se de radicais hidroxílicos e de oxigênio livre os quais produzem radicais peróxidos na cadeia. Também podem originar-se de reações de abertura do anel de oxirano, formando ciclos, dióis, ésteres e grupos furano.^{2,11,12, 18, 41}

A reação de epoxidação da borracha natural à 65 °C gera um produto de alto conteúdo em gel, típico de polímeros reticulados.²

2.4.4 – Tempo de Reação:

A concentração de anéis epóxidos aumenta com o tempo de reação. Contudo, depois de um determinado tempo, o percentual de epoxidação pode decrescer principalmente devido às reações secundárias como a formação de furanos, hidroxilas e ésteres.^{2,7,11,12,19,20,40} A taxa de reação decresce pelo efeito indutivo dos grupos epóxidos sobre as duplas ligações adjacentes¹⁵ e pelo decréscimo na concentração das próprias duplas ligações e peróxido de hidrogênio.⁷ Trabalhos de Thomas¹⁵ e colaboradores com borracha natural (epoxidada com ácido acético e peróxido de hidrogênio) registram um tempo ótimo de reação, dependente das condições de reação (temperatura, relação das concentrações entre o peróxido e o ácido), a partir do qual ocorre as reações secundárias. Neste caso, o tempo ótimo foi de 7 h, 4,5 h e 3 h quando a razão entre peróxido de hidrogênio e ácido acético foi de 1,2, 2,4 e 3,7, respectivamente.

2.4.5 - Solvente:

A presença de novos grupos polares, epóxidos, na cadeia polimérica altera a solubilidade do produto em relação ao polímero de partida.³

O solvente poderá tornar-se inadequado para manter o polímero em solução a medida que o grau de epoxidação aumenta. Para altos graus de epoxidação é fundamental a escolha adequada do solvente.³⁸

2.4.6 - Viscosidade do Meio Reacional:

Em trabalho de Zuchowska²⁰, envolvendo o polibutadieno, PB, foi observado que a viscosidade do meio reacional aumenta com o incremento de

anéis epóxidos podendo originar-se da repulsão eletrostática entre grupos polares e do aumento entre as interações polímero-solvente. Ambas possibilidades tendem a expandir os novelos de macromoléculas individuais.

Depois de uma certa concentração limite de grupos epóxidos ter sido atingida, o subsequente decréscimo da viscosidade da solução pode ser causada pela deterioração das propriedades termodinâmicas do solvente.²⁰

Ging-Ho Hsiue⁹ e equipe estudaram a viscosidade da solução de PB e copolímero poli(estireno-b-butadieno-b-estireno), SBS, epoxidado com ácido monoperóxftálico. Igualmente, creditaram o aumento da viscosidade reduzida do meio reacional à expansão dos novelos de polibutadieno com a incorporação de oxigênio. Esta mudança conformacional foi mais intensa no PB que no SBS, pois os segmentos de poliestireno não foram afetados durante a reação.

Segundo Xigao Jian⁷, que trabalhou com epoxidação catalítica de SBS, existe uma concentração ótima de polímero na qual a conversão de duplas ligações atinge seu máximo que neste caso foi de 70 g / l. Isto pode ser atribuído ao fato de que a viscosidade do meio reacional torna-se maior quando a concentração do polímero aumenta.

2.4.7 – Microestrutura do Polímero:

A polimerização de monômeros diênicos pode produzir estruturas contendo combinações de isomerismo geométrico e estereoquímico. Butadieno pode gerar unidades resultantes da adição 1,4 ou 1,2. A estrutura oriunda da adição 1,4 pode ser *cis* ou *trans* e a estrutura do tipo adição 1,2 pode ocorrer em seqüência isotática ou sindiotática. Em copolímeros aleatórios seqüências isotáticas e sindiotáticas não tem significado.^{42,43} As diferentes microestruturas estão representadas na figura 2.9.

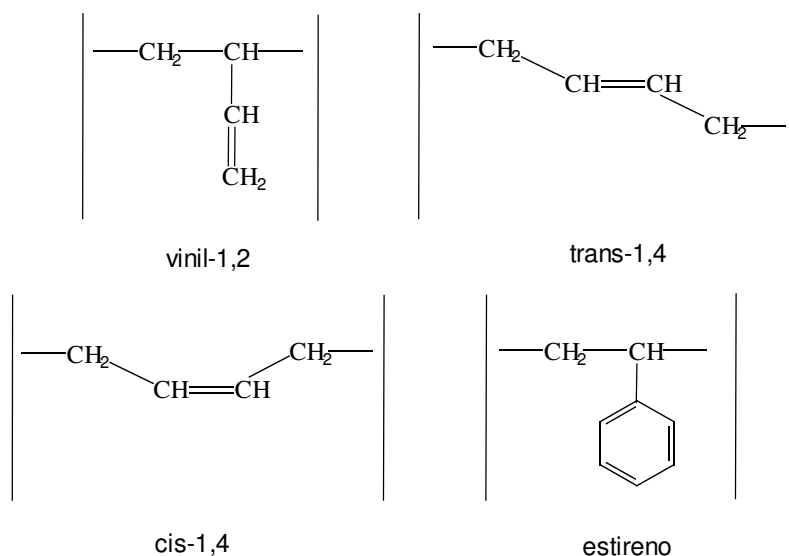


Figura 2.9 - Representação das diferentes microestruturas da fração butadiênica e estirênica.

Diferentes pesquisadores^{7,9,14,10,13,20,40} trabalhando com diferentes polímeros, perácidos, solventes e técnicas observaram ser mais reativas frente à epoxidação as estruturas butadiênicas-1,4 do que as 1,2. O maior número de substituintes alquílicos deve favorecer a maior velocidade de reação das estruturas 1,4.

Zuchowska trabalhando com diferentes polibutadienos que apresentavam a seguinte composição na microestrutura: 1º grupo – 1,10 mol / 100 g de configuração-1,2 e 0,41 mol / 100 g de configuração-1,4. 2º grupo – 0,20 mol / 100 g de configuração-1,2 e 1,37 mol / 100 g de configuração-1,4. Para os polibutadienos do 1º grupo, a reatividade das unidades *trans* foi maior que a *cis*. Para os polibutadienos do 2º grupo ocorreu o inverso.

2.4.8 - Natureza do Polímero:

Polímeros com substituintes elétron-doadores aumentam a densidade eletrônica da dupla liga favorecendo a reação com o perácido (agente eletrofílico).¹⁰

Aggour³⁹ e equipe observaram que o conteúdo em oxirano de ENR é sempre maior que aquele para o EBR e também o tempo de reação é mais curto para o mesmo percentual em epóxido. Estas diferenças podem ser atribuídas ao grupo metila, que é elétron-doador, no poliisopreno (IR), o qual está diretamente ligado à dupla ligação. Tais grupos incrementam a reatividade da dupla ligação frente a epoxidação.

2.5 - Vulcanização

2.5.1 -Definição de Vulcanização:

O termo vulcanização é geralmente aplicado a materiais elastoméricos. Estes materiais forçosamente retraem-se aproximadamente ao seu formato original após a aplicação de uma grande deformação. Vulcanização pode ser definida como um processo pelo qual aumentam as forças de retração e reduz-se a quantidade de deformação permanente, após a remoção da força de deformação. Este processo é também chamado de reticulação. Assim, vulcanização incrementa a elasticidade enquanto diminui a plasticidade do material. É, geralmente, acompanhada pela formação de uma rede de estrutura tridimensional.⁴⁴ A figura 2.10 representa a vulcanização de um polímero, podendo ser observado em detalhe a interligação entre duas cadeias poliméricas através do agente de reticulação e a formação da estrutura reticulada tridimensional.

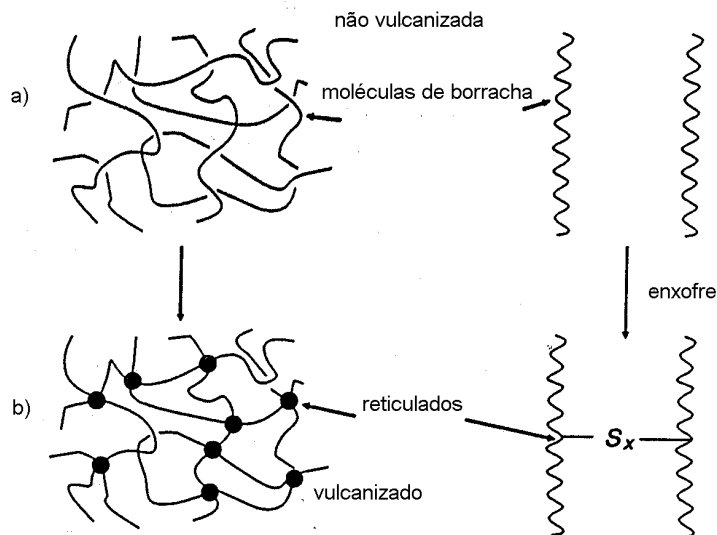


Figura 2.10 - Esquema de uma vulcanização

- a) longas cadeias elastoméricas flexíveis
- b) formação de uma estrutura reticulada tridimensional

Concordante com a teoria da elasticidade da borracha, as forças de resistência à deformação são proporcionais ao número de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume de elastômero. Uma cadeia elasticamente efetiva é um segmento de uma molécula primária do polímero que une dois pontos de junção de rede consecutivas.⁴⁴ Um aumento no número de junções ou reticulações confere um incremento no número de cadeias elasticamente efetivas. Um polímero linear de alta massa molecular não-vulcanizado (acima de sua transição vítrea) apresenta cadeias enoveladas resultando nos entrelaçamentos (“entanglements”) responsáveis por uma pequena elasticidade a pequenas deformações.

Podemos acrescentar que vulcanização é um processo pelo qual longas cadeias elastoméricas, flexíveis, são interligadas quimicamente de tal forma a constituírem uma estrutura tridimensional. A interligação entre as cadeias pode ser feita por intermédio de átomos de enxofre, átomos de carbono (peróxidos) e íons metálicos polivalentes^{23,45}

2.5.2 - Efeitos da Vulcanização sobre os Materiais Elastoméricos Vulcanizado

Em nível molecular, a vulcanização causa profundas mudanças estruturais no sistema. Para se obter uma rede tridimensional e boas propriedades finais para o vulcanizado, um número relativamente pequeno de interligações por molécula primária são necessárias. Uma borracha comercial apresenta uma massa molecular da ordem de 250.000 g/mol. Cerca de 25 a 50 interligações por molécula são necessárias para gerar-se uma rede com uma distância média efetiva entre as junções de 10.000 a 5.000 g/mol. Neste caso, tem-se uma densidade de junções químicas da ordem de 5 a 10 x 10⁻⁵ mol/cm³. Como resultado desta rede formada, a borracha torna-se essencialmente insolúvel em qualquer solvente e não pode ser processada por qualquer meio que requeira fluxo, como exemplo, um misturador, uma extrusora, um moinho, ou durante moldagem. Por isso é essencial que a vulcanização ocorra somente após o artefato de borracha estar em sua forma final.⁴⁴ A figura 2.11 apresenta a variação de algumas propriedades observadas em materias de borracha vulcanizada em função da densidade de reticulação, ou seja, número de pontos de junção por cm³. A densidade de reticulação pode ser expressa também pelo número de cadeias elasticamente efetivas por cm³.

Observa-se que a tensão necessária para uma determinada deformação e a dureza aumentam continuamente com a densidade de reticulação, enquanto a histerese diminui continuamente.

A tensão de ruptura, a resistência ao rasgo, fadiga e tenacidade crescem atingindo um máximo, e depois diminuem. Vimos portanto que para atingirmos determinadas propriedades, exige-se um controle da densidade de reticulação.

Deve ser notado que as propriedades apresentadas na figura 2.11 não são somente funções da densidade de reticulação. Eles são também afetados pelo tipo de reticulação, o tipo de polímero e o tipo e quantidade de carga presente no sistema.

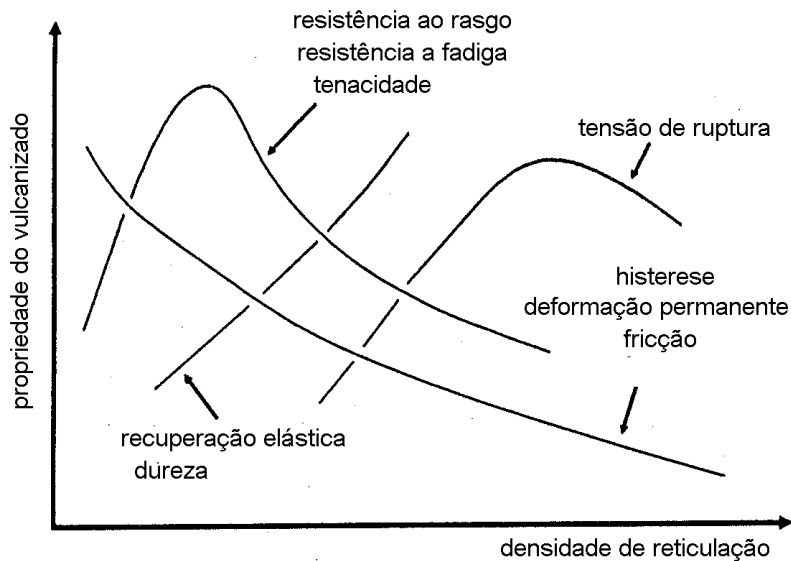


Figura 2.11 – Variação das propriedades físicas dos elastômeros vulcanizados em função do grau de reticulação.

2.5.3 - Características do Processo de Vulcanização

Importantes características estão relacionadas ao processo de vulcanização, como o tempo necessário para iniciar o fenômeno da reticulação, industrialmente chamado de “scorch”, a taxa de formação dos retículos após o seu início, e a extensão da reticulação ao término do processo. Deve haver tempo suficiente ou “scorch” (resistência a vulcanização prematura) para permitir mistura, conformação e fluxo no molde antes da vulcanização. Então a formação de reticulados deveria ser rápida e a extensão da reticulação deve ser controlada.⁴⁴

O método mais utilizado para se controlar as características de processamento e vulcanização de uma dada formulação de borracha é pela cura em reômetro de disco oscilante, figura 2.12.

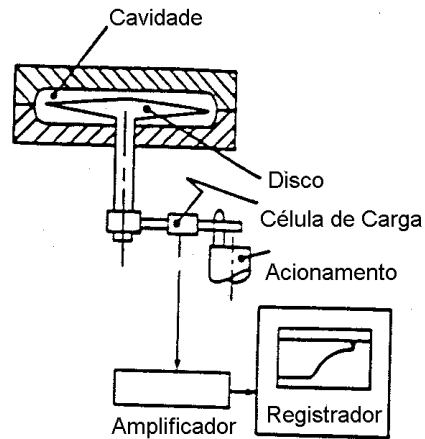


Figura 2.12 - Esquema de um reômetro de disco oscilante.

O reômetro é um equipamento constituído de dois pratos, onde o inferior é fixo e o superior se movimenta verticalmente, a amostra é fechada entre os pratos, mantidos a uma determinada temperatura constante e munido de um sistema registrador de torque em função do tempo. Um disco bicônico executa um movimento de oscilação senoidal, com uma determinada frequência. A amplitude de oscilação do disco também é pré-fixada.

A viscosidade é continuamente medida pelo torque requerido para manter o rotor oscilando a uma velocidade constante. O registro gráfico do torque em função do tempo para uma dada temperatura gera a chamada curva reométrica, figura 2.13.

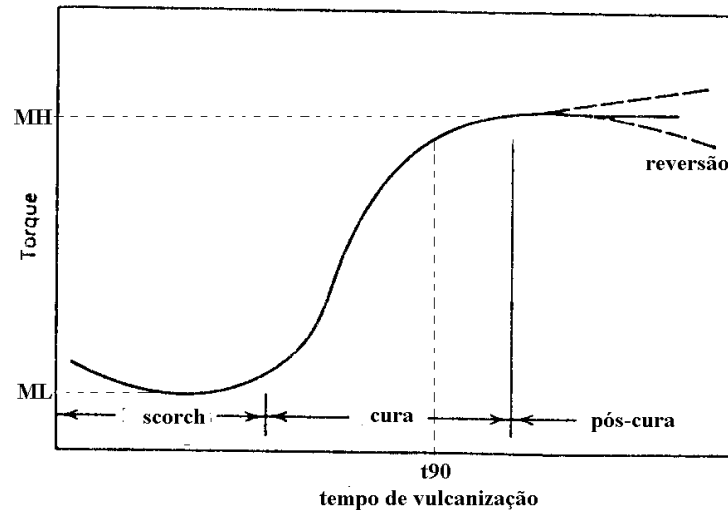


Figura 2.13 – Representação de uma curva reométrica típica com a variação do torque em função do tempo de vulcanização a uma dada temperatura.

A resistência ao “scorch” é usualmente mensurável pelo tempo requerido em uma dada temperatura para o início da formação dos retículos como indicado por um abrupto incremento na viscosidade. A temperatura é selecionada por ser característica de diversos processos (extrusão, calandragem,).

Vulcanização é medida pelo incremento no torque necessário para manter uma dada amplitude (graus de um arco) de oscilação em uma dada temperatura. O torque é proporcional ao módulo elástico para pequenas deformações. Uma vez que o torque é medido em elevadas temperaturas de vulcanização, a porção deste devido aos efeitos viscosos é mínima. Assim, assume-se que o incremento no torque durante a vulcanização é proporcional ao número de reticulações formada por unidade de volume de borracha. ⁴⁴

A curva de torque dá uma descrição bastante completa da cinética de formação dos reticulados e os seguintes parâmetros podem ser definidos:

Tempo de pré-vulcanização, “scorch”, definido também com o tempo necessário para se aumentar o torque mínimo de 2 lb.in, no caso de usar-se o arco 3 graus, ou 1 lb.in no caso de trabalhar-se com o arco 1 grau.

Torque mínimo (ML) - é uma medida da viscosidade do composto antes da vulcanização.

Torque máximo (MH) - fornece o módulo máximo atingido após a vulcanização.

Tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) - é o tempo necessário para se atingir 90% do torque máximo e é definido por:

$$t_{90}=(MH-ML).0,9+ML$$

Tempo de reversão- é o termo aplicado para designar o tempo a partir do qual o torque começa a cair. A partir deste tempo inicia-se a cisão de cadeias, tecnologicamente conhecido como envelhecimento térmico não oxidativo. Este pode ocorrer devido a um tempo demasiado de vulcanização ou aquecimento.²³

Os testes nas amostras são realizados nas mesmas condições daquelas encontradas no processo produtivo da fábrica.

2.5.4 – Reticulação com Peróxido de Dicumila - DCP

O uso de peróxidos orgânicos como agentes de reticulação para elastômeros foi primeiro proposto por Ostromislensky em 1915. Neste trabalho, peróxido de benzoíla foi usado na cura de borracha natural.⁴⁶

Para um fácil e conveniente uso como agente de cura de borrachas, os peróxidos devem satisfazer algumas condições:⁴⁶⁻⁴⁸

- a) Deve ser seguro ao manuseio, não-irritante, não-tóxico nas temperaturas de processo.
- b) Seu produto de decomposição deve ser inofensivo.
- c) Deve reagir para dar reticulações como a única modificação do polímero.
- d) Suas características de decomposição devem ser tais que dêem uma rápida cura a cerca de 150 °C sem nenhuma tendência ao “scorch”.
- e) Deve ser suficientemente não-volátil para prevenir perdas durante mistura.
- f) Deve ser solúvel na borracha e, preferivelmente, sólido.
- g) Nem o peróxido nem seus produtos devem acelerar o envelhecimento da borracha.
- h) Deve ser efetivo na presença de cargas de reforço.

Muitos tipos de elastômeros podem ser vulcanizados pela ação de peróxidos orgânicos entre eles o peróxido de dicumila, DCP, utilizado neste trabalho. Estes produtos são de importância principalmente por causa de sua habilidade de reticular elastômeros que não contenham nenhum sítio capaz de ser atacado por outro agente de reticulação.⁴⁶

Elastômeros derivados do butadieno também podem ser reticulados por peróxidos. Contudo, muitas das propriedades destes sistemas são inferiores às daquelas de compostos curados com sistema enxofre-aceleradores. Entre estas propriedades podemos citar uma menor elasticidade e resistência ao envelhecimento. Todavia, vulcanização por peróxidos de borrachas diênicas podem ser desejáveis em aplicações nas quais resistência à fluência, em altas temperaturas, é requerida.⁴⁴

O primeiro passo na vulcanização com peróxido de dicumila é a cisão homolítica do mesmo na temperatura de vulcanização produzindo dois radicais cumilox (R*), figura 2.14. Estes radicais não são muito estáveis, decompondo-se para formar um radical metila e acetofenona.^{21,44} O grau de decomposição depende das condições de reação.

De maneira mais específica pela figura 2.14 tem-se:

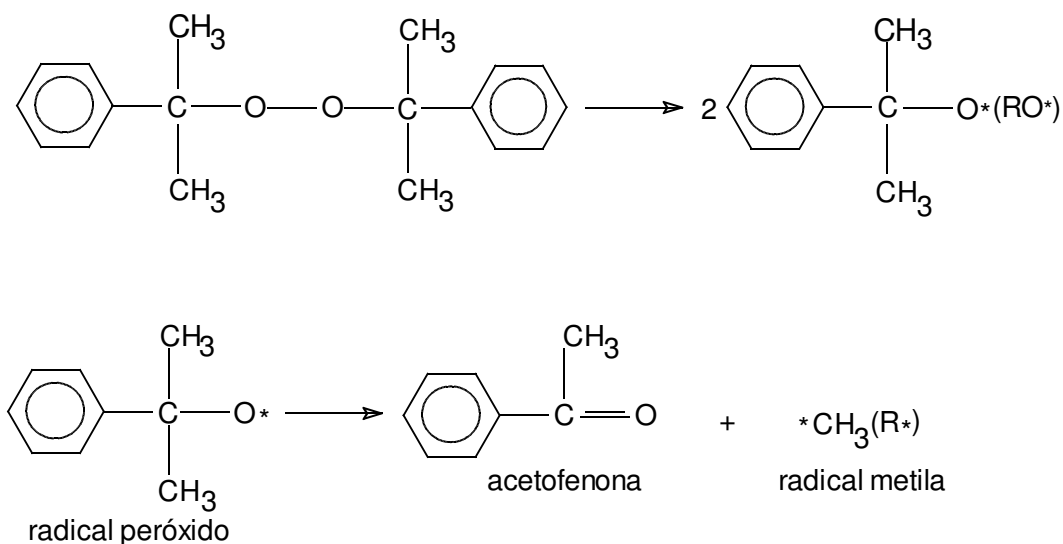


Figura 2.14 – Esquema da decomposição do peróxido de dicumila

Os radicais gerados reagem com o polímero e, assim, a etapa seguinte pode ser a abstração de um átomo de hidrogênio do polímero na posição alílica, ou a adição do radical peróxido às duplas ligações. Esta última rota poderia ser tomada como a iniciação de uma reação de polimerização.

Os oxiradicais formados pela decomposição dos peróxidos são gerados em um meio abundante com átomos de hidrogênio ligados à átomos de carbonos alílicos do polímero. Portanto, os radicais são facilmente transferidos para o polímero. A taxa de abstração de hidrogênio é mais alta nos átomos de carbono alílico para as diferentes microestruturas.

A abstração de um átomo de hidrogênio na posição alílica, ou a adição do radical peróxido às duplas ligações pode ser representado como mostra a figura 2.15 :

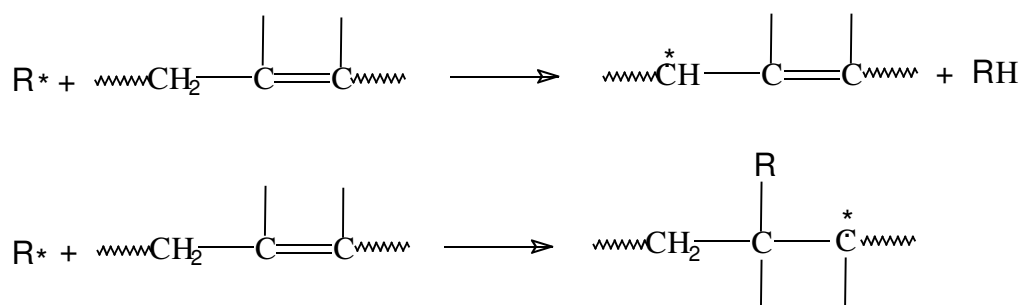


Figura 2.15 – Esquema da reação do radical peróxido com o polímero

Então, dois radicais livres poliméricos unem-se para formar um ponto de reticulação (figura 2.16):

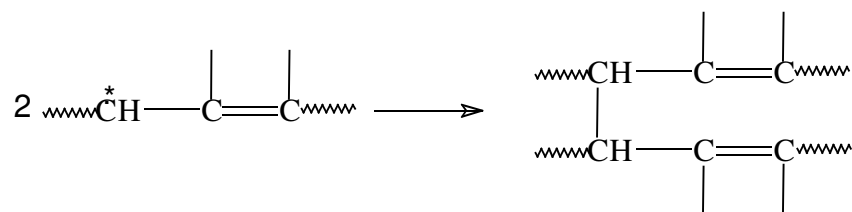


Figura 2.16 – Esquema da formação de um ponto de reticulação a partir de dois radicais poliméricos

Reticulações também podem ser formadas por uma reação em cadeia que envolve a adição de radicais livres poliméricos às ligações duplas.^{21,44}(figura 2.17)

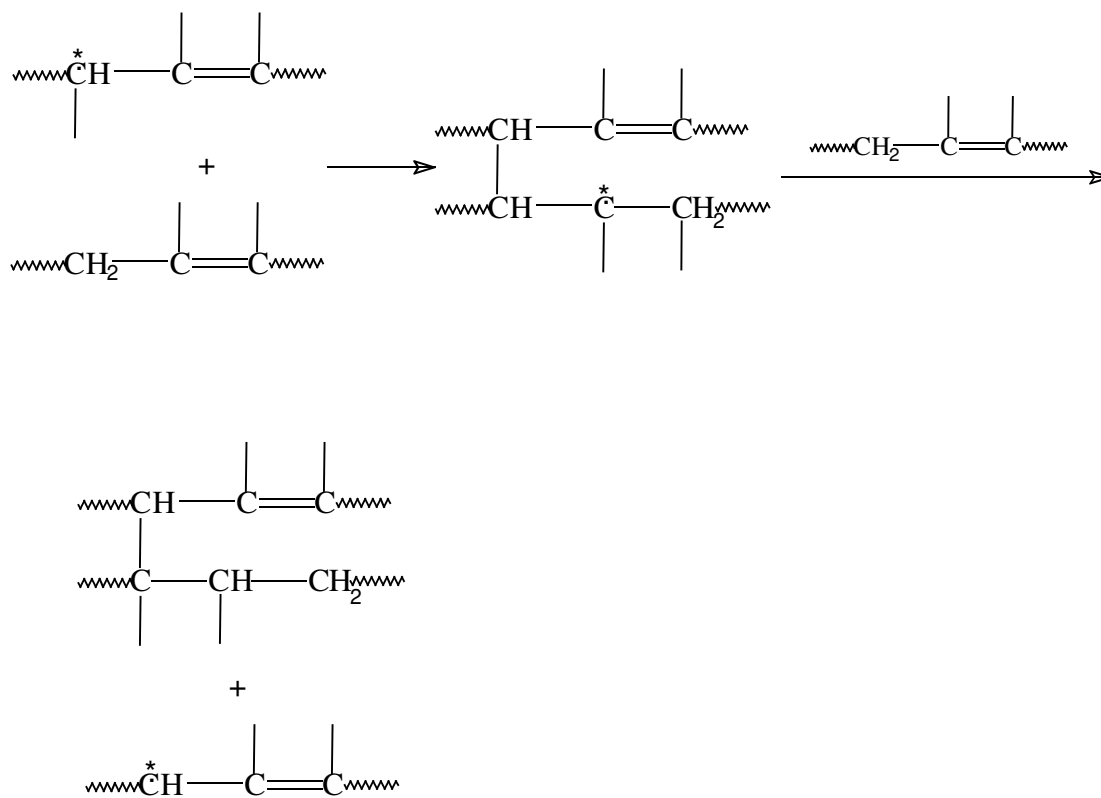


Figura 2.17 – Esquema da reação de reticulação envolvendo radicais poliméricos e cadeias poliméricas

Neste caso, a reticulação ocorre sem a perda de radicais-livre, podendo o processo ser repetido até a terminação por acoplamento de radicais. O acoplamento pode ser entre dois radicais poliméricos para formar uma reticulação ou por um processo improdutivo: um radical polimérico pode unir-se com um radical derivado do peróxido.^{21,44}

A concentração de reticulações é muito maior que a quantidade de peróxido decomposta. Valores da razão destas duas concentrações chegam até a 8 a 80 vezes⁴⁶, para polímeros butadiênicos. Este efeito é mais pronunciado com

maiores níveis de ligações duplas vinílicas. Isto seria explicado pelo menor impedimento estérico destes grupos laterais.²¹ A eficiência da reticulação é fortemente dependente da temperatura. O tipo de dependência é função da estrutura em um modelo bastante surpreendente, por exemplo, polibutadiêno 79 % de vinil apresenta um incremento na eficiência de vulcanização de 18 a 45 quando a temperatura de reticulação passa de 115 para 160 °C, enquanto que para um polibutadieno com 10% de grupos vinila a eficiência decresce de 50 para 22 nos mesmos limites de temperatura.⁴⁶

Para que a eficiência da reticulação seja alta, todo antioxidante deve ser removido. Pequenas quantidades de antioxidante adicionado durante a manufatura do polímero é suficiente para suprimir a reação em cadeia quase que completamente.⁴⁶

2.5.5.- Vulcanização com Enxofre na Presença de Aceleradores

Inicialmente, a vulcanização era realizada com enxofre elementar em uma concentração de 8 partes por 100 partes de borracha, phr – parts per hundred parts of rubber. Eram requeridas 5 horas à 140 °C. A adição de óxido de zinco reduziu o tempo para 3 horas. O uso de aceleradores em concentrações tão baixas quanto 0,5 phr reduziu a duração para tempos tão curtos quanto de 1 à 3 minutos.⁴⁴

Aceleradores orgânicos não foram usados até 1906 (65 anos depois que Goodyear-Hancock desenvolveram a vulcanização não-acelerada com enxofre), quando o efeito da anilina foi descoberto por Oenslager. Em 1937 foram introduzidas os primeiros aceleradores a base de benzotiazolsulfenamidas.⁴⁴

Tipicamente, uma formulação para vulcanização de borrachas diênicas contém 2-10 phr de óxido de zinco, 1-4 phr de ácidos graxos (esteárico), 0,5-4 phr de enxofre, e 0,5-2 phr de acelerador. Ácidos graxos e óxido de zinco formam um sal que pode produzir complexos deste elemento com o acelerador ou com os produtos de reação formados entre acelerador e o enxofre, formando ligações

polisulfídicas com as moléculas de borracha. Estas ligações polisulfídicas reagem adicionalmente para formar mono-, di-, e ligações cíclicas sulfídicas durante a vulcanização via dissociação, recombinação e rearranjo das ligações de enxofre.⁴⁹

2.5.5.1. – Aceleradores

Existem diferentes tipos de aceleradores, classificados em cinco classes principais, de acordo com a estrutura química que apresentam. As formas estruturais para estes aceleradores estão representados na figura 2.18.

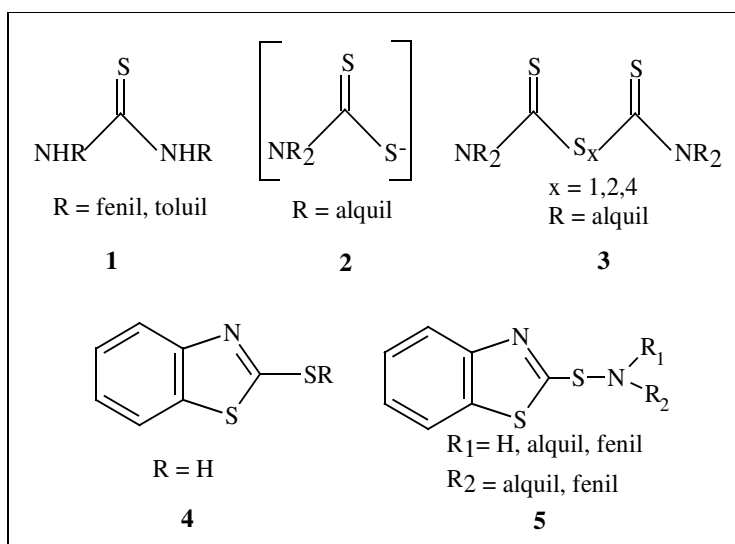


Figura 2.18 - Estrutura química de cinco classes de aceleradores importantes comercialmente: 1) Guanidinas, 2) Ditiocarbamatos, 3) Tiurans, 4) Mercaptobenzotiazóis, 5) Benzotiazilsulfenamidas

Existe uma relação entre a estrutura dos aceleradores e sua ação sobre a reticulação, a qual está até o presente apenas parcialmente esclarecida. Até o presente, o fator estrutura se restringe ao efeito do acelerador sobre o tempo necessário para a reticulação, bem como sobre o tempo de indução (scorch).

O acelerador utilizado neste trabalho, N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida – CBS, pertence ao grupo das Benzotiazilsulfenamidas que apresentam um bom rendimento de reticulação preservando o necessário tempo

de indução. Além disso, o acelerador CBS apresenta a vantagem adicional de não gerar N-nitrosaminas, substância altamente carcinogênica.^{23,24}

Sabe-se, atualmente, que os vulcanizados diferenciam-se na sua densidade de reticulação (número de interligações) e no tipo de ligações de enxofre formadas, conforme estrutura demonstrada na figura 2.18. Os índices a, b, x, y, podem variar de 1 a 9, gerando desta forma pontes mono, di ou polisulfídicas.^{23,49-52}

Na figura 2.19 percebe-se que as ligações que fecham um ciclo não são elasticamente efetivas, bem como a ligação $-S_y-X$. Portanto, as propriedades de um reticulado não só dependem do número de ligações de enxofre formadas, mas também da estrutura do nó gerado. Resultados constataram que um nó, uma ponte de enxofre, pode apresentar diferentes átomos de enxofre, sendo denominado de mono, di ou polisulfídicas. Bateman afirma que a estrutura destes se modificam durante a reação. Enquanto, no início, são formadas ligações polisulfídicas a medida que a reação avança estas podem romper-se, devido, por exemplo, a um processo térmico, e formarem novas ligações (pontes de enxofre) com um menor número de átomos de enxofre, constituindo-se em pontes dissulfídicas, por exemplo. Estudos em NR mostram que a estrutura dos nós de enxofre depende do tempo de reação, da temperatura, do tipo de acelerador e das quantidades relativas enxofre/acelerador utilizadas nos processos de vulcanização.²³

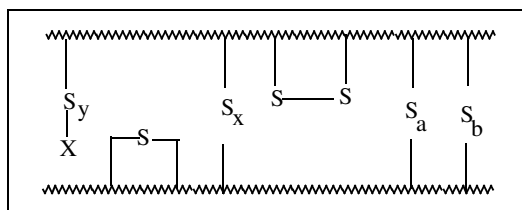
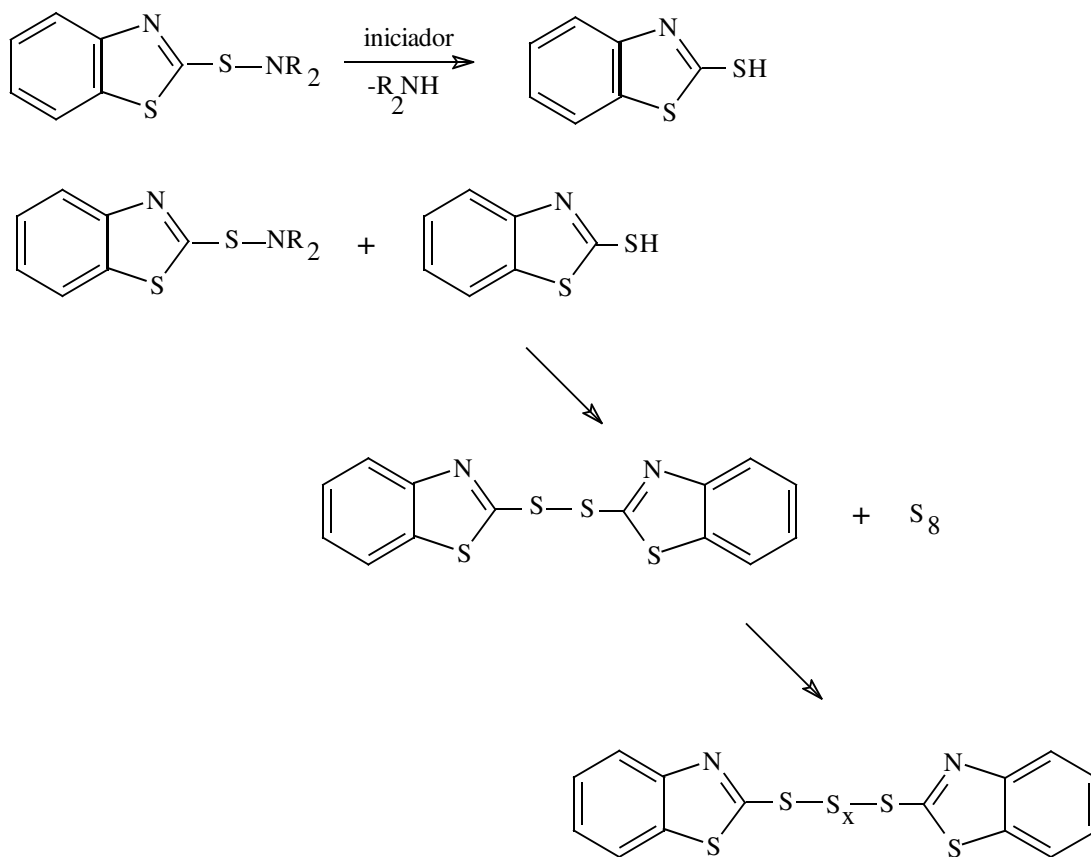


Figura 2.19 - Estrutura de um vulcanizado com enxofre (x, y,a,b = 1 a 9; X = fragmento do acelerador).

2.5.6 - A Química da Vulcanização com Enxofre e Aceleradores

A vulcanização acelerada com enxofre é o método mais amplamente utilizado atualmente. O caminho genérico de reação com enxofre e aceleradores pode ser esquematizada (Figura 2.20) como segue: O acelerador reage com enxofre para dar polisulfetos monoméricos de estrutura genérica $Ac - S_x - Ac$, onde Ac é o radical orgânico derivado do acelerador. O monomérico polisulfeto interage com a borracha para formar polimérico polisulfetos, esquematicamente, $borracha - S_x - Ac$. Finalmente, os polisulfetos ligados a borracha reagem diretamente ou através de um intermediário para dar reticulações, $Borracha - S_x - Borracha$.



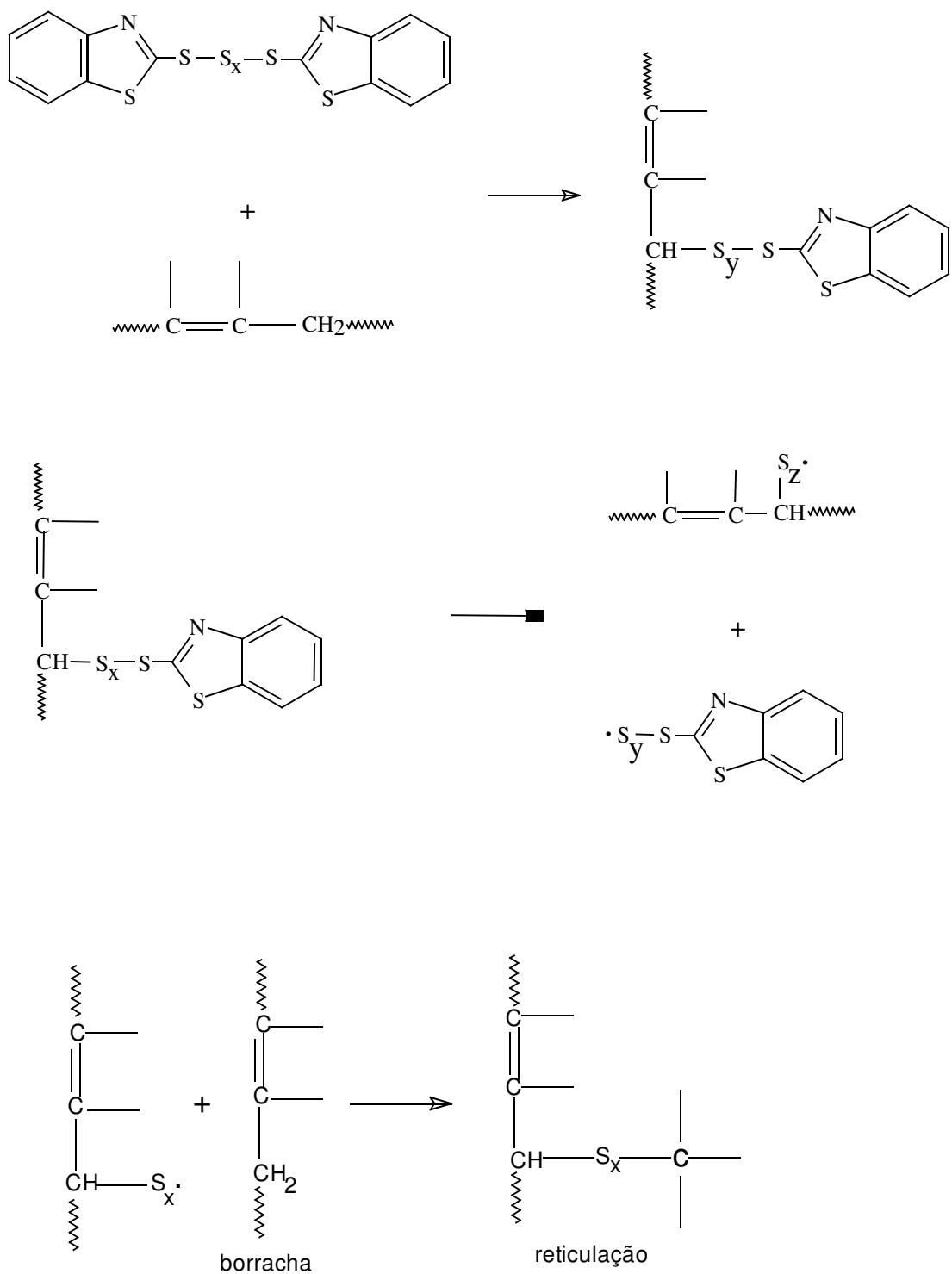


Figura 2.20 - Representação da reação de vulcanização com aceleradores.

2.6 - CARACTERIZAÇÃO DE RETICULADOS

2.6.1 - Grau de reticulação

Conforme visto na figura 2.11 as propriedades físicas dos elastômeros são afetadas pela densidade de reticulação dos mesmos, sendo portanto esta uma característica importante e por isto o interesse em determiná-la⁵³

A densidade de reticulação é definida como o número de interligações entre as cadeias, por unidade de volume, gerando uma estrutura tridimensional permanente com propriedades elásticas reversíveis.

Há três formas amplamente usadas para se expressar a densidade de reticulação:

- a) o número de cadeias do reticulado por unidade de volume, ν/V , onde uma cadeia reticulada é definida como o segmento que une dois pontos de reticulação consecutivos.
- b) número de pontos de junção por unidade de volume, ρ/V , que é diretamente proporcional a grandeza anterior. Tanto ρ como ν dependem da funcionalidade do retículo f . Funcionalidade é definido como o número de cadeias que emanam de um determinado ponto de reticulação. Os mais importantes tipos de reticulado são o tetrafuncional ($f=4$) e o trifuncional ($f=3$). Para reticulados tetrafuncionais $\rho/\nu=4/8=1/2$ e para os trifuncionais $\rho/\nu=4/6=2/3$, pois:

$$\mu = \left(\frac{2}{f}\right) \nu \quad (2.6.1)$$

- c) massa molar média das cadeias do reticulado, M_c , depende de ρ/V e ν/V , sendo inversamente proporcional as mesmas

$$M_c = \frac{\rho}{\nu/V} \quad (2.6.2)$$

onde, ρ = densidade da borracha vulcanizada.

2.6.2 - Teorias clássicas da elasticidade da borracha^{53,54}

Várias teorias tem sido propostas para se descrever o comportamento elástico de borrachas vulcanizadas, procurando-se sempre relacionar a tensão necessária para provocar uma determinada deformação reversível.

Entre as teorias já propostas e descritas na literatura, destacam-se as clássicas e as modernos. Nesta discussão, nos restringiremos a interpretar os resultados experimentais em função das teorias clássicas.

2.6.2.1 - Teoria “Afim”

O teoria “Afim” parte do pressuposto que os pontos de reticulação estão fixos na rede tridimensional, isto é, não flutuam com o tempo e só se deslocam quando lhes é aplicada uma força, sendo este deslocamento linear com o deslocamento macroscópico, ou seja , a deformação microscópica é afim à deformação macroscópica.

2.6.2.2 - Teoria “Phanton”

Na teoria “Phanton”, as cadeias de reticulado são consideradas como se não tivessem área transversal podendo desta forma passarem umas pelas outras livremente, como se fossem fantasmas sem a possibilidade dos reticulados enrolarem-se, e constituir entrelaçamentos físicos. Cada cadeia move-se tão livremente como se apenas ela existisse no meio, isto é desconsidera-se o volume das cadeias. Os pontos de reticulação podem flutuar no espaço. No estado deformado estas flutuações ocorrem de maneira assimétrica, reduzindo a deformação microscópica média abaixo daquela imposta macroscopicamente. A deformação é marcadamente “não-afim”. Matematicamente, tem-se:⁵³

$$\sigma = \frac{f}{A_0} = A \phi \frac{vkT}{V} (\alpha - \alpha^{-2}) \quad (2.6.3)$$

onde:

σ = tensão

f = força

A_0 = área inicial da seção transversal da amostra

ν = número de cadeias elasticamente efetivas

V = volume da amostra

k = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta durante o experimento

L = comprimento final da amostra

L_0 = comprimento inicial da amostra

$\alpha = L/L_0$

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

$A\phi$ = fator de estrutura

Na teoria afim, $A_{\phi} = 1$, e na teoria Phantom,

$$A\phi = 1 - \frac{2}{\phi} \quad (2.6.4)$$

Para $\phi = 4$, como no caso de reticulados a base de enxofre, $A_{\phi} = A_4 = 1/2$, e portanto:

$$[f^*]_{Ph} = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{\nu k T}{V} = \left(\frac{1}{2}\right) [f^*]_{afim} \quad (2.6.5)$$

A expressão 2.6.3 também pode ser escrita como:

$$\frac{\sigma}{(\alpha - \alpha^2)} = [f^*] = A \phi \frac{vkT}{V} = G \quad (2.6.6)$$

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

Lembrando que $\frac{V}{V} = \frac{massa}{McV} = \frac{\rho}{Mc}$ e pela equação (2.6.6)

$$\frac{\sigma}{(\alpha - \alpha^2)} = \frac{\rho RT}{Mc} = [f^*] = G \quad (2.6.7)$$

Portanto, a partir da tensão reduzida, obtém-se Mc.

2.6.3 - Determinação de Mc a partir do módulo de Young²³

Para qualquer sólido perfeitamente elástico é válida a relação:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2.6.8)$$

como, $\varepsilon = (L - L_0)/L_0$, e $\sigma = f/A_0$, pode-se escrever:

$$\sigma = \frac{f}{A_0} = \frac{E(L - L_0)}{L_0} = E(\alpha - 1) \quad (2.6.9)$$

Se $\square = (L - L_0)/L_0$, então $\square = (L - L_0) - 1$

$$\varepsilon = \alpha - 1 \quad (2.6.10)$$

$$\alpha = 1 + \varepsilon \quad (2.6.11)$$

$$\alpha^2 = (1 + \varepsilon)^{-2} = 1 - 2\varepsilon + 3\varepsilon^2 - 4\varepsilon^3 + 5\varepsilon^4 + \dots \quad (2.6.12)$$

Para pequenas deformações a equação (2.6.12) pode ser reduzida a:

$$\alpha^{-2} = 1 - 2\varepsilon \quad (2.6.13)$$

Substituindo as equações (2.6.2), (2.6.8), (2.6.10), e (2.6.13), na (2.6.7), têm-se:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E} \quad (2.6.14)$$

ou seja:

$$E = 3G \quad (2.6.15)$$

E é o modulo de Young. Este valor pode ser obtido da curva experimental tensão versus deformação, na sua região inicial, linear.

A partir das medidas experimentais de tensão - deformação e o tratamento matemático dos dados, calcula-se o valor de M_c .

2.6.4 - Tratamento matemático segundo a teoria de Mooney – Rivlin^{23,53,55,56}

Ao se analisar as equações 2.6.3, observa-se que modelo prevê que a tensão reduzida seja constante ao longo de toda a deformação. Na prática isto não é observado, e portanto a função deformação ($\alpha-\alpha^{-2}$) proposta não descreve adequadamente o comportamento dos elastômeros, ocorrendo desvios a médias e grandes deformações.

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

$$[f^*] = 2C_1 + 2C_2\alpha^{-1} \quad (2.6.16)$$

onde $2C_1$ e $2C_2$ são constantes . $2C_1$ está relacionada com a densidade de reticulação. Para $2C_2$ existem muitas controvérsias na interpretação, mas sabe-se que a mesma está relacionada com a estrutura do reticulado. A figura 2.21 representa graficamente a relação de $[f^*]$ em função do inverso da deformação.

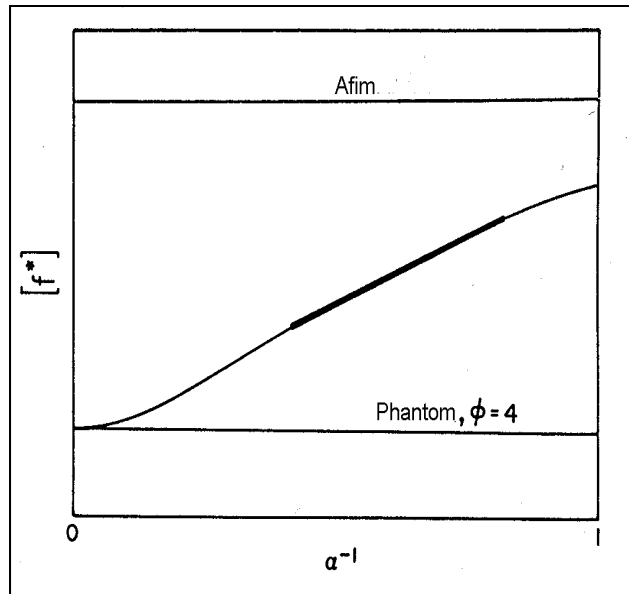


Figura 2.21 - Gráfico da tensão reduzida em função do inverso da deformação⁵⁷.

A pequenas deformações, $\alpha \approx 1$, a tensão reduzida é igual a $2C_1+2C_2$, e se aproxima da tensão do comportamento afim, com $A_\phi = 1$. Segundo a interpretação de Flory, a deformações infinitas, $1/\alpha = 0$, $[f^*] = 2C_1$, e ter-se-ia o comportamento Phantom. Como deformações infinitas são impossíveis, pois as cadeias rompem, a valores finitos de deformação, este valor é obtido por extrapolação.

Portanto, por um tratamento matemático adequado dos dados, obtém-se o valor de $2C_1$ o qual é considerado igual a:

$$2C_1 = \frac{\nu RT}{V} \quad (2.6.17)$$

e a partir do mesmo calcula-se o valor da densidade de reticulação ν/V e M_c .

2.7 – Medidas de Inchamento:⁵⁷

É uma propriedade não mecânica muito utilizada para caracterizar materiais elastoméricos. É importante salientar que borrachas vulcanizadas não mais se solubilizam. Tais borrachas simplesmente absorvem solvente nos vazios da rede

formada quando da vulcanização. Inchamento é uma dilatação tridimensional na qual a rede absorve solvente e atinge um grau de equilíbrio de inchamento no qual a energia livre decresce devido à mistura do solvente com as cadeias da rede e é contrabalançada com o incremento da energia livre devido ao estiramento das cadeias a medida que o solvente é absorvido pela rede.

Neste tipo de experimento, a borracha é colocada em um excesso de solvente, o qual é absorvido até que ocorra o estiramento das cadeias, prevenindo adicional absorção. Atingido o equilíbrio, a quantidade de solvente absorvido pelo reticulado não varia mais com o tempo, para uma determinada temperatura.

A relação entre o volume do polímero inchado , $V_p + V_s$, e do polímero não-inchado , V_p , é o grau de inchamento, Q . O grau de inchamento depende da densidade de reticulação. Quanto menor o número de pontos de reticulação , maior é a cadeia de retículo (maior M_c), menor é a densidade de reticulação e maior é o grau de inchamento do reticulado.

O grau de inchamento é o inverso da fração volumétrica do polímero , V_r , na amostra inchada:

$$Q = 1 / V_r \quad \text{Eq 2.7.1}$$

Para o cálculo de V_r , determina-se a massa de solvente absorvida pela amostra. Admitindo a adição dos volumes de polímeros e de solvente. Então:

$$V_r = v_p / (v_p + v_s) \quad \text{Eq 2.7.2} \quad \text{e pela equação 2.7.3, temos}$$

$$V_r = \frac{V_p}{V_p + V_s} = \frac{m_p / \rho_p}{m_p / \rho_p + m_s / \rho_s}$$

Onde:

V_p = volume do polímero

V_s = volume do solvente absorvido pelo reticulado (cm^3);

m_p = massa do polímero (g);

ρ_p = densidade do polímero que forma o reticulado (g/cm^3);

m_s = massa de solvente absorvido pelo reticulado (g);

ρ_s = densidade do solvente usado no ensaio de inchamento (g/cm^3)

O M_c pode, também, ser calculado utilizando-se medidas de inchamento. Para a obtenção de M_c , aplica-se o modelo de Flory – Rehner, que relaciona V_r , fração volumétrica do polímero no gel, e χ , parâmetro de interação polímero – solvente, e pode-se calcular o valor de M_c pela expressão:

$$M_c = \frac{v_o \rho (V_r^{1/3} - V_r/2)}{-[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2]} \quad \text{eq. 2.7.4}$$

onde:

M_c = massa molecular média entre as cadeias reticuladas

V_r = fração volumétrica do polímero na amostra inchada

ρ = densidade do polímero

V_o = volume molar do solvente

χ = parâmetro de interação polímero – solvente na temperatura considerada.

A determinação de M_c através de medidas de inchamento não foi calculada experimentalmente, pois o parâmetro de interação polímero – solvente, χ , para SBR epoxidado não consta na literatura.

2.8 – ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS SBR EPOXIDADOS

Os SBR epoxidados são caracterizados quanto ao grau de epoxidação, estrutura, presença de grupos químicos derivados de reações secundárias e

modificação de propriedades físicas. Para tanto, análises de infravermelho, ressonância nuclear magnética de hidrogênio e carbono, titulação direta, Tg por DSC, podem ser utilizadas.¹

2.8.1 – Espectroscopia de Infravermelho

Rápido desenvolvimento em espectroscopia de absorção de infravermelho começou depois da Segunda Guerra Mundial, quando amplificadores eletrônicos confiáveis e detectores de radiação tornaram-se disponíveis. Hoje em dia, espectroscopia de infravermelho é um dos mais importantes métodos de caracterização estrutural usado em ciência de polímeros, principalmente, por causa da simplicidade na identificação de polímeros. Se o espectro é registrado em função do comprimento de onda, os grupos funcionais da molécula fornecem bandas de absorção características com frequências localizadas dentro de uma faixa relativamente estreita, quase independente do resto da molécula. A relativa constância da frequência destes grupos torna possível a determinação de grupos funcionais característicos na molécula. Os valores exatos de frequência fornecem informações adicionais a respeito da vizinhança destes grupos funcionais. Assim, detalhes da provável estrutura podem ser determinados.⁵⁸

Além de análises qualitativa e quantitativa, espectroscopia pode ser usada para monitorar trocas químicas nas moléculas de polímeros. A estimativa quantitativa do conteúdo de epóxidos pode ser realizada por calibração contra um padrão interno (geralmente grupo metila) ou um padrão externo como pelo método ASTM.¹

2.8.2 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Em 1959, Bovey foi o primeiro a usar ressonância magnética nuclear de alta resolução (RMN) de polímeros em solução. Desde este tempo, RMN de hidrogênio tem tornado-se uma ferramenta muito importante para a determinação da estrutura do polímero e a identificação da composição dos monômeros, seqüência de distribuição de monômeros, e a estereoseqüência estrutural. Em

1963, foi apresentado que RMN de hidrogênio poderia ser aplicado à análise da composição de copolímeros de estireno/butadiêno. As análises foram limitadas a diferenciar estruturas butadiênicas-1,2, butadiênicas-1,4 e unidades de estireno dentro do copolímero. Em 1970, foi demonstrado o poder diferenciador de RMN de carbono 13 (^{13}C) para unidades monoméricas *trans* e *cis*.⁵⁹

Por causa da pequena abundância natural do ^{13}C (1,1 %) um maior número de acumulações é requerido para se obter RMN de ^{13}C . Assim, o ganho de informações com RNM de ^{13}C é obtido com o custo do tempo⁵⁹

A precisão de análises quantitativas por RMN de hidrogênio depende do grau de epoxidação, pois em baixos níveis ou níveis muito elevados de epoxidação, o erro torna-se maior na integração das áreas dos picos de epóxidos ou prótons olefínicos metínicos. Na faixa de 20 a 70 mol % de epoxidação, o erro na medida está dentro de 1 mol %, mas produtos de reações secundárias dos grupos epóxidos podem levar a resultados errôneos. Assim, é desejável ter-se um conhecimento da extensão das reações secundárias antes dos cálculos do grau de epoxidação.¹

2.8.3 – Titulação Direta

Métodos de titulação direta dão resultados exatos abaixo de 10 mol % de epoxidação. A razão dos desvios dos resultados em métodos titulométricos é explicado pelo fato que em maiores níveis de epoxidação, os blocos de grupos epóxidos quando o ácido utilizado na titulação é adicionado, sofrem reação de furanização em função da abertura de anéis epóxidos consecutivos e assim muito pouca reação de hidrohalogenação pode ocorrer. Contudo, em baixos níveis de epoxidação (< 10 %) devido a aleatoriedade da reação, nenhum bloco de grupos epóxidos existem e, assim, o resultado da titulação é preciso.¹

2.8.4 – Análise Térmica por Calorimetria de Varredura Diferencial, (Differential Scanning Calorimetry - DSC)

A análise térmica como seu nome diz, determina entre outras propriedades o comportamento térmico do material, como temperatura de transição vítrea, T_g , temperatura de fusão cristalina, T_m , entre outras.

Curvas de DSC resultam das mudanças de energia de um sistema sob investigação, mudanças que podem ser químicas ou físicas na sua origem. A técnica é portanto particularmente útil em polímeros porque a polimerização ou as mudanças estruturais são quase invariavelmente acompanhadas por efeitos na energia, posto que, fenômenos como cristalização e fusão, transição vítrea, cura e outras reações, todas mostram curvas características no DSC. Pequenas amostras (algumas poucas miligramas) e rápida experimentação, aquecimento ou resfriamento, taxas de até $10/100 \text{ K min}^{-1}$ são comuns, fazem com que a análise térmica encontre aplicações tanto em laboratórios de pesquisa como em rotina de controle de qualidade.⁶⁰

2.8.4.1 – Princípio do DSC

Uma amostra de polímero e uma referência inerte são aquecidas, muitas vezes em uma atmosfera de nitrogênio, e as transições térmicas na amostra são detectadas e medidas. O recipiente para amostra mais usado é um cadinho muito pequeno de alumínio, e a referência pode ser um cadinho vazio ou um cadinho contendo um material inerte na faixa de temperatura de interesse, tal como alumina anidra.⁶¹

A amostra e a referência apresentam aquecedores individuais, e o suprimento de energia para a amostra e referência são mantidos de maneira a produzir a mesma temperatura na amostra e na referência. Neste caso a diferença de potência elétrica entre amostra e referência ($d\Delta Q / dT$) é registrado.

Representação do DSC é dado na figura 2.22 .⁶¹

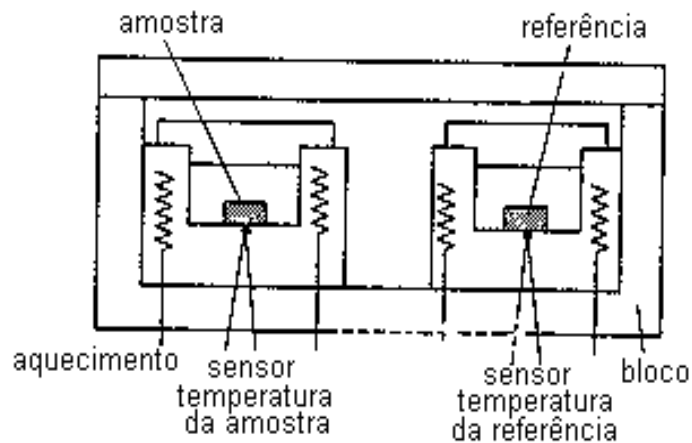


Figura 2.22 - Representação esquemática de um aparelho de DSC

Dados são registrados como $(d\Delta Q / dT)$ nas ordenadas contra temperatura nas abscissas. Para caracterizar plenamente a região de transição vítrea devem ser avaliadas como mostra a figura 2.23 O começo da transição vítrea, T_b , é considerado como o primeiro incremento no C_p em relação àquele do estado sólido. O início e o término extrapolado da transição vítrea são T_1 e T_2 . A diferença entre T_1 e T_2 é indicativa da largura da maior porção da transição vítrea. A temperatura de transição vítrea, T_g , é a temperatura de semi-desvitrificação tomando por base a variação de C_p . A temperatura de T_e , o final da transição, é considerado quando C_p atinge o C_p do fundido.⁶²

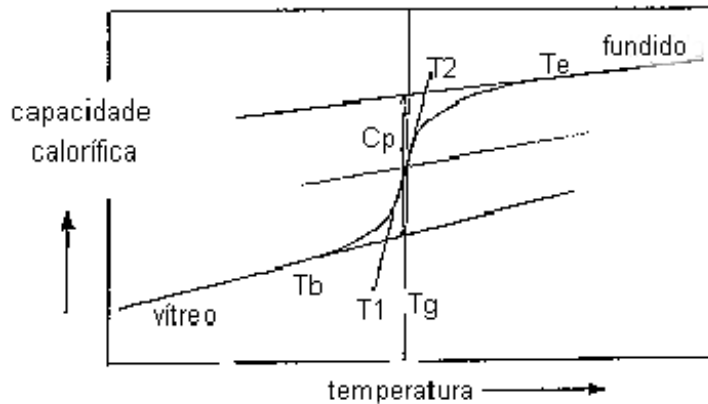


Figura 2.23 - Curva genérica para a determinação de T_g

2.8.5 - Temperatura de Transição Vítrea

A transição do estado vítreo para o estado elástico semelhante à borracha é uma importante característica do comportamento dos polímeros. Nesta faixa de temperatura ocorrem mudanças dramáticas nas propriedades físicas, tais como dureza e elasticidade. As mudanças são completamente reversíveis e a transição do estado vítreo para o estado elastomérico é uma função do movimento molecular em si e não da estrutura do polímero.

No estado elastomérico ou no estado fundido, as cadeias estão em movimentos relativamente rápidos, mas quando a temperatura é reduzida o movimento torna-se progressivamente mais lento, até a energia térmica disponível ser insuficiente para sobrepujar a barreira de energia para que ocorre a rotação dos segmentos das cadeias poliméricas. Nesta temperatura, a qual é conhecida como temperatura de transição vítrea T_g , as cadeias tornam-se bloqueadas em qualquer que seja a conformação que possuíam quando a T_g foi atingida. Abaixo da T_g , o polímero está no estado vítreo e é, de fato, um líquido congelado com uma estrutura completamente aleatória.

Embora a transição do estado vítreo para o elastomérico não dependa da estrutura do polímero, a temperatura na qual a T_g é observada depende grandemente da natureza do polímero.⁶³

2.8.6 - Fatores que Influenciam a Temperatura de Transição Vítrea

A presença ou ausência de movimentos segmentais ou moleculares decidem se o polímero está em um estado cristalino, vítreo ou fundido. A natureza e a magnitude destes movimentos depende do tamanho e geometria da cadeia polimérica, flexibilidade dos segmentos das cadeias e o tipo de agregado molecular formado. Os seguintes parágrafos listam alguns dos fatores pertinentes que influenciam a mesma.⁶⁴

2.8.6.1 - Parâmetros Moleculares que afetam a Transição Vítrea

a) **Flexibilidade da Cadeia**^{57,61}

A flexibilidade da cadeia é indubitavelmente o mais importante fator a influenciar a Tg. É a medida da habilidade de segmentos da cadeia girar em torno das ligações constituintes da cadeia, portanto cadeias flexíveis tem baixa Tg, enquanto cadeias rígidas tem Tg elevada.

A flexibilidade é favorecida quando a cadeia polimérica é constituída por seqüência de ligações que tem baixa energia de rotação como as ligações $\text{—(CH}_2\text{—CH}_2\text{)—}$, $\text{—(CH}_2\text{—O—CH}_2\text{)—}$, ou —(Si—O—Si)— que corresponderão a baixos valores de Tg. O valor da Tg é marcadamente elevado pela inserção de grupos que enrijessem a cadeia, por exemplo, fenileno pelo impedimento à rotação. Assim mais energia térmica é requerida para a rotação de segmentos das cadeias.

b) **Efeitos Estéricos**

Quando as cadeias poliméricas são assimétricas, com unidades repetitivas do tipo $\text{—(CH}_2\text{—CHX)}_n\text{—}$ ou $\text{—(CH}_2\text{—CYX)}_n\text{—}$ uma restrição adicional é imposta à rotação por efeitos estéricos.

Esta restrição para girar, por seu turno, é determinada primariamente pelo volume dos grupos substituintes ligados aos átomos de carbono. Por exemplo, se o grupo substituinte é uma metila, a barreira rotacional em torno das ligações carbono-carbono é relativamente baixa. Assim, a temperatura de transição vítrea do polímero contendo grupos metila (polipropileno) é $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Se substitui-se a

metila por um grupo fenila, a temperatura de transição vítrea eleva-se a +100 °C. Se ao anel substituinte for acrescentado uma metila, obteremos o grupo orto-metilfenila com a Tg em 115 °C. O grupo alfa naftil eleva a temperatura de transição vítrea para 135 °C. Grupos metila e fenila como substituintes no mesmo carbono elevam a Tg para 175 °C.

É interessante notar que o afirmado no parágrafo anterior é verdade até um certo ponto, ou seja, se o substituinte for um grupo flexível (como grupos alquila lineares) a Tg será menor que aquela referente ao polipropileno (Ex: poli(1-hexeno), Tg= -50 °C) até uma certa extensão do grupo pendente quando, então, o efeito plastificante das cadeias flexíveis é compensado pelos enovelamentos que começam a acontecer com o maior comprimento destas cadeias. (poli(1-hepteno), Tg= -31°C).^{58,61}

c) Forças Intermoleculares

Forças intermoleculares afetam a temperatura de transição vítrea profundamente. Para grupos pendentes de igual volume em polímeros vinílicos, por exemplo metila e hidroxila, a Tg é marcadamente mais elevada para polímeros contendo grupos polares capazes de formar interações do tipo dipolo-dipolo ou pontes de hidrogênio. Polímeros do tipo nylon, poliamidas, que apresentam na cadeia principal grupos carbonila e — NH — formam pontes de hidrogênio entre as cadeias deste polímero, contribuindo para elevação da Tg quando comparado com poliacrilatos.⁶¹

2.8.6.2 – Parâmetros Controláveis que afetam a Transição Vítrea

a) Massa Molecular

Quanto maior a massa molecular, maior será a Tg. A partir de um certa massa molecular, a variação da Tg é sucessivamente menor. Ou seja, a Tg tende para um valor constante para polímeros com alta massa molecular.

Os terminais de cadeia em qualquer temperatura, movem-se mais rapidamente que o meio das cadeias porque os terminais de cadeia estão ligados a somente uma cadeia enquanto que o meio, a duas.^{57,64}

b) Copolímeros

Geralmente, copolímeros aleatórios de dois monômeros com diferentes temperaturas de transição vítrea possuem uma Tg intermediária. Estes polímeros comportam-se como homopolímeros os quais exibem somente uma temperatura de transição vítrea. Se a temperatura de transição vítrea é estudada como uma função da concentração de comonômeros, relações muito simples entre a temperatura de transição vítrea do homopolímero e aquela do copolímero são obtidas para uma situação ideal. Isto leva a formulação de uma relação empírica:
Eq 2.8.6.1

$$Tg_{(AB)} = W_A Tg_A + W_B Tg_B \quad \text{Eq 2.8.6.1}$$

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

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

Se os copolímeros não são aleatórios, complicações podem ocorrer. Em copolímeros em bloco quando as seqüências monoméricas são incompatíveis o material formará uma separação de fase no qual duas temperaturas de transição

vítrea são observadas. Isto também é observado para blendas de dois homopolímeros. Neste sentido, a temperatura de transição vítrea pode ser vista como um teste de compatibilidade para blendas ou blocos.^{57,64}

c) Reticulação

Por reticulação entende-se a formação de ligações químicas cruzadas. As moléculas são interligadas entre si formando uma grande rede tridimensional. Ter-se-á uma molécula gigante, de massa molecular infinita, insolúvel nos solventes que a dissolviam antes da reticulação.

Quando aumenta a densidade de reticulação, ou seja, o número de interligações, a possibilidade de movimentação das cadeias diminui e a temperatura de transição vítrea aumenta. Este comportamento é ideal; normalmente, a introdução de reticulação em um sistema polimérico não ocorre somente pela remoção de dois átomos de hidrogênio da cadeia polimérica e junção dos radicais livres resultantes. Reticulação é usualmente acompanhada pela adição de um agente específico de reticulação, o qual pode ser considerado um comonômero. Portanto, dois diferentes efeitos devem ser considerados: um efeito de copolímero, resultante da incorporação de uma segunda unidade e um efeito de reticulação.

3. - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Equipamentos:

- Reômetro Haake Polylab, com módulo misturador interno de capacidade total de 69 cm³, interfaciado a microcomputador com “Polylab Monitor Software” para MS – Windows.
- Balança Analítica Sartorius – modelo 1801 MP8, com precisão de 0,0001 g.
- Reômetro DE Disco Oscilante - Modelo H.P. EC-200 (SENAI / Cetepo)
- Tensiômetro para Ensaio de Materiais Wolpert, tipo TZZ 771, equipada com células de carga de 20 N e 500N.
- Prensa Carver Modelo G 30 H – 12 -ASTM
- DSC – Polymer Laboratory Thermal
- RMN Varian XL - 200
- Espectrômetro de infravermelho

3.2 - Borrachas, Reagentes e Solventes

3.2.1 - Borrachas

Neste trabalho, as borrachas utilizadas, copolímeros aleatórios de poli(estireno-butadieno) com a sua respectiva caracterização, estão apresentadas na tabela 3.1. Todas as borrachas são amostras comerciais fornecidas pela empresa BAYER da Alemanha. A composição foi determinada por RMN de ¹H. SL25-0 é uma SBR obtida em solução, dita de 1^a geração, enquanto as amostras designadas por VSL são SBR obtidas em solução ditas de 2^a geração. As massas moleculares são dados do fabricante.

As borrachas SBR em solução são sintetizadas a partir de iniciadores aniônicos, organo-lítio⁷⁰, cuja síntese possibilita uma variação nas proporções estireno / butadieno, microestrutura, e grau de ramificação. Desta forma, os polímeros são lineares com pequeno grau de ramificação e tem uma distribuição de peso molecular estreita. Adicionalmente, estes polímeros apresentam uma elevada pureza porque não há resíduos de emulsificantes.²⁰

Os polímeros de segunda geração apresentam maiores níveis da microestrutura vinílica e, portanto apresentam uma Tg maior do que os polímeros de primeira geração.²²

Tabela 3.1 – Composição e caracterização das borrachas SBR utilizadas

Borrachas (denominação comercial)	Borrachas (denominação neste trabalho)	estireno (% massa)	estireno (% mol)	unidades 1,2* (% mol)	Mw (g/mol)
SL25-0	SBR10	24	15	10	172.600
VSL 2525-0	SBR32	25	15	32	186.800
VSL 4515-0	SBR53	15	8	53	236.700
VSL 5525-0	SBR73	25	15	73	188.600

* percentual em relação a fração butadiênica

3.2.2 - Reagentes e Solventes

- Toleno – Nuclear
- Ácido Fórmico - Nuclear
- Peróxido de Hidrogênio pa– Lab Synth Produtos para Laboratório Ltda
- Tween 20 Synth – Lab Synth Produtos para Laboratório Ltda
- Carbonato de Sódio pa - Grupo Química
- Álcool Etílico Comercial
- 2,6-di-tertbutil-paracresol pa - Aldrich
- Enxofre Ventilado - Flexys
- Acelerador de Vulcanização, CBS comercial, (N-Ciclohexil-2-Benzotiazol Sulfenamida) – BANAC
- Óxido de Zinco Comercial
- Ácido Esteárico Comercial
- Peróxido de Dicumila – DCP: Quisviquímica Ltda
- Quantofix- Aldrich
- D₂O, CDCl₃ - Aldrich

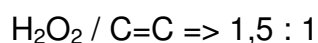
3.3 – Epoxidação das Borrachas

3.3.1 – Metodologia-Padrão

A metodologia utilizada foi similar à aplicada por Gnecco² e colaboradores à borracha natural de baixo massa molecular (84.000 g / mol).

Antes de iniciar-se a reação de epoxidação, a borracha foi pesada e a partir desta massa foram calculadas as quantidades de peróxido de hidrogênio e ácido fórmico, tendo por base as proporções molares indicadas na publicação de

referência. A concentração do ácido e o peróxido utilizados foram previamente padronizados. As proporções molares utilizadas neste trabalho foram:



Como as borrachas em estudo eram SBR, a proporção dos reagentes teve por base de cálculo a fração butadiênica presente no polímero.

Um balão bitubulado, ao qual foram adaptados um agitador mecânico e um funil dosador, foi carregado com uma certa quantidade em mols de SBR, dissolvido em tolueno na proporção de 15 ml de solvente por grama de polímero, com a quantidade apropriada em mols de ácido fórmico 98 % e com Tween 20 (agente emulsificante, cerca de 10 gotas por litro de solução). A mistura foi aquecida até 50 °C, sob agitação.

O funil dosador foi carregado com a quantidade em mols apropriada de peróxido de hidrogênio com concentração de 18,5 %. O peróxido de hidrogênio foi adicionado gota-a-gota à mistura tão logo esta atingisse 50 °C. Esta temperatura foi mantida até o final da reação.

Finalizada a epoxidação, uma solução de carbonato de sódio (solução 5%) foi adicionada até a completa neutralização do ácido. A fase aquosa é separada da fase orgânica em funil de decantação. Sucessivas lavagens com água destilada são realizadas para remover os resíduos decorrentes da neutralização e os peróxidos. Esta operação foi repetida até que a concentração de peróxidos fosse desprezível (menos do que 30 ppm). A concentração de peróxido foi determinada com indicador Quantofix.

A solução polimérica foi coagulada em etanol comercial, redissolvida em tolueno, momento em que adicionou-se uma pequena quantidade de antioxidante (2,6-di-tertbutil-paracresol), cerca de 0,1 %, e novamente recoagulada em etanol comercial. O polímero foi seco sob vácuo na temperatura de 40 °C até atingir peso constante e armazenado sob refrigeração².

Para o monitoramento da reação de epoxidação, reações com 20 g de polímero foram realizados e sucessivas alíquotas foram retiradas do sistema e tratadas como descrita no roteiro acima.

Para a obtenção das borrachas epoxidadas utilizadas nas misturas elastoméricas, reações com até 80 g de borracha foram realizados.

Para a reprodutibilidade dos ensaios, a concentração da água oxigenada adicionada e a concentração desta no meio reacional devem ser sempre iguais.

3.4 – Caracterização das Borrachas Epoxidadas

3.4.1 - Determinação do Grau de Epoxidação

3.4.1.1 - Ressonância Magnética Nuclear – RMN de ^1H

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos em clorofórmio deuterado, CDCl_3 , e em tetracloreto de carbono, CCl_4 . SBR epoxidado em grau superior a 50% não mais se dissolviam em CCl_4 . Nos espectros obtidos em tetracloreto de carbono, colocou-se no tubo um capilar contendo água deuterada, D_2O .

A concentração das soluções para análise foi de 20 mg / ml de solvente. As medidas foram realizadas no espectrômetro Varian XL-200, na temperatura de 20 °C. O número de aquisições foram de 1024, com tempo de aquisição de 2 segundos. A precisão do método está dentro de 1 mol %.¹

Os espectros de RMN de ^{13}C foram obtidos em clorofórmio deuterado. A concentração das soluções para análise foi de 100 mg / 1,8 ml de solvente. O número de aquisições foi de 40000 e o tempo de aquisição de 1,072 segundos.

3.4.2. – Espectro de Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos em filmes, a partir da evaporação de uma solução de amostra em THF, sobre placas de NaCl. A solução polimérica foi espalhada sobre as placas e a análise foi iniciada tão logo o solvente tivesse evaporado.

3.5 - Obtenção da Mistura – ESBR/SBR

O material epoxidado ESBR foi misturado à borracha não modificada, SBR, na proporção 30:70, ou seja, 30% em massa de borracha epoxidada e 70 % em massa de borracha não-epoxidada, juntamente com os agentes de vulcanização e demais componentes de acordo com as formulações apresentadas nas tabelas 4.1 e 4.2.

As misturas foram obtidas em um reômetro de torque, munido de misturador interno, marca HAAKE. Os componentes da mistura foram pesados nas proporções adequadas para um volume total da câmara de mistura de 69 cm³, porém utilizou-se um fator de enchimento da câmara de 60 %, ou seja, um volume de 41,4 cm³. O tempo de mistura no equipamento foi de aproximadamente 10 minutos distribuídos nas etapas de acordo com a tabela 3.2, a 70 °C:

Tabela 3.2 : Condições de preparo das misturas elastoméricas

TEMPO (min)	ROTAÇÃO (rpm)	OBJETIVO
0 – 2	5	Adição das borrachas nos primeiros instantes
2 –4	0	Atingir equilíbrio térmico
4 – 6	85	Homogenização da mistura
6	85	Adição dos demais componentes da mistura
6 ~ 10	85	Homogenização da mistura

A temperatura da massa elastomérica chega a atingir 115 °C ao final dos 10 minutos. A adição dos demais componentes da mistura ocorre no início do sexto minuto. O tempo de mistura total de dez minutos demonstrou ser suficiente para completa homogenização da mistura e isto pode ser percebido pela

estabilização do torque na curva torque x tempo. A figura 3.1 representa uma curva típica de mistura torque x tempo.

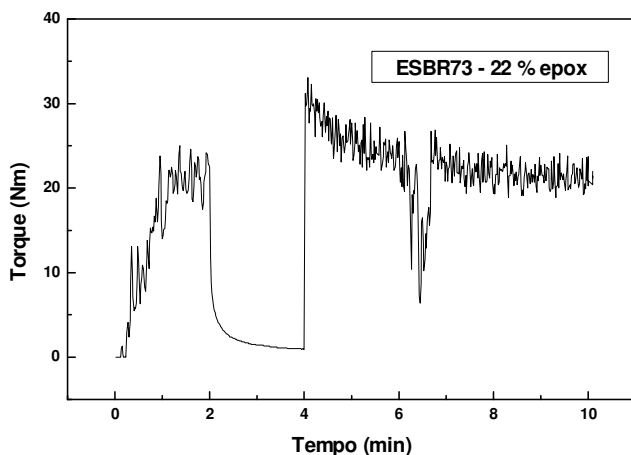


Figura 3.1 - Curva torque x tempo para a amostra SBR73 (VSL –5525), temperatura 70 °C e condições da Tabela 3.2

3.6 – Obtenção da Curva Reométrica

Este ensaio foi realizado em um reômetro de disco oscilante. Aproximadamente 10 g de borracha foram inseridas na cavidade onde se encontra o disco. A cavidade foi fechada e o material aquecido à temperatura de vulcanização. O ângulo de giro do disco foi de 1°.

O aparelho tanto fornece diretamente o gráfico e dados de t_{90} e torque máximo como pode “exportar” dados em ASC II, forma de tabela com os valores referentes ao torque e tempo, e assim ser possível reproduzir o gráfico em qualquer outro microcomputador que consiga tratar este tipo de dados numéricos.

Este ensaio determina o tempo ótimo para vulcanizar uma borracha. É expresso como t_{90} , ou seja, o tempo para se atingir noventa por cento do torque máximo. Os ensaios foram realizados na temperatura de 180 °C em um reômetro de disco HP EC – 200.

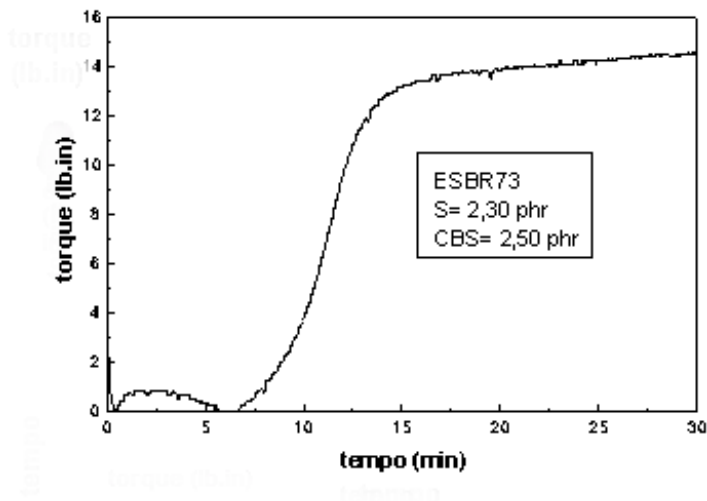


Figura 3.2 - Curva típica obtida no reômetro de torque para a determinação do tempo de vulcanização (t_{90}) a uma temperatura de 180 °C. Amostra SBR73 (VSL 5525). Neste caso, o t_{90} determinado pelo aparelho foi 15,12 minutos.

3.7 - Vulcanização

Para a vulcanização ou cura, a borracha foi prensada, no formato de uma placa com dimensões de 15cm x 15cm x 2mm de espessura, a uma pressão de 200 kgf / cm² e com o tempo de vulcanização determinado a partir do t_{90} fornecido pelo reômetro de torque, acrescido de 1 minuto para cada milímetro de espessura da placa. Neste caso 2 minutos. A temperatura foi a mesma do ensaio feito no reômetro de torque.

Os corpos de prova foram obtidos a partir das placas com um cunho de corte confeccionado segundo a norma ASTM D⁶⁵, figura 3.3.

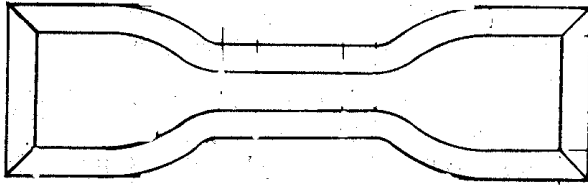


Figura 3.3 - Modelo de cunho de corte para a retirada dos corpos de prova

3.8 - Ensaio no tensiômetro

Para caracterizar as amostras vulcanizadas quanto às suas propriedades mecânicas, ensaios de tensão-deformação foram realizados no tensiômetro para ensaios de materiais Wolpert a uma velocidade de 10mm/min, na temperatura de 20^o C, até a ruptura da amostra. Para todas as amostras foram ensaiados cinco corpos de prova. E a partir da análise dos dados destes corpos de prova, obtém-se a média para os respectivos módulos e valores de M_c , grandezas obtidas a partir destes ensaios. A partir dos ensaios de deformação uniaxial e tratamento matemático, aplicando-se as teorias descritas no item 2.6, calcula-se M_c , como segue abaixo:

3.8.1 - Cálculo de M_c pela Teoria de Mooney - Rivlin

A partir dos gráficos de tensão reduzida $[f^*] \times 1 / \alpha$ (secção 2.6.2.2), com a extrapolação a deformações infinitas, $1/\alpha = 0$, a tensão reduzida assume o valor de $2C_1$, obtida por regressão linear, conforme figura 3.4. Com o valor de $2 C_1$ e pela relação $2C_1 = (v/V) \cdot R \cdot T$, eq. 2.6.17

onde,

v/V = densidade de reticulação de cadeia (móis de cadeia / mm^3)

R = constante molar dos gases (8,314 J/mol.K)

T = temperatura no momento do ensaio (293 K)

$2C_1$ = constante (parâmetro linear da curva tensão reduzida x $1/\alpha$)

obtém-se, Mc , como demonstrado abaixo:

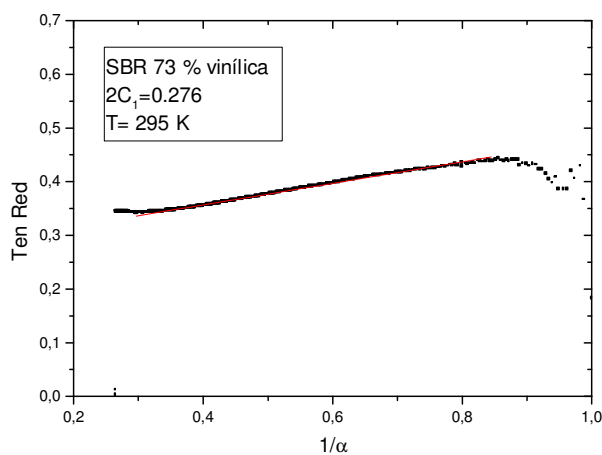


Figura 3.4 - Gráfico Mooney-Rivlin, tensão reduzida x $1/\alpha$, L_0/L

$$0,276 = (v/V) \cdot R \cdot T$$

$$(v/V) = 0,276 / (8314 \times 295)$$

$$(v/V) = 1,125 \times 10^{-7} \text{ mols de cadeias por cm}^3$$

$$Mc = \rho / (v/V) \quad \text{eq. 2.6.2}$$

$$\Rightarrow \rho = 0,94 \text{ g/cm}^3$$

$$Mc = 8.350 \text{ g / mol}$$

3.8.2 - Cálculo de Mc a partir do Módulo de Young

Mc é calculado a partir da equação 2.6.14

$$E = \frac{3\rho RT}{Mc}$$

Calcula-se a massa molecular média das cadeias entre dois pontos de reticulação, M_c , onde:

E = Módulo de Young

ρ = Densidade do SBR

T = Temperatura do Ensaio em Graus Kelvin (293 K)

R = Constante Molar dos Gases (8,314 J/mol.K)

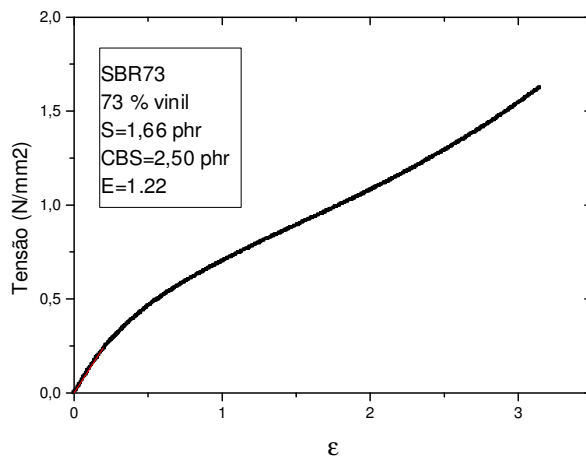


Figura 3.5 - Gráfico tensão x ϵ para a borracha SBR73 vulcanizada com 1,66 phr de enxofre e 2,50 phr de CBS

O valor de E , corresponde a inclinação (parte linear) da curva tensão – deformação, figura 3.5. A deformação é dada por $\epsilon = \Delta L/L_0$

Um exemplo de cálculo para uma amostra de SBR73 segue abaixo: a figura 3.6 apresenta a região linear da curva da figura 3.5.

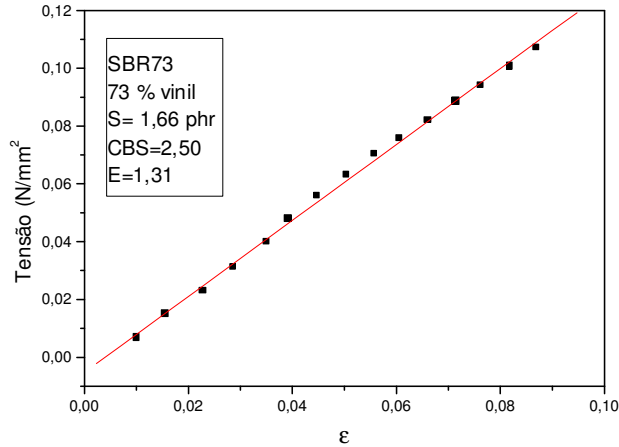


Figura 3.6 - Gráfico tensão x ε para amostra SBR73 vulcanizada com 1,66 phr de enxofre e 2,50 phr de CBS – região linear

Como as medidas de tensão – deformação são muito sensíveis a diferentes fatores experimentais (defeitos na prensagem, corte, etc,) realizaram-se no mínimo cinco medidas e destas calculou-se o M_c médio.

Substituindo-se os dados na equação e sabendo-se que E corresponde no gráfico a inclinação, tem-se:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E}$$

$E = 1,31$ (obtido graficamente)

$M_c = 3 \times 0,94 \times 8,314 \times 293 / 1,31$

$M_c = 5600 \text{ g / mol}$

3.9 – Comportamento dos Borrachas Elastômeros frente ao Inchamento

Medidas de inchamento consistem na determinação da quantidade de solvente que é absorvido por um determinado gel.

As medidas de inchamento dos elastômeros vulcanizados foram realizadas da seguinte forma: para cada elastômero foram cortados três pedaços de amostra com massas entre 300 e 600 mg. Estas amostras foram imersas em tolueno e colocadas em um banho termostaticado a 35 °C. Quando se atingiu o equilíbrio, em cerca de dois dias, as amostras foram repesadas.

A fração volumétrica de polímero na amostra inchada, V_r , foi obtida por intermédio da equação 2.7.3. O V_r médio de um determinado elastômero vulcanizado foi obtido fazendo-se a média aritmética dos V_r das três amostras deste vulcanizado.

Exemplo: a partir de três amostras da mistura ESBR/SBR 30/70 da borracha SBR73 com a fração epoxidada contendo 22 % de epóxidos e utilizando-se a equação 2.7.3 e a tabela 3.3.

$$V_r = \frac{V_p}{V_p + V_s} = \frac{m_p / \rho_p}{m_p / \rho_p + m_s / \rho_s}$$

onde:

densidade do polímero: $\rho_p = 0,940 \text{ g / cm}^3$ a 35 °C

densidade do solvente: $\rho_s = 0,867 \text{ g / cm}^3$ a 35 °C

A massa de solvente, m_s , é calculada subtraindo-se da massa de polímero inchado a massa de polímero.

Tabela 3.3 – Exemplo de cálculo para determinação de V_r

Amostras	Massa polímero (g)	Massa polímero inchado (g)	Massa solvente (g)	V_r
A	0,5956	3,0195	2,4239	0,184
B	0,5414	2,6952	2,1538	0,188
C	0,5285	2,5845	2,0560	0,191

Calculando o valor médio da fração volumétrica do polímero obtemos $V_r = 0,187$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como já mencionado anteriormente, um dos objetivos do presente trabalho foi determinar as condições para epoxidar um determinado percentual das ligações duplas da fração butadiênica pertencente a borrachas comerciais SBR. As SBR diferenciam-se entre si pela microestrutura da fração butadiênica e pela sua composição estireno / butadieno.

Além disso, um estudo preliminar do comportamento dos SBR epoxidados em misturas contendo 30 % em massa de SBR epoxidado e 70 % de SBR não-epoxidado foi realizado. O comportamento foi avaliado pela densidade de reticulação determinada a partir de ensaios tensão – deformação e inchamento.

4.1 Epoxidação das Borrachas de SBR

As borrachas, copolímeros aleatórios de poli(estireno – butadieno), SBR10, SBR32, SBR53, SBR73, tiveram a sua fração butadiênica parcialmente epoxidada pelo ácido perfórmico gerado “in situ”, e em condições semelhantes a descrita na literatura por Gnecco e colaboradores² aplicada para uma borracha natural de massa molecular de 84.000 g/mol. Os números 10, 32, 53 e 73 se referem ao percentual molar das unidades vinílicas em relação a fração butadiênica.

Após vários testes preliminares, a epoxidação dos SBR foi realizada em tolueno a 50 °C, observando-se uma relação molar de peróxido de hidrogênio, H₂O₂, para ligações duplas butadiênicas 1,5 : 1 e relação de mols de peróxido de hidrogênio para ácido fórmico de 3 : 1. Nestas condições, o grau de epoxidação da fração butadiênica em relação ao tempo de reação foi monitorado.

A figura 4.1 apresenta os percentuais de epoxidação em função do tempo para todas as borrachas SBR estudadas nas condições acima referidas.

Na figura 4.1 observa-se que, para os mesmos tempos de reação, a borracha SBR10, com apenas 10 % de unidades vinílicas, apresenta os maiores graus de epoxidação, atingindo um valor máximo de cerca de 70 %, enquanto a

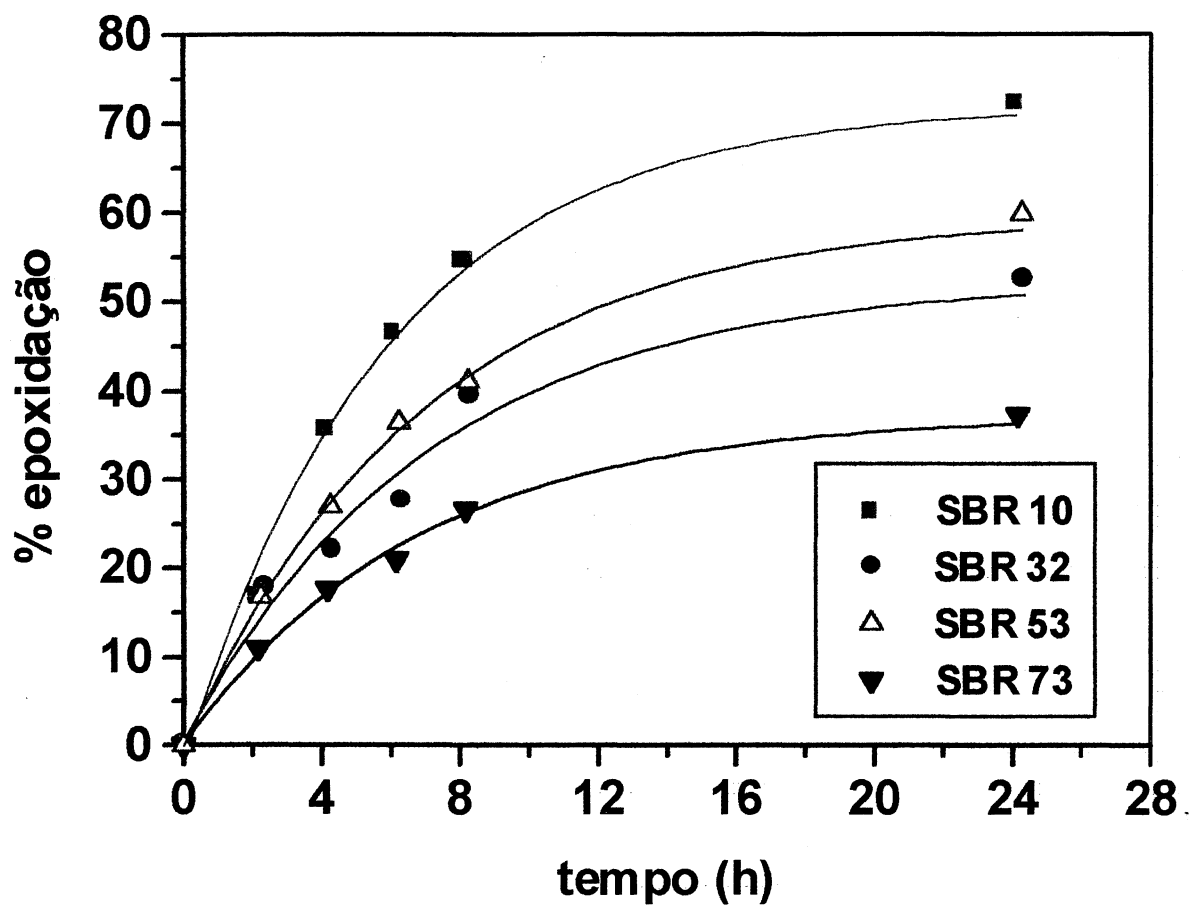


Figura 4.1 – grau de epoxidação (%) x tempo para SBR com diferentes percentuais molares de unidades vinílicas. Temperatura de reação 50 °C e concentração de peróxido de hidrogênio de 18,5 % e ácido fórmico concentrado (98 %).

SBR73, com 73 % de unidades vinílicas, apresenta o menor rendimento, atingindo um valor de cerca de 40 %.

As borrachas SBR32 e SBR53, com 32 % e 53 % de unidades vinílicas, respectivamente, apresentam graus de epoxidação intermediários. Estes resultados nos levam a concluir que a reatividade das unidades butadiênicas *cis* e *trans*-1,4 é maior do que a reatividade das unidades 1,2. Estes resultados são concordantes com observação mencionada na literatura para polibutadienos e compostos diênicos de baixa massa molecular.^{1,20}

Para entender-se o comportamento das borrachas SBR32 e SBR53, deve ser mencionado que a composição da SBR53 é diferente das demais. A SBR53 apresenta na sua composição 8 % em mol de estireno, enquanto as demais borrachas apresentam 15 % em mol (ver tabela 3.1).

A presença da unidade repetitiva de estireno deve influir na reatividade da unidade butadiênica vizinha ao mesmo. Portanto, o fato da SBR53 apresentar maior teor de unidades 1,2, deve ser compensada pelo fato deste apresentar menor teor de estireno.⁹

Para tornar este efeito mais claro, é apresentado na figura 4.2, a variação no grau de epoxidação por mol de butadieno em relação ao tempo. Convém lembrar que em um mol de SBR53 há 0,92 mols de butadieno e, nas demais, 0,85 mols. Observa-se que ao calcular-se o percentual de epoxidação em relação ao número de mols de butadieno presente nenhuma diferença significativa foi observada quanto a ordenação relativa das curvas referentes às borrachas SBR32 e SBR53 e também quanto ao espaçamento entre estas curvas.

Na figura 4.3, que relaciona o grau de epoxidação por mol de estireno, a mesma sistemática foi adotada. Observa-se que há um afastamento significativo entre as citadas curvas, indicando que os grupos estirênicos exercem influência sobre a velocidade.

A literatura¹ ao mencionar a reatividade dos diferentes polidienos em relação à epoxidação, coloca os copolímeros de estireno / butadieno como um dos menos reativos, perdendo apenas para o policloropreno.

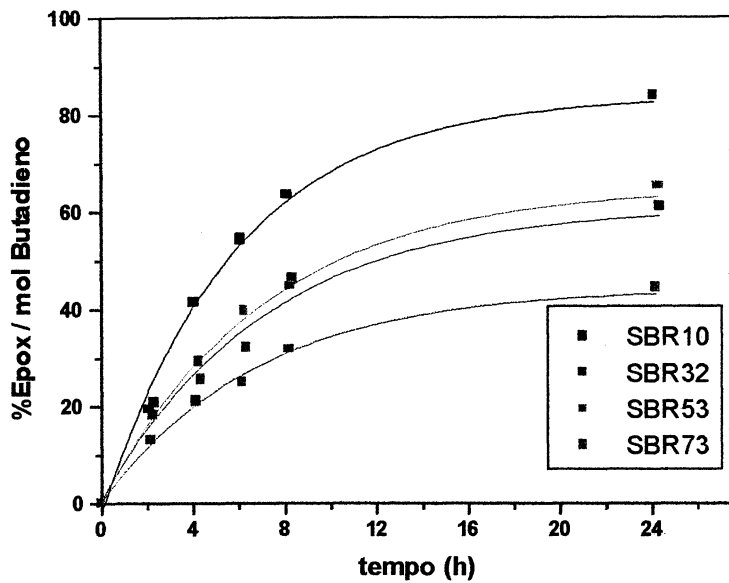


Figura 4.2 – Epoxidação por mol de butadieno x tempo para SBR com diferentes frações vinílicas. Temperatura de reação 50 °C e concentração de peróxido de hidrogênio de 18,5 %.

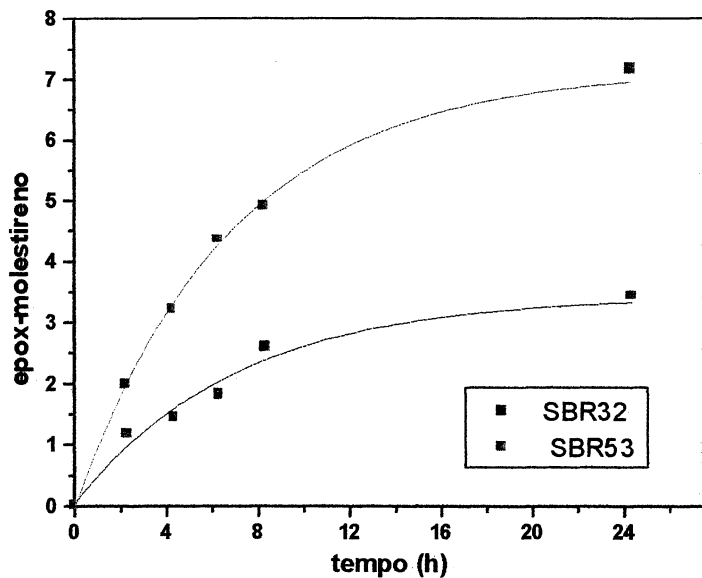


Figura 4.3 – Epoxidação por mol de estireno para SBR32 e SBR53. Temperatura de reação 50 °C e concentração de peróxido de hidrogênio de 18,5%.

O autor justifica a ordem de reatividade argumentando que qualquer grupo adjacente doador de elétrons, contribui para o aumento da reatividade, enquanto que grupos que removem elétrons da dupla ligação baixam a reatividade.

Quanto ao efeito do estireno na epoxidação das borrachas de SBR, há controvérsias entre autores. Poucos estudos sistemáticos foram efetuados.⁹

4.1.1 – Determinação Quantitativa do Percentual de Epoxidação

A determinação quantitativa do percentual de epoxidação, à semelhança da grande maioria dos trabalhos apresentados na literatura,^{2,7,10,20} foi realizada por RNM de ¹H. Optou-se por este método por ser rápido e, no intervalo ao qual foi aplicado, apresenta boa precisão.¹

A análise de infravermelho torna-se muito difícil, pois, para o SBR não existem bandas de fácil identificação que pudessem ser utilizadas para normalizar e quantificar os resultados.

Não se aplicou o método da titulação, pois este, segundo a literatura,¹ quando aplicado à borracha natural só se mostrou eficiente para graus de epoxidação de até 10 %.

A figura 4.4 apresenta espectros da SBR32 não-epoxidada (a) e SBR32 epoxidada (b) e (c) com grau de epoxidação de 18 % e 34 %, respectivamente, com a identificação dos hidrogênios utilizados para o cálculo do percentual de epoxidação.

No espectro de RMN de ¹H para a borracha não-epoxidada, figura 4.4, ocorrem picos de interesse: a) na região de 6,85-7,20 ppm referentes aos cinco hidrogênios do anel benzênico da parte estirênica do polímero; b) em 5,25 ppm relativo a dois hidrogênios *cis* e *trans* e um hidrogênio vinílico da fração butadiênica e c) em 4,90 referente a dois hidrogênios metilênicos vinílicos. Com base na intensidade destes picos é possível determinar-se a composição das frações estirênicas e butadiênicas e na fração butadiênica, o percentual em unidades vinílicas e *cis/trans*. Para tanto, utiliza-se o valor das áreas normalizadas

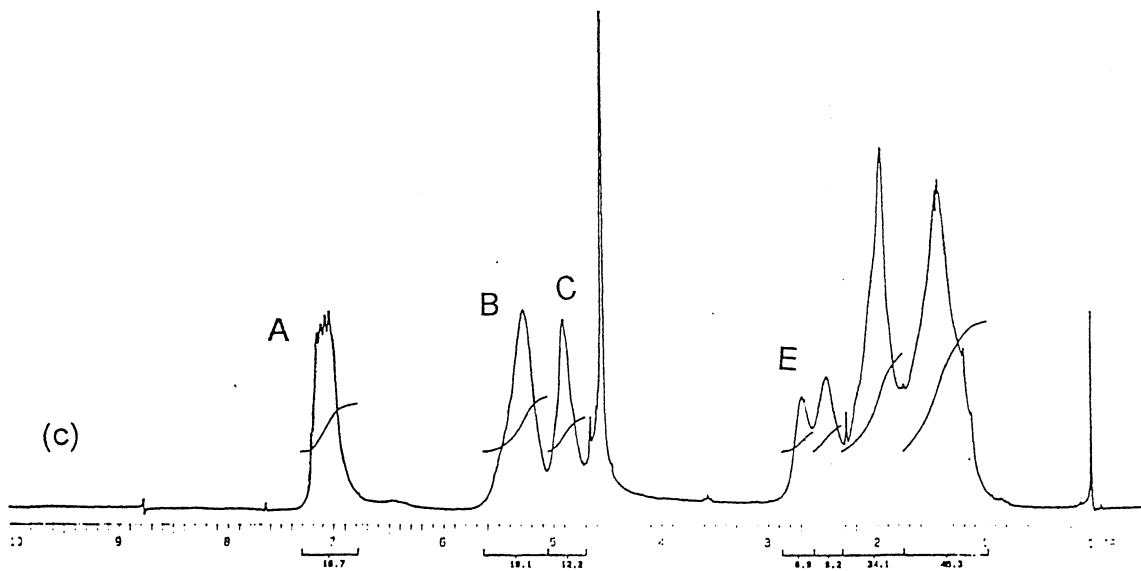
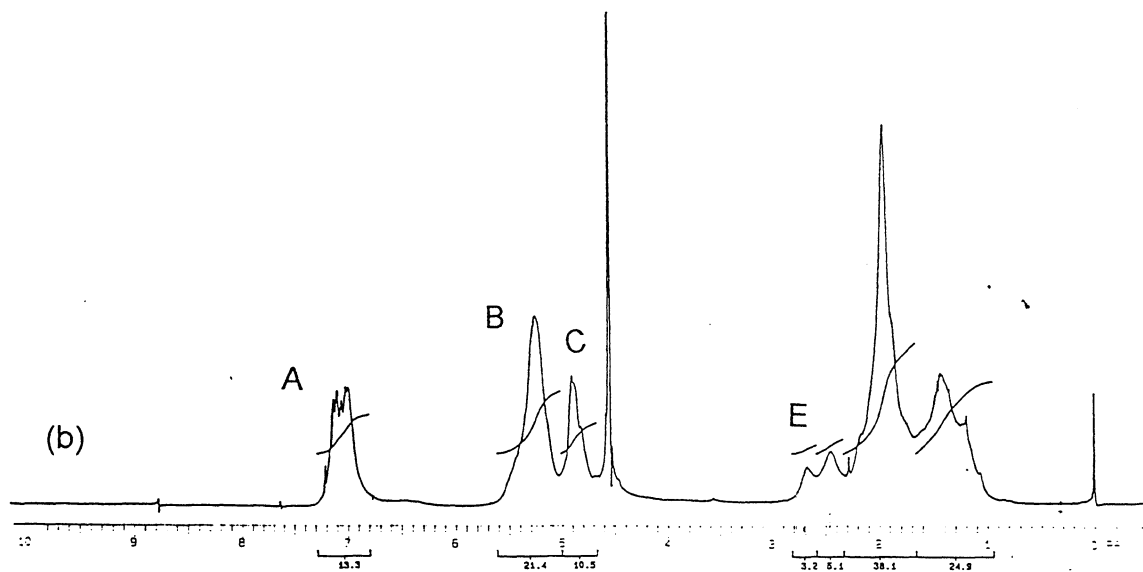
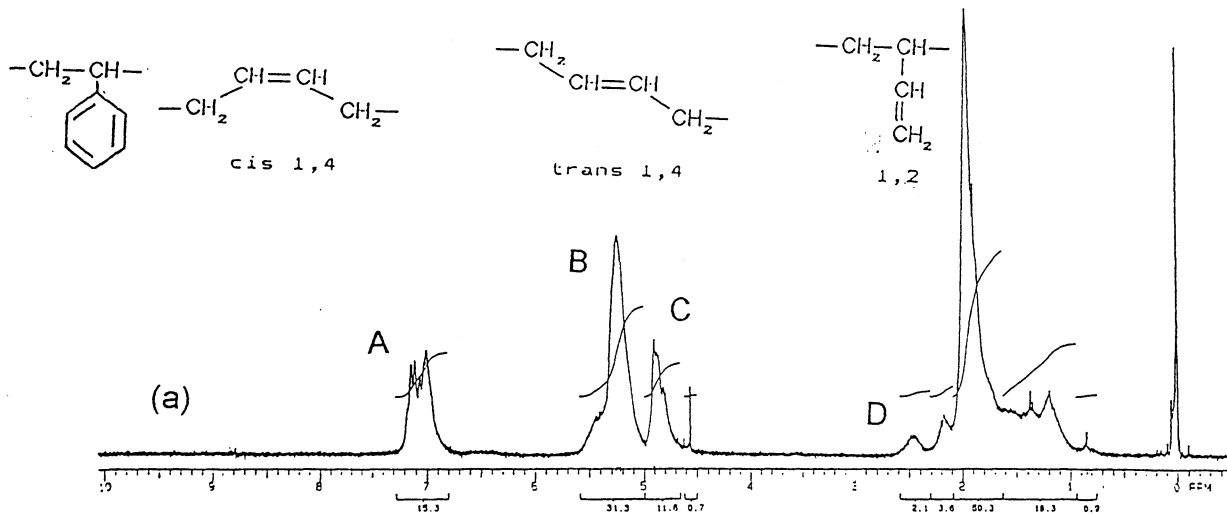


Figura 4.4 – Espectros de RMN de ^1H da borracha SBR32 não-epoxidada (a) e SBR32 epoxidada em 18 % (b) e 34 % (c).

relativas aos hidrogênios aromáticos, *cis-trans* e vinílicos, conforme apresentado na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Quadro resumo para o cálculo do percentual de epoxidação

Ítems Fig 4.4	ppm	Tipo de H	Nº de H	Área unitária
A	7,20 – 6,85	estirênico	5	$A_A / 5$
B	5,25	2 H <i>cis/trans</i> 1 H vinílico	3	$A_B = 2H_{1,4} + 1H_{1,2}$
C	4,90	vinílico	2	$A_C / 2$
D	2,48	metínico (estireno)	1	$A_A / 5$
E	2,70 e 2,45	metínico (epóxido)	2	$A_E / 2$

O percentual de estireno é calculado (eq. 4.1.1.1) pela razão entre a área correspondente a um hidrogênio aromático e o somatório das áreas unitárias dos hidrogênios referentes à parte aromática, *cis-trans* e vinílica. O percentual de unidades butadiênicas será o complemento em relação a fração estirênica. O resultado é expresso em percentual molar. Para obtenção do percentual em massa é necessário levarmos em consideração as massas moleculares das unidades de estireno e butadieno.

$$\%_{\text{estireno}} = \frac{H_{\text{estireno}}}{H_{\text{estireno}} + H_{\text{cis/trans}} + H_{\text{vinil}}} \times 100 \quad \text{eq. 4.1.1.1}$$

O percentual vinílico é calculado em relação ao total das unidades butadiênicas presentes. Desta forma o percentual vinílico é a razão entre a área unitária dos prótons vinílicos e o somatório das áreas unitárias dos hidrogênios vinílicos e *cis-trans* (eq. 4.1.12).

$$\%_{\text{vinil}} = \frac{H_{\text{vinil}}}{H_{\text{vinil}} + H_{\text{cis/trans}}} \times 100 \quad \text{eq. 4.1.1.2}$$

A partir dos espectros de RMN de ^1H não se consegue determinar o percentual de unidades *cis* e *trans* separadamente. As regiões dos picos aromáticos, *cis-trans* e vinílicos citados acima são apenas de referência, pois ocorrem pequenas variações no posicionamento destes picos em cada uma das borrachas estudadas.

Durante a reação de epoxidação há uma redução das áreas referentes aos hidrogênios *cis-trans* e vinílicos e o simultâneo surgimento de sinais referente aos hidrogênios metínicos dos grupos epóxidos em 2,70 ppm e 2,45 ppm, figura 4.4 b e c.

Nas borrachas não-epoxidadas observa-se, ainda, um sinal em 2,48 ppm atribuído ao hidrogênio metínico das unidades estirênicas do copolímero, e portanto, com área correspondendo a um quinto da área formada pelos hidrogênios aromáticos. Para o cálculo do percentual de epoxidação, esta área foi subtraída da área referente aos hidrogênios do anel epóxido porque ocorre uma sobreposição. Com graus de epoxidação superiores a 50 %, o material epoxidado torna-se insolúvel em CCl_4 , solvente utilizado para solubilizar as borrachas para a análise de RMN. Nesta situação, optou-se por solubilizar o material em clorofórmio deuterado e com relação ao espectro obtido, trabalhar com as alturas dos picos (normalmente os cálculos são feitos em relação às áreas) e como o pico relativo ao clorofórmio surge em um dos extremos da área relativa aos hidrogênios aromáticos, 7,25 ppm, pode-se eliminar graficamente a altura relativa ao pico do clorofórmio. O cálculo genérico do percentual de epoxidação é dado sempre em relação a área correspondente a um único hidrogênio para cada uma das estruturas citadas e a fórmula correspondente é dada por:

$$\%epox = \frac{A_{epox} - A_{IHest}}{(A_{epox} - A_{IHest}) + A_{1,4} + A_{1,2}} \times 100 \quad \text{eq 4.1.1.3}$$

4.1.2 – Análise das borrachas SBR por RMN de ^{13}C

Pelo espectro de RMN de ^{13}C , figura 4.5, pode-se observar o surgimento de sinais na região entre 55 e 60 ppm correspondentes aos carbonos do anel de oxirano.

Na literatura^{68,69}, são assinalados sinais em 56,5 e 58,5 ppm em polibutadienos epoxidados relativos aos carbonos *cis* e *trans* do anel epóxido respectivamente. Nos espectros das borrachas SBR estudadas, surgem três sinais nesta região, ficando difícil fazer uma identificação imediata.

Os sinais situados na região entre 112 e 118 ppm correspondem aos carbonos metilênicos ($=\text{CH}_2$). Os sinais em torno de 112,8 ppm foram atribuídos aos carbonos metínicos da ligação dupla 1,4.

Os sinais em 142 e 146 ppm foram atribuídos aos carbonos metínicos da dupla ligação vinílica. Os sinais em 126 ppm correspondem aos carbonos do anel aromático.

Não se observa o surgimento de sinais acima de 150 ppm que indicaria a presença de produtos de reação secundária como formiatos, nem sinais relativos a carbonos ligados a hidroxila na região de 70 – 80 ppm .

Estes resultados reforçam as evidências obtidas pelos espectros de IV, como será visto a seguir, demonstrando que, nas condições estudadas, o sistema de epoxidação empregado não conduz à formação de produtos de reação secundária.

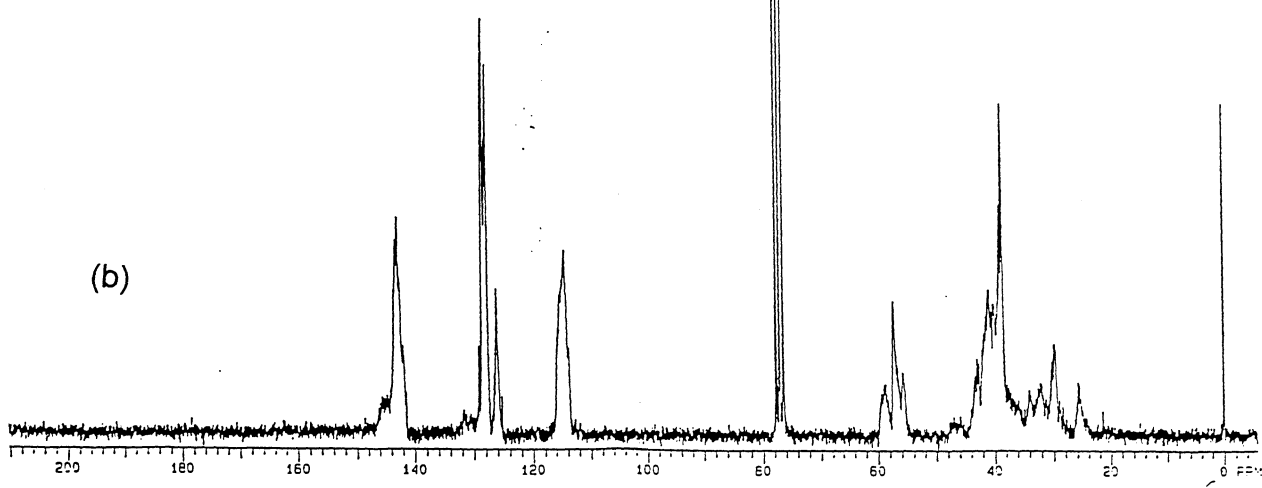
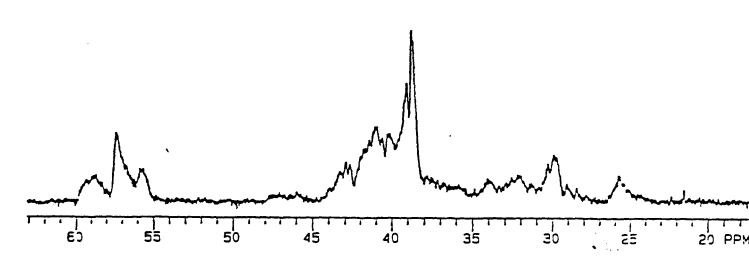
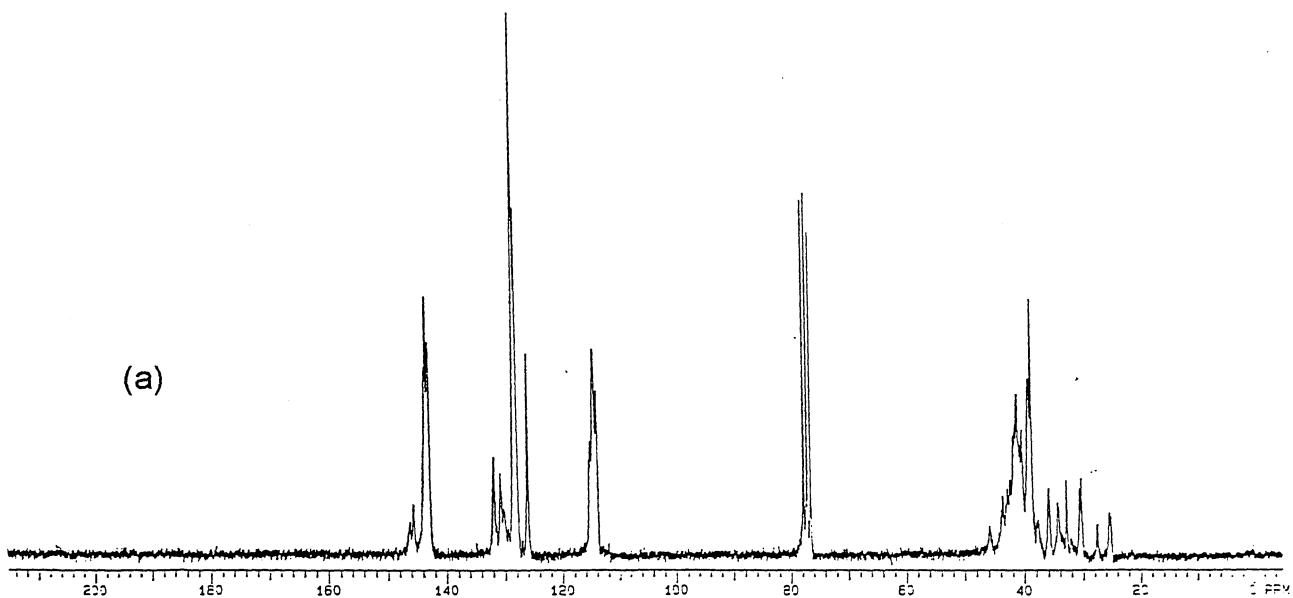


Figura 4.5 – Espectros de RMN de ^{13}C da borracha SBR73 não-epoxidada (a) e SBR73 epoxidada com 47 % (b).

4.1.3 – Controle das Reações Secundárias durante a Epoxidação

Uma das reações mais indesejáveis na epoxidação de polidienos em solução é a reação de gelificação do sistema. A reação de gelificação consiste na interligação química das macromoléculas gerando um produto insolúvel. Mesmo com altos teores de epoxidação, nas condições utilizadas neste trabalho, nunca observou-se a formação de gel.

Segundo a literatura, o RMN de ^1H detecta também a presença de produtos de reações secundárias. Dióis apresentam picos em 3,40 e 1,03 ppm enquanto éteres cíclicos surgem em 3,90 e 1,10 ppm.³ Há referência¹ a o sinal em 3,65 como sendo de tetrahidrofurano.

Neste trabalho, o controle de produtos secundários foi efetuado por espectroscopia de infravermelho, RMN de ^1H e RMN de ^{13}C .

Pelos espectros pode-se observar que a concentração de produtos de reações secundárias é insignificante. Segundo a literatura, os produtos de reação secundária mais comumente formados são a abertura do anel epóxico gerando grupos hidroxila (dióis) com banda de absorção em $3.200\text{-}3.500\text{ cm}^{-1}$, ésteres com banda de absorção em $1.680\text{-}1.789\text{ cm}^{-1}$ e éteres cíclicos com banda de absorção entre $1.070\text{ e }1.100\text{ cm}^{-1}$.^{1,3} As figuras 4.6 e 4.7 apresentam espectros de infravermelho para as borrachas SBR32 não-epoxidada (a) e epoxidada a 20 % e 51 % (b). A letra (c), nestas figuras, representa a subtração dos espectros das borrachas epoxidadas e não-epoxidadas. Observa-se um sinal largo em 3450 cm^{-1} no espectro da figura 4.6(b), referente à SBR32 51 % epoxidada, mas de pequena intensidade. Interessante notar que este espectro está expandido em relação ao da borracha não-epoxidada.

Quanto às demais reações secundárias, como abertura de anel, furanização, se presentes, estão em baixo percentual pois não foram detectados por RMN de ^1H , tão pouco por infravermelho, na grande maioria das amostras.

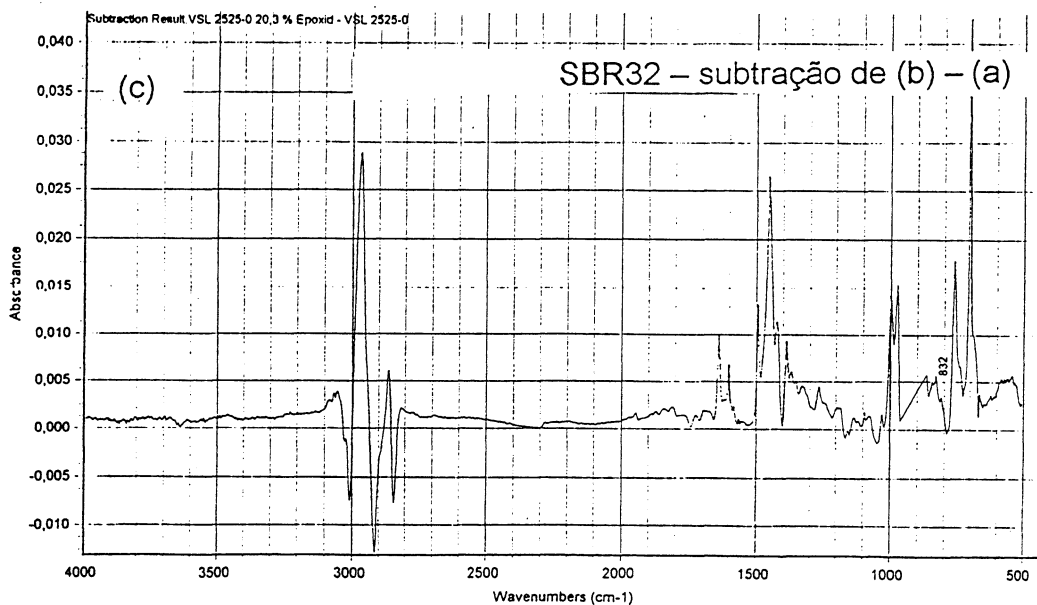
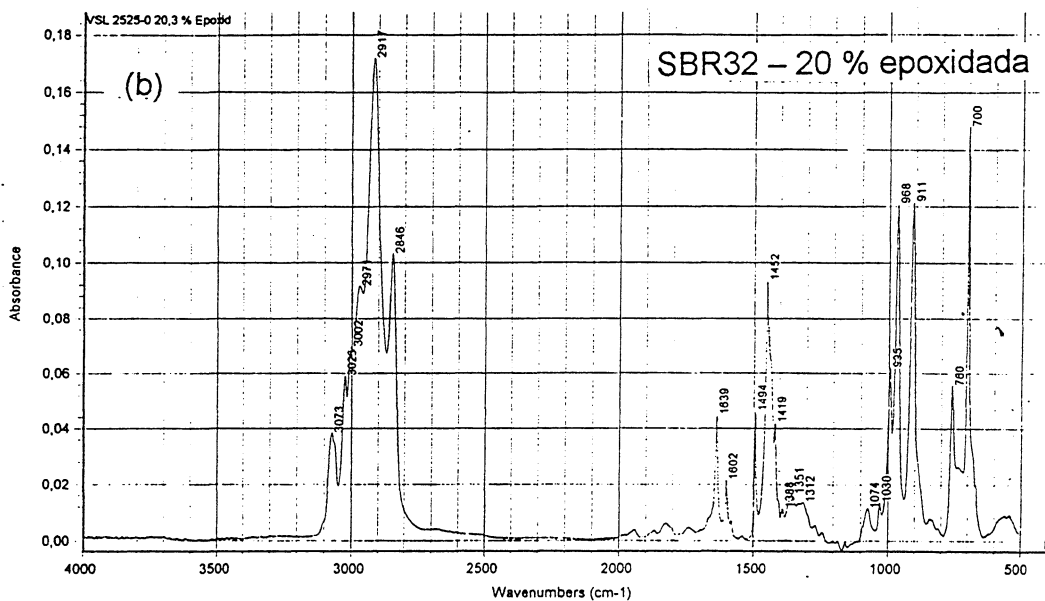
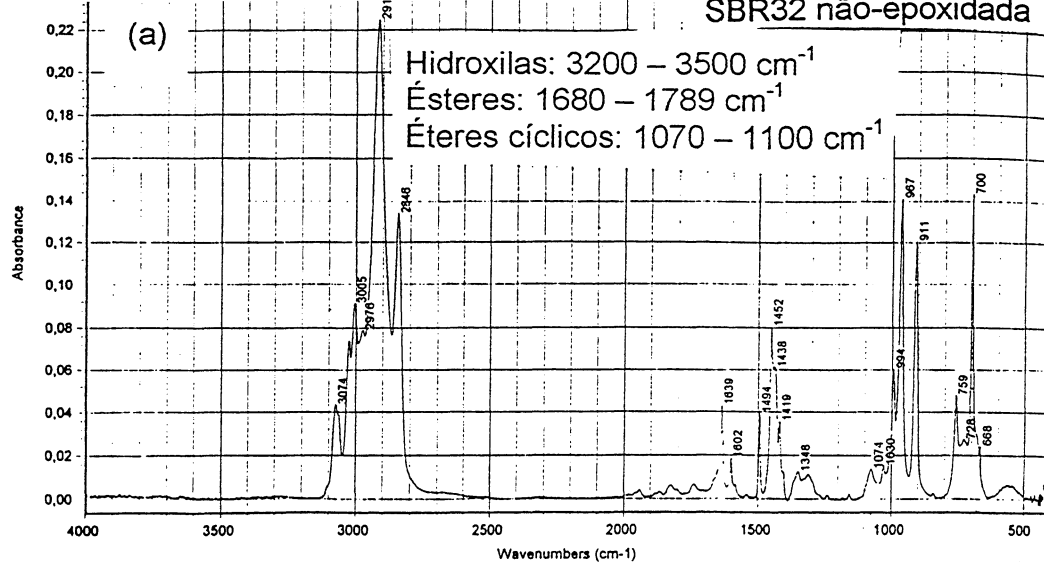


Figura 4.6 – Espectros de infravermelho para a borracha SBR32 não-epoxidada (a), SBR32 epoxidada em 20 % (b) e (c) espectro obtido da subtração de (b) - (a).

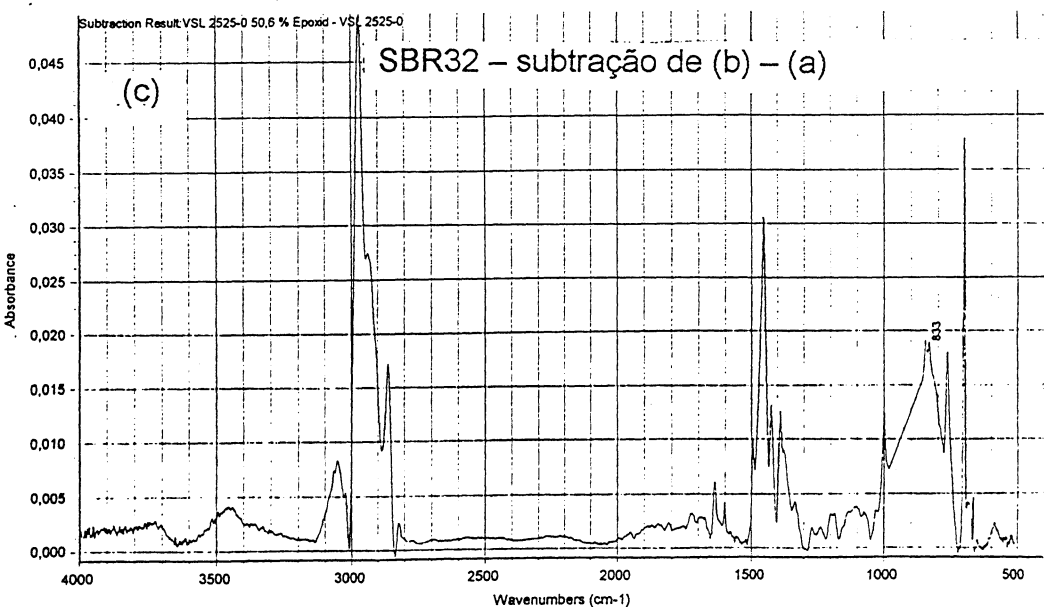
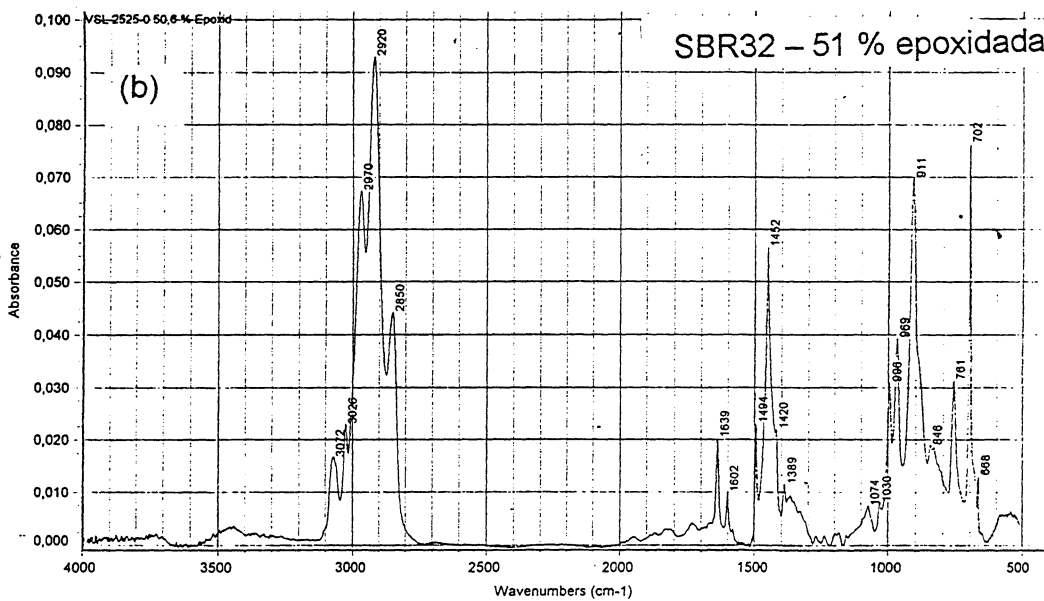
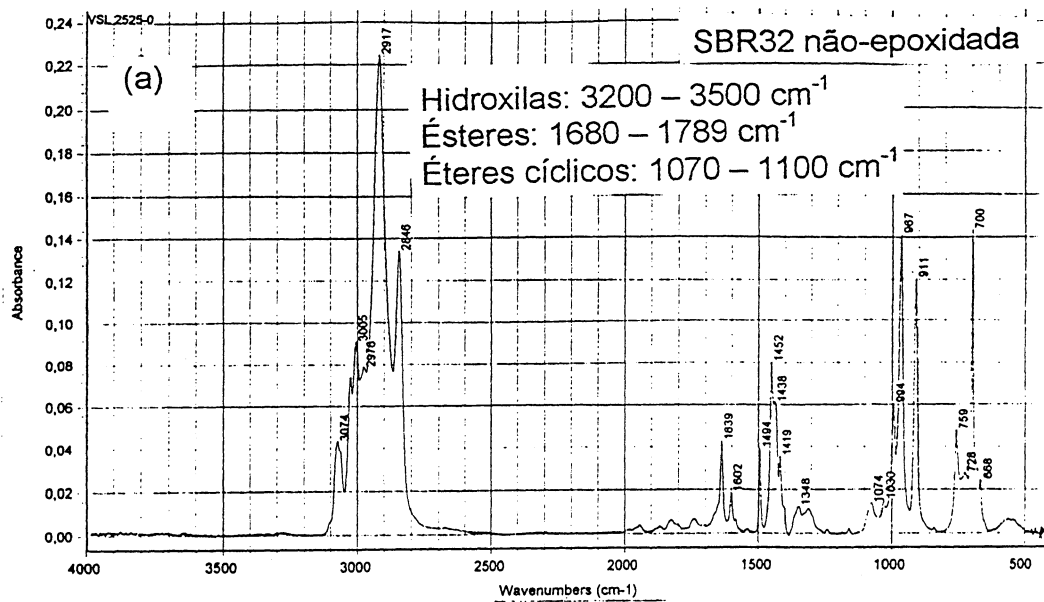


Figura 4.7 – Espectros de infravermelho para a borracha SBR32 não-epoxidada (a), SBR32 epoxidada em 51 % (b) e (c) espectro obtido da subtração de (b) - (a).

Algumas amostras, esporadicamente, apresentaram algum pequeno sinal em 3,55 ppm devido, provavelmente, à presença de tetrahidrofurano.

4.1.4 – Efeito da Concentração da Água Oxigenada no Meio Reacional

Como já discutido anteriormente no item 2.4, existem diversos fatores que influenciam a velocidade e o rendimento da reação de polidienos.

Não é suficiente manter-se constante a temperatura, concentração de borracha e as quantidades molares relativas de peróxido de hidrogênio por ligações duplas butadiênicas e por ácido fórmico. A concentração da água oxigenada a ser adicionada, bem como a sua concentração no meio reacional, devem ser mantidas constantes para se obter reprodutibilidade nos resultados.

No presente trabalho, o monitoramento da reação sempre foi efetuado epoxidando-se 20 g de borracha. Já para a obtenção de maiores quantidades de borrachas epoxidadas, partiu-se de 80 g de SBR. Para poder-se aplicar as condições de monitoramento definidas nos ensaios de 20 g à quantidades maiores de borracha, o volume de solução polimérica, a quantidade de água oxigenada e a velocidade de adição de água oxigenada teve de ser aumentada. Na ausência destes cuidados, observa-se um comportamento diferenciado do sistema

A figura 4.8 apresenta o rendimento da reação de epoxidação em percentuais molares, em função do tempo, para SBR10, onde a concentração de água oxigenada adicionada foi de 18,5 % (m / m) e de 32,2 % (m / m). O tempo de adição do peróxido de hidrogênio a 18,5 % foi aproximadamente o dobro que o do peróxido mais concentrado, ou seja, a taxa de adição de H_2O_2 foi mantida o mais constante possível. O rendimento da reação para a água oxigenada mais concentrada foi muito maior para o mesmo tempo de reação.

Foi realizado, nas mesmas condições, um ensaio com a borracha SBR73 com um único ponto de amostragem e obtivemos 21 % em epóxidos para a reação produzida com peróxido de hidrogênio a uma concentração de 18,5 %. Quando foi utilizado peróxido de hidrogênio a 32,2 %, o rendimento foi de 47 %.

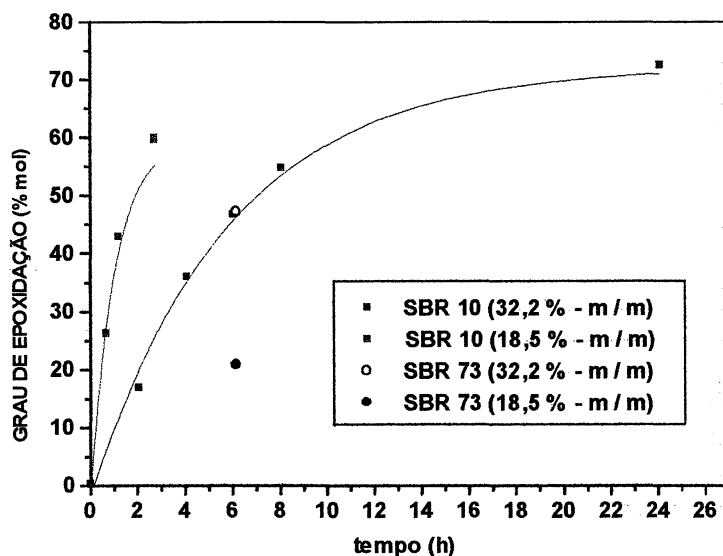


Figura 4.8 – Grau de Epoxidação em função do tempo de reação para SBR10 e SBR73 em diferentes concentrações de H_2O_2 na temperatura de $50^\circ C$.

Estes resultados confirmam a hipótese de que a reação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem em relação à água oxigenada. A etapa determinante da reação é a formação do ácido perfórmico, pela reação do ácido fórmico com a água oxigenada (figura 2.2). O fato da segunda etapa (figura 2.2) ser rápida e regenerar o ácido fórmico faz com que a concentração deste permaneça constante no meio reacional.

4.1.5 – Avaliação da Temperatura de Transição Vítrea das Borrachas Epoxidadas

Como já discutido anteriormente, item 2.8.6, a introdução de grupos polares, incluindo-se o grupo epóxido, diminui a flexibilidade da cadeia polimérica principal, o que se reflete no aumento da temperatura de transição vítrea dos polímeros modificados.

A figura 4.9 apresenta as temperaturas de transição vítrea dos respectivos SBR modificados e não-modificados

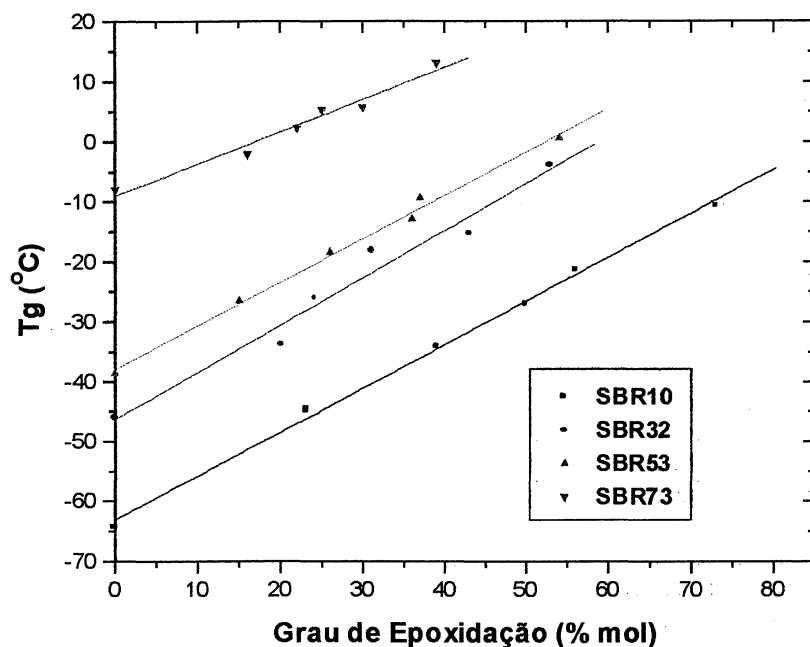


Figura 4.9 – Variação da Tg em função do percentual de epoxidação para as diferentes borrachas. Os valores de Tg foram determinados a uma velocidade de aquecimento de 10 K por minuto.

A temperatura de transição vítrea das borrachas não-modificadas igualmente varia em função do teor de estireno e do teor de unidades vinílicas.

Observa-se desta forma, uma Tg de $-64,37\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a SBR10 (não-modificada) e uma Tg de $-7,96\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a SBR73. Quanto maior o teor de unidades vinílicas, maior a temperatura de transição vítrea.

A proximidade das temperaturas de transição vítrea entre a SBR32 e a SBR53 deve-se ao fato da SBR53 conter um menor teor de estireno na sua composição.

Nas séries de amostra com igual teor vinílico ocorreu uma elevação da temperatura de transição vítrea, Tg, com o grau de epoxidação. Observa-se uma correlação linear entre as Tg das amostras com os diferentes graus de epoxidação. A elevação da Tg ($0,8\text{ K}$ por percentual molar de epóxido) em função

da concentração crescente dos anéis epóxidos está de acordo com a literatura⁶⁶. Burfield⁶⁷ e colaboradores encontraram, igualmente, um aumento desta ordem de grandeza. Como a epoxidação consiste na substituição de uma ligação dupla entre carbonos por um anel epóxido, que contém um átomo altamente eletronegativo, o oxigênio, a polarização do meio aumenta a medida que o grau de epoxidação se torna maior. A amplitude das forças de atração intermoleculares são ampliadas pela presença do átomo de oxigênio. Desta forma, para ser mantido o mesmo grau de mobilidade das cadeias poliméricas, é necessária uma maior quantidade de energia, sendo esta evidenciada pela elevação da temperatura de transição vítrea.

Conforme observado na figura 4.9, as retas obtidas para as diferentes borrachas são aproximadamente paralelas e com valores crescentes para a Tg para os mesmos graus de epoxidação nas borrachas com diferentes teores vinílicos.

4.2 Comportamento das borrachas SBR reticuladas

Para que uma borracha possa ter aplicação como elastômero a mesma deve ser reticulada ou vulcanizada. O termo genérico “cura” também é utilizado. O termo reticulação é de aplicação genérica e é usado para designar a formação de uma rede tridimensional pelo uso de um peróxido, enquanto o termo vulcanização é mais comumente utilizado ao se utilizar enxofre como agente de cura.

Com a finalidade de avaliar o comportamento frente à cura e suas respectivas propriedades, amostras das SBR puras (não epoxidadas) e misturas contendo 30% em massa de borracha epoxidada, em percentuais variados e 70% em massa de borracha pura foram submetidas à reticulação com dois sistemas de cura: peróxido de dicumila e com o sistema S/CBS.

Em ambas as situações fez-se a curva reométrica para determinar o tempo ótimo de vulcanização, conhecido como t_{90} , que é o tempo necessário para que seja alcançado 90% do torque máximo no reômetro de disco oscilante. A partir do t_{90} , as amostras foram curadas em prensa e sua densidade de reticulação avaliada a partir do tratamento dos dados dos ensaios de tensão-deformação.

As propriedades de reticulados elastoméricos são, geralmente, determinadas a partir da deformação uniaxial, isto é, a partir de experimentos de tensão-deformação. A pequenas deformações ($\alpha \rightarrow 1$) a tensão σ varia linearmente com a deformação. Segundo a equação 2.6.3 obtém-se a partir da inclinação o módulo de Young, E , o qual é diretamente proporcional à densidade de reticulação, ou seja, ao número de pontos ou ao número de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume. Da mesma forma, a partir dos gráficos de Mooney-Rivlin, com extrapolação a deformações infinitas, obtém-se o valor da constante $2C_1$ a qual está relacionada com a densidade de reticulação pela equação 2.6.17. Calcula-se o respectivo M_c , Mooney-Rivlin, pela equação 2.6.2.

Todas as amostras foram caracterizadas por medidas de tensão-deformação para avaliar as propriedades elásticas e densidade de reticulação.

4.2.1 Reticulação das SBR com o sistema peróxido de dicumila, DCP.

No estudo com peróxido de dicumila, trabalhou-se com as borrachas SBR32, SBR53 e SBR73. Amostras puras e misturas 30/70, com diferentes graus de epoxidação foram obtidas e seu comportamento avaliado em função do teor de vinila, do grau de epoxidação e da concentração do agente de cura.

4.2.1.1 Ensaio no Reômetro de Torque – Curvas Reométricas

4.2.1.1.1 Influência do teor de vinila sobre o t_{90} e o torque

A tabela 4.2 apresenta os principais parâmetros dos ensaios reométricos (curva reométrica) para as diferentes borrachas reticuladas com 0,25 phr de DCP, a 180°C.

Tabela 4.2 Parâmetros reométricos para as borrachas SBR32, SBR53 e SBR73 e suas respectivas misturas 30/70. DCP = 0,25 phr, Temperatura de reticulação: 180°C

BORRACHA/ MISTURA	t_{90} (min)	Δ Torque (MH-ML) (lb.in)
SBR32	11,61	32,00
SBR53	7,38	44,20
SBR73	7,56	34,80
ESBR/SBR32 – 21% epox*	10,53	34,20
ESBR/SBR53– 24 % epo*	10,71	47,40
ESBR/SBR73– 22 % epox*	9,18	37,30

* O grau de epoxidação refere-se à componente ESBR da mistura.

Analisando-se os dados observa-se uma redução no tempo para atingir-se o t_{90} quando se passa de borrachas de menor teor vinílico na microestrutura da fração butadiênica para as borrachas com maior percentual neste isômero. A literatura^{21,66} informa a respeito da maior reatividade das ligações vinílicas quando reticuladas com DCP em função do menor impedimento estérico desta microestrutura para este tipo de reação.

Na análise do torque, para trabalhar-se sempre com o mesmo referencial, utilizou-se a diferença entre o torque máximo (MH) e o torque mínimo (ML) visto que o torque mínimo, ML, indica a viscosidade da mistura antes da reticulação e esta pode ser influenciada pelo trabalho mecânico no misturador e pela massa molecular da borracha.

O teor vinílico das borrachas SBR influencia pouco a variação do torque. O fato da borracha SBR53 apresentar uma variação maior do que as demais deve-se a sua maior massa molecular, de 236.700 g/mol; enquanto a SBR32 e a SBR73 apresentam massa molecular de 187.000 e 188.600 g/mol, respectivamente. Estas apresentam valores muito próximos para a diferença nos respectivos torques.

As misturas apresentaram uma variação de torque (MH-ML) um pouco maior do que as respectivas borrachas puras, isto deve-se, provavelmente, à introdução dos grupos epóxidos que devem conferir uma maior rigidez à cadeia.

4.2.1.1.2 Influência do grau de epoxidação sobre o t_{90} e o torque

A tabela 4.3 apresenta os valores dos parâmetros das curvas reométricas para misturas 30/70 em comparação com as borrachas puras.

Tabela 4.3 - Parâmetros reométricos para as misturas 30/70 das borrachas SBR32, SBR53 e SBR73. DCP = 0,25 phr, Temperatura de reticulação: 180°C, ESBR = borracha epoxidada

BORRACHA/ MISTURA	t_{90} (min)	Δ Torque (MH-ML) (lb.in)
SBR32	11,61	32,00
ESBR/SBR32- 21% epox.	10,53	34,20
SBR53	7,38	44,20
ESBR/SBR53– 24% epox.	10,71	47,40
ESBR/SBR53– 35 % epox.	11,16	46,80
SBR73	7,56	34,80
ESBR/SBR73– 22 % epox.	9,18	37,30

Comparando-se os t_{90} das misturas com os das borrachas não-epoxidadas observa-se uma nítida elevação nos tempos de vulcanização para a SBR53 e SBR73. Isto pode ser creditado ao efeito dos grupos epóxidos e a redução no número de ligações duplas disponíveis para a vulcanização, apesar desta diminuição ser relativamente pequena. A SBR32 apresentou um comportamento diferenciado.

4.2.1.1.3 Influência da concentração do agente de cura, DCP sobre o t_{90} e o torque

A tabela 4.4 apresenta os valores dos parâmetros das curvas reométricas para a borracha SBR32 e suas respectivas misturas 30/70 para a concentração de DCP de 0,25 e 0,50 phr.

Tabela 4.4 - Parâmetros reométricos para a borracha SBR32 e suas respectivas misturas 30/70. DCP = 0,25 phr e 0,50 phr. Temperatura de reticulação: 180 °C, ESBR = borracha epoxidada

BORRACHA	t_{90} (min)	Δ Torque (MH-ML) (lb.in)
SBR32 DCP= 0,25 phr	11,61	32,00
ESBR/SBR32– 21% epox DCP= 0,25 phr	10,53	34,20
ESBR/SBR32 – 21 % epox DCP= 0,5 phr	9,45	48,40
ESBR/SBR32– 53 % epox DCP= 0,5 phr	11,25	46,90

Neste item, o número de amostras analisadas é muito pequeno. Estes testes preliminares foram realizados com a finalidade de se estabelecer as melhores condições para se ter reticulados com boas propriedades mecânicas. A influência da concentração do DCP, só pode ser avaliada na amostra ESBR/SBR32 a qual foi reticulada com 0,25 e 0,50 phr de DCP. Nestas amostras, todos os demais fatores foram mantidos constantes e apenas variou-se a concentração do DCP. Ocorreu um pequeno decréscimo no valor de t_{90} . Este seria um comportamento esperado, visto que a velocidade de reticulação é maior quando a concentração de peróxido é maior.

O fato da amostra ESBR/SBR32 (53% epox.) apresentar um t_{90} maior deve-se ao alto percentual de grupos epóxidos presentes, que como foi visto, no item anterior, fazem com que o t_{90} aumente. Temos, provavelmente, neste caso, dois efeitos concomitantes e de direção oposta.

O aumento no torque deve-se ao aumento da densidade de reticulação.

4.2.1.2 Ensaios de tensão-deformação - determinação da densidade de reticulação.

A figura 4.10 apresenta as curvas de tensão-deformação para as borrachas puras SBR32, SBR53 e SBR73, reticuladas com 0,25 phr de DCP, a 180 °C. Pode-se observar que na região de pequenas deformações, estas pouco se diferenciam no seu comportamento mecânico. Observa-se um aumento na tensão de ruptura, com o aumento do teor de vinila. A borracha SBR73 apresentou maior tensão e elongação de ruptura.

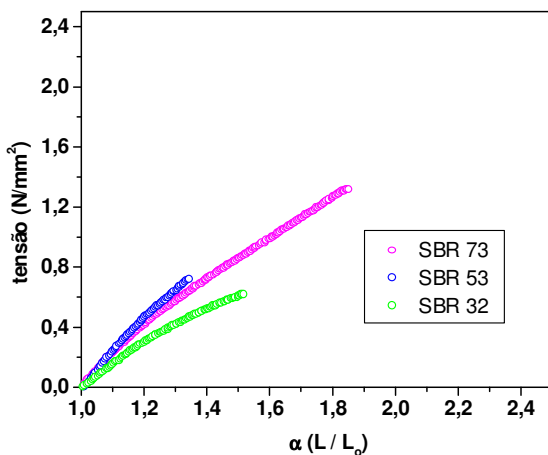


Figura 4.10 Curvas de tensão-deformação para as borrachas puras SBR32, SBR53 e SBR73, reticuladas com 0,25 phr de DCP. Reticulação a 180°C. Condições do ensaio: 20°C e velocidade de 10mm/min.

A figura 4.11 apresenta o comportamento mecânico das misturas 30/70 com grau de epoxidação próximo a 20%.

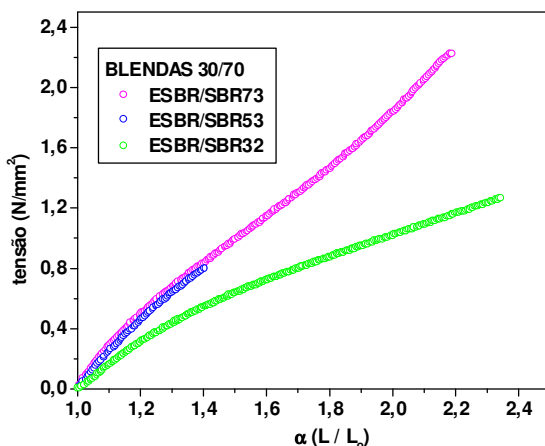


Figura 4.11 Curvas de tensão-deformação para as misturas 30/70 ESBR/SBR32, ESBR/SBR53 e ESBR/SBR73, reticuladas com 0,25 phr de DCP. Reticulação a 180°C. Condições do ensaio: 20°C e velocidade de 10mm/min.

O comportamento mecânico para estas misturas epoxidadas reproduziu o comportamento das SBR puras. Tanto os valores de tensão como os de

alongação, L/L_0 , aumentaram em relação às borrachas não-epoxidadas. A ESBR/SBR53 apresentou uma elevação insignificante das propriedades mecânicas em relação à SBR53.

Os gráficos da figura 4.12 a, b e c comparam os ensaios de tensão – deformação entre borrachas de mesma fração vinílica e suas respectivas misturas. Observa-se que a mistura atingiu sempre maior tensão e alongação de ruptura do que a respectiva borracha pura.

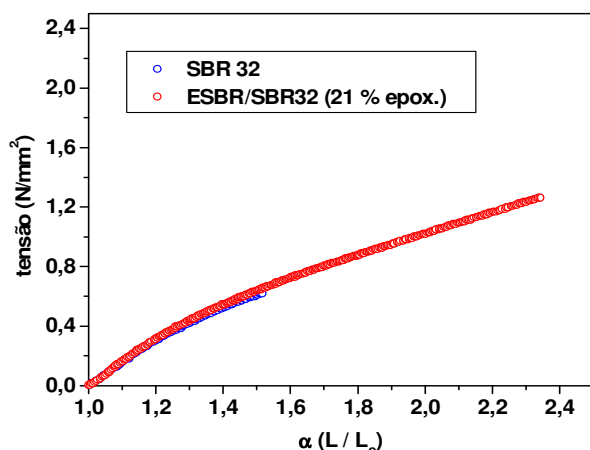


Figura 4.12 a: SBR 32 e ESBR/SBR32 30/70

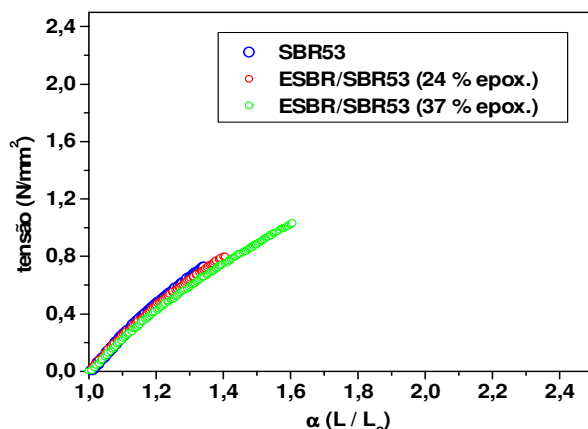


Figura 4.12 b: SBR 53 e ESBR/SBR 53 30/70

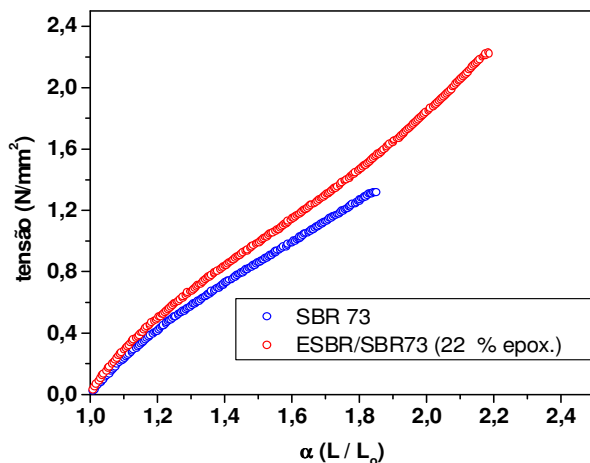


Figura 4.12 c: SBR 73 e ESBR/SBR73 30/70

Figura 4.12-Curvas tensão x deformação, L/L_0 , comparativo entre as borrachas não-epoxidadas e suas respectivas misturas 30/70. (SBR32, SBR53 e SBR73) Condições de ensaio: temperatura: 20°C, velocidade: 10mm/min.

As tabelas 4.5 (a) e (b) apresentam os valores para as constante $2C_1$, o módulo, segundo Mooney-Rivlin para grandes deformações, bem como os valores da densidade de reticulação expressa em número de mols de cadeias elasticamente efetivas por unidades de volume, $v_e = v/V$, e o valor de M_c , massa molecular média das cadeias entre dois pontos de reticulação, para as diferentes amostras.

Tabela 4.5 Valores das constantes $2C_1$, $v_e = v/V$ e M_c para as amostras reticuladas com diferentes concentrações de DCP

a) Concentração de DCP = 0,25 phr

	SBR 32 (32 % Vinil)			SBR 53 (53 % Vinil)			SBR 73 (73 % Vinil)		
Epox* (%mol)	$2C_1$ (N/mm ²)	$v_e \times 10^4$ (mol/cm ³)	M_c (g/mol)	$2C_1$ (N/mm ²)	$v_e \times 10^4$ (mol/cm ³)	M_c (g/mol)	$2C_1$ (N/mm ²)	$v_e \times 10^4$ (mol/cm ³)	M_c (g/mol)
0	0,496	2,04	4.600	0,691	2,84	3.250	0,781	3,18	2.950
22	0,542	2,22	4.200	0,841	3,45	2.650	0,761	3,12	3.000
37	-	-	-	0,883	3,62	2.550	-	-	-

(b) Concentração de DCP = 0,50 phr

	32 % Vinil		
% Epox	$2C_1$ (N/mm ²)	$v_e \times 10^4$ (mol/cm ³)	M_c (g/mol)
21	0,958	3,86	2.400
53	0,822	3,53	2.800
56	0,811	3,37	2.800

$2C_1$ = valores médios, obtidos a partir de 3 a 5 corpos de prova.

* O percentual de epoxidação nas misturas é sempre apresentado em relação à fração de borracha que sofreu epoxidação e não em relação à totalidade da mistura.

Na tabela 4.5 (a) observa-se que para uma mesma borracha, mas com frações de epóxidos diferentes, estes grupos não influenciam de maneira significativa a densidade de reticulação, portanto, os valores médios das massas

moleculares das cadeias reticuladas apresentam pequena variação entre si. Por outro lado, ao se analisar as diferentes borrachas não-epoxidadas entre si, observa-se que as densidades variam de até 55 %, comparando-se, principalmente, a SBR32 com a SBR73. Esta variação pode ser entendida, e até certo ponto prevista, pois é conhecido da literatura³⁶ para a reticulação de polibutadienos similares, com altos teores de vinila, que nestas situações não há controle da reação. Os grupos vinílicos podem sofrer uma polimerização radicalar, e eficiência de reticulação de 8 a 80, por molécula de peróxido já foram encontradas. Isto também explica o fato de termos altos valores de densidade de reticulação para baixas concentrações de DCP.

Para a mistura 30/70, com a sua fração epoxidada (30 phr) com grau de epoxidação próximo a 22 %, observa-se a mesma tendência, apesar da mistura ESBR/SBR53 ter desviado um pouco deste comportamento. Cabe lembrar que a borracha SBR53 tem um teor de estireno menor (15%) e, portanto, uma fração butadiênica (em massa) maior.

Ao se comparar a mesma borracha reticulada, SBR32 (21 % epoxidada), com diferentes teores de DCP, 0,25 e 0,50 phr (tabelas 4.5 a e 4.5 b) observa-se que a densidade de reticulação aumenta em cerca de 75% quando aumentamos a concentração de 0,25 phr para 0,50 phr, diminuindo no entanto, a eficiência à medida que aumenta o percentual de epoxidação. Para esta conclusão ser definitiva, um maior número de amostras deveria ser analisado.

Deve ser salientado que, apesar, da variação dos valores de t_{90} , nem sempre terem seguido o comportamento esperado, a aplicação dos mesmos na reticulação fez com que a variação da densidade de reticulação seguisse um comportamento coerente. A densidade de reticulação aumentou com o teor de vinila e com a quantidade de DCP. Todas as amostras apresentaram uma densidade de reticulação bastante elevada, pois utilizando-se ca. de 0,25 phr, ou seja, da ordem de 0,06 mol %, a densidade de reticulação é igual a um comprometimento de ca. de 1,4% das ligações duplas.

Todas estas composições de borracha reticuladas com DCP apresentaram propriedades elásticas não muito satisfatórias , ou seja, apresentam baixa alongação limitando o seu uso em situações que exigem maior elasticidade.

Em função destes resultados preliminares, que indicavam uma baixa alongação de ruptura, abandonou-se o sistema de cura com peróxido de dicumila, passando a utilizar-se o sistema S/CBS.

4.2.2 Reticulação das SBR com o sistema S/CBS

Posteriormente ao estudo da reticulação com DCP, iniciou-se o estudo com o sistema de vulcanização S/CBS, visando a obtenção de vulcanizados com melhores propriedades elásticas. Como mencionado anteriormente, o sistema S/CBS, apresenta grande interesse industrial pelo fato da CBS não gerar nitrosaminas como produtos secundários.

As borrachas utilizadas neste estudo preliminar são essencialmente a SBR32 e a SBR73.

A formulação básica das borrachas puras, utilizadas como referência, e das misturas 30/70, segue a tabela 4.6 abaixo.

Tabela 4.6 Formulação básica para as amostras vulcanizadas pelo sistema S/CBS

COMPONENTES	PURA (g ou phr)	MISTURA (g ou phr)
SBR- 73	100	70
E-SBR –73		30
ZnO	2,5	2,5
Estearina	1,0	1,0
CBS*	variável	variável
Enxofre*	variável	variável

* As concentrações de CBS e enxofre variaram para obter-se diferentes graus de reticulação. A concentração dos demais componentes não foi alterada ao longo deste estudo.

À semelhança das amostras obtidas com DCP, estas também foram submetidas a ensaios reométricos, e a sua densidade de reticulação avaliada por medidas mecânicas, tensão – deformação.

4.2.2.1 Ensaios no Reômetro de Torque - Curvas Reométricas

4.2.1.1.1 Influência do Teor de vinila sobre o t_{90} e sobre o torque

A tabela 4.7 apresenta os valores dos parâmetros reométricos para as borrachas puras e para as misturas ESBR/SBR da borracha SBR32 e SBR73.

Neste estudo, utilizou-se uma concentração fixa de enxofre igual a 1,66 phr e de CBS igual a 2,50 phr. O grau de epoxidação das borrachas utilizadas nas misturas é sempre próximo a 22% (tabela 4.7).

Tabela 4.7 Parâmetros reométricos para as borrachas SBR10, SBR32, SBR53 e SBR73 e suas respectivas misturas 30/70, S=1,66phr; CBS=2,5phr, Temperatura de vulcanização: 180° C

BORRACHA/MISTURA	t ₉₀ (min)	Δ Torque (MH-ML) (lb.in)
SBR10	6,64	-
SBR32	12,24	18,40
SBR53	10,48	20,40
SBR73	21,06	21,50
ESBR/SBR32 – 21 % epox.	6,16	18,30
ESBR/SBR73 - 22 % epox.	15,48	20,30

Analisando-se os valores observa-se um aumento significativo dos t₉₀, com o aumento do teor de vinila nas borrachas de SBR puras. Isto é válido também para as respectivas misturas 30/70.

Observa-se, também, um decréscimo no valor dos t₉₀ das misturas 30/70 em relação à respectiva SBR pura.

Ao analisar-se os torques, observa-se um aumento do mesmo com o aumento do teor de vinila. Comparando-se as misturas com as respectivas borrachas puras, não há variação significativa no torque. Significa que se alcança a mesma eficiência de vulcanização, porém com tempos de vulcanização maiores para as borrachas puras, conforme tabela 4.7.

Ao comparar-se os valores dos torques obtidos por sistemas similares com DCP (tabela 4.2), este sempre é maior do que o obtido pelo sistema S/CBS (tabela 4.7), pois, os valores de Mc para as reticulações com DCP (tabela 4.5a) são menores que os valores de Mc para a vulcanização com o sistema CBS/enxofre (tabela 4.9).

4.2.2.1.2 Influência da concentração do enxofre sobre o t_{90} e sobre o torque

Com a finalidade de avaliar o efeito da concentração do enxofre, duas séries de amostras da SBR-73 foram estudadas, tendo em vista que tanto o enxofre quanto o acelerador CBS, influenciam a densidade de reticulação.

Na primeira série, variou-se a concentração de S mantendo-se constante a concentração de CBS = 2,50 phr, tabela 4.8a.

Tabela 4.8a: Valores dos parâmetros da curva reométrica para mistura ESBR/SBR 73 (22 % epox.) concentração de S = variável, concentração de CBS = 2,50 phr

Concentração dos reagentes	t_{90} (min)	Δ Torque (MH-ML) (lb.in)
ESBR/ SBR 73 S= 1,66 phr, CBS= 2,50 phr	21,06	20,30
ESBR/ SBR 73 S= 2,30 phr, CBS= 2,50 phr	15,12	14,60
ESBR/ SBR 73 S= 2,70 phr, CBS= 2,50 phr	9,40	17,60
ESBR/ SBR 73 S= 3,60 phr, CBS= 2,50 phr	9,76	18,60

Na segunda série, foi mantida constante a relação de CBS / enxofre em 1,50 variando-se a concentração de enxofre e CBS.

Tabela 4.8b Valores dos parâmetros da curva reométrica para mistura ESBR/SBR 73 (22% epox.) Relação CBS/S = 1,50

Concentração dos reagentes	t_{90} (min)	Δ Torque (MH-ML) (lb.in)
ESBR/ SBR73 CBS= 1,50 phr, S= 1,00 phr,	21,88	8,60
ESBR/ SBR73 CBS= 2,50 phr, S= 1,66 phr,	21,06	20,30
ESBR/ SBR73 CBS= 3,00 phr, S= 2,00 phr,	13,32	13,90

Em ambos os casos, observa-se uma diminuição do valor de t_{90} , com o aumento da concentração de enxofre, o que é o comportamento esperado. A

amostra com S= 1,66 phr e CBS = 2,50 phr apresentou um comportamento irregular quanto ao torque.

4.2.2.2 Comportamento frente à tensão-deformação das SBR vulcanizadas com Enxofre/CBS

Todas as amostras foram submetidas a ensaios de deformação uniaxial, até a ruptura da amostra. A partir dos dados de tensão, força/área transversal inicial da amostra, necessária para uma determinada deformação determinou-se a densidade de reticulação.

4.2.2.2.1 Influência do teor de vinila sobre a vulcanização e densidade de reticulação

A figura 4.13 apresenta uma série de curvas tensão-deformação para as borrachas SBR puras, vulcanizadas com 1,66 phr de enxofre e 2,50 phr de CBS, a 180 °C.

Observa-se pouca diferença na região inicial, a pequenas deformações, mas uma diferença significativa a deformações maiores: quanto maior o teor de vinila, menor a tensão, para uma determinada deformação. As borrachas SBR32 e SBR53, apresentam valores muito próximos. Isto deve-se, provavelmente, ao fato da composição diferenciada da SBR53 (item 3.2).

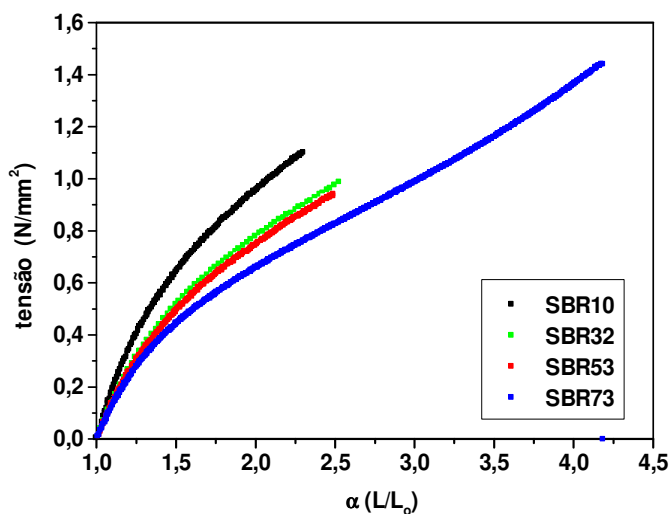


Figura 4.13: Curvas de tensão-deformação para as borrachas SBR puras. Condições de vulcanização: concentração de enxofre = 1,66 phr, concentração de CBS = 2,50phr, temperatura:180 °C. Condições de ensaio: Temperatura:20°C, Velocidade: 10 mm/min.

A figura 4.14 registra o comportamento mecânico das misturas 30/70 para a SBR32 e SBR73 epoxidadas (21 e 22 %) comparadas com as respectivas borrachas puras.

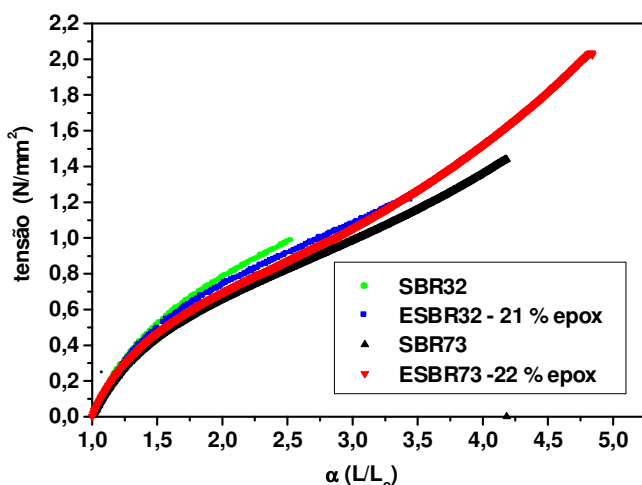


Figura 4.14: Curvas de tensão-deformação para as borrachas puras e respectivas misturas 30/70, ESBR/SBR32 (21% epox.) e ESBR/SBR73 (22% epox.) . Condições de vulcanização: concentração de enxofre = 1,66 phr, concentração de CBS=2,50 phr, temperatura:180 °C. Condições de ensaio: Temperatura: 20 °C, Velocidade: 10 mm/min.

A pequenas deformações o comportamento de todas as amostras é, praticamente, igual. Ao se comparar as amostras não epoxidadas com as respectivas misturas 30/70, observa-se, nitidamente, uma maior elongação e tensão de ruptura para as misturas. Estes resultados preliminares indicam uma melhora nas propriedades finais das SBR's pela introdução de um pequeno percentual de grupos epóxidos, ca. de 6,3% das unidades em relação ao total das unidades butadiênicas presentes no sistema, apresentam o grupo epóxido.

A tabela 4.9 registra os valores de $2C_1$, o módulo a deformação infinita, a partir do qual calcula-se a densidade de reticulação em termos do número de mols de cadeias elasticamente efetivas, e o respectivo, M_c , massa molecular média das cadeias do reticulado.

Tabela 4.9 Valores de $2C_1$, $v_e = v/V$ e M_c para as borrachas puras e respectivas misturas 30/70. Condições de vulcanização: concentração de enxofre=1,66 phr, concentração de CBS = 2,50 phr. temperatura: 180 °C.

% Epox	SBR 10 % Vinil			SBR 32 % Vinil		
	$2C_1$ (N/mm ²)	$v_e \times 10^4$ (mol/cm ³)	M_c (g/mol)	$2C_1$ (N/mm ²)	$v_e \times 10^4$ (mol/cm ³)	M_c (g/mol)
0	0,360	1,48	6.350	0,320	1,31	7.150
22				0,283	1,16	8.100

% Epox	SBR 53 % vinil			SBR 73% vinil		
	$2C_1$ (N/mm ²)	$v_e \times 10^4$ (mol/cm ³)	M_c (g/mol)	$2C_1$ (N/mm ²)	$v_e \times 10^4$ (mol/cm ³)	M_c (g/mol)
0	0,308	1,26	7.250	0,275	1,12	8.400
22				0,276	1,13	8.300
30				0,278	1,14	8.200

Observa-se um, nítido decréscimo nos valores de $2C_1$, e um respectivo aumento dos valores de M_c , à medida que aumenta o teor de vinila nas borrachas puras. Observa-se pouca diferença na eficiência da vulcanização com a introdução da fração epoxidada, nas proporções até aqui investigadas.

4.2.2.3 - Influência da concentração do enxofre sobre a densidade de reticulação

Para estudar-se a influência da concentração do enxofre, sobre a eficiência da vulcanização preparou-se uma série de misturas da borracha ESR/SBR73, onde a fração epoxidada é igual a 22 %, variou-se a quantidade de enxofre, e, manteve-se constante a quantidade de CBS, em 2,50 phr.

A figura 4.15 apresenta as curvas de tensão-deformação respectivas, enquanto a tabela 4.10 apresenta os valores obtidos a partir do tratamento adequado dos dados.

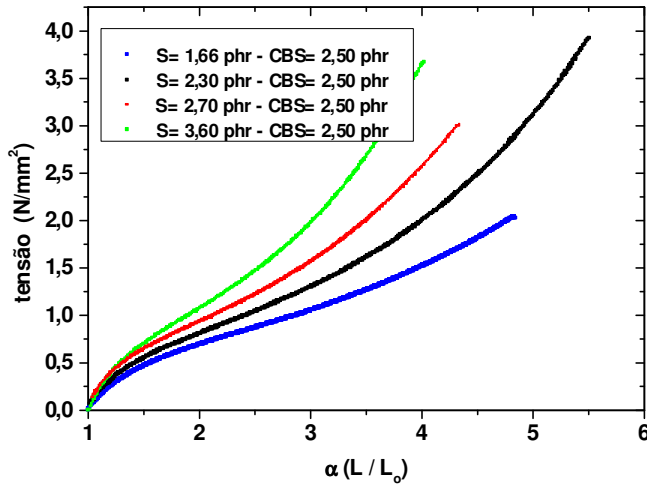


Figura 4.15: Curvas de tensão-deformação para a mistura 30/70, ESR/SBR 73 (22 % epox.) . Condições de vulcanização: concentração de enxofre = variável, concentração de CBS = 2,50 phr, temperatura: 180 °C. Condições de ensaio: temperatura:20 °C, velocidade: 10 mm/min.

Tabela 4.10 Valores de valores de $2C_1$, $v_e = v/V$, e M_c , para misturas ESR/SBR73 (22 % epox.) Concentração de Enxofre = Variável , Concentração de CBS = 2,50phr

Conc. dos Reagentes (phr)	SBR 73 % Vinil		
	$2C_1$ (N/mm ²)	$v_e \times 10^4$ (mol/cm ³)	M_c (g/mol)
S = 1,66 CBS = 2,50	0,276	1,13	8.300
S = 2,30 CBS = 2,50	0,326	1,34	7.000
S = 2,70 CBS = 2,50	0,332	1,36	6.900
S = 3,60 CBS = 2,50	0,410	1,68	5.500

Como esperado, a densidade de reticulação aumenta com o aumento da quantidade de agente de cura. Para pequenas deformações, o aumento não é muito significativo, visto que as concentrações de enxofre, igualmente, não são muito altas.

As amostras apresentam boa resistência mecânica e boa elasticidade. Não ocorre um aumento muito significativo na densidade de reticulação, pois um aumento de 120 % no teor de enxofre, aumenta a densidade de reticulação, em número de cadeias na ordem de 48 % apenas.

A figura 4.16 apresenta a o número de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume, ν/V , em função da concentração de enxofre. Observa-se uma relação linear. Observa-se, também, que ao extrapolar-se a uma concentração zero de enxofre, tem-se um residual em cadeias elasticamente efetivas. Este residual é atribuído aos entrelaçamentos físicos que, igualmente, contribuem para as propriedades elásticas do reticulado.

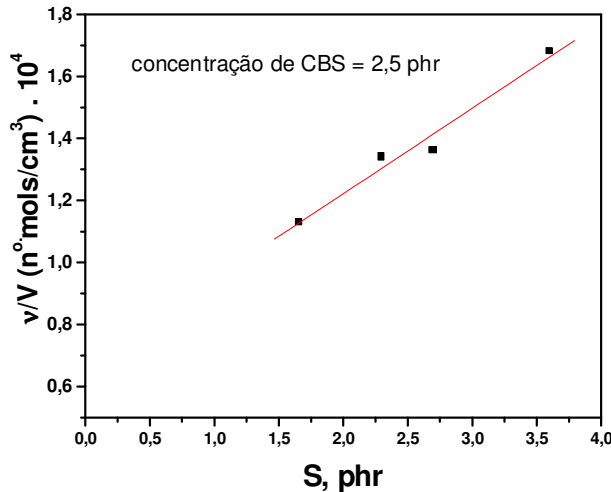


Figura 4.16: Número de cadeias elasticamente efetivas por cm^3 , para as misturas ESBR/SBR73, (22% epox.) com concentração de CBS = 2,50 phr e concentração de enxofre variável.

4.2.2.4 - Influência do aumento da concentração de Enxofre e CBS

Igualmente, testou-se a influência da concentração do enxofre e do acelerador CBS. Para tanto, as concentrações de ambos foram variados. A figura 4.17 apresenta as curvas tensão-deformação e a tabela 4.11, apresenta os parâmetros respectivos.

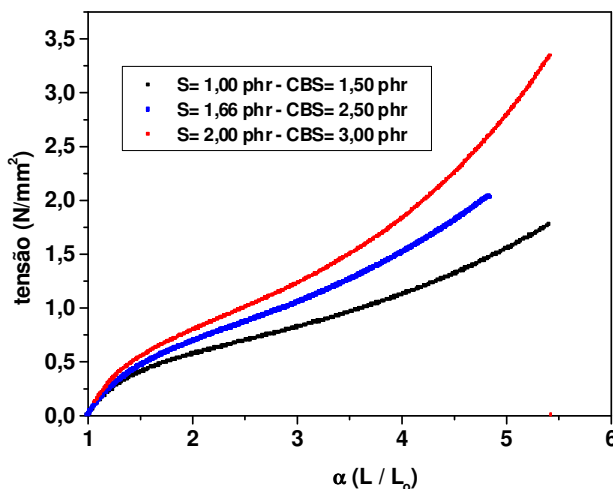


Figura 4.17: Curvas de tensão-deformação para a mistura 30/70, ESBR/SBR73 (22% epox).

Condições de vulcanização:
 Concentração de enxofre e CBS variável, CBS/S = 1,50
 Temperatura: 180 °C
 Condições de ensaio:
 Temperatura: 20 °C
 Velocidade: 10 mm/min

Tabela 4.11 Valores dos parâmetros da densidade de reticulação, $2C_1$, $\nu_e = \nu/V$ e M_c , para misturas ESBR/SBR73 (22% epox.) com diferentes concentrações de enxofre e CBS, mas relação constante entre os mesmos, CBS/S= 1,50

	ESBR/SBR 73 (22% epox.)		
Concentração . dos reagentes (phr)	$2C_1$ (N/mm ²)	$\nu_e \times 10^4$ (mol/cm ³)	M_c (g/mol)
S = 1,00 CBS = 1,50	0,176	0,72	13.000
S = 1,66 CBS = 2,50	0,276	1,13	8.300
S = 2,00 CBS = 3,00	0,284	1,17	8.050

Observa-se uma melhora da tensão de ruptura com o aumento da concentração de enxofre e acelerador. A concentração de enxofre de 1,00 phr é relativamente, pequena, e apesar de grande quantidade relativa de acelerador, gera uma densidade de reticulação comparativamente pequena. Um grande aumento na concentração dos dois componentes não aumenta em muito a densidade de reticulação. A relação intermediária, nestes testes, mostrou-se a mais recomendada. O uso de grande quantidade de acelerador, do ponto de vista tecnológico, não é muito recomendado, em função do seu alto custo.

Ao se relacionar o número de cadeias elasticamente efetivas com a concentração do agente de reticulação, neste caso, enxofre, figura 4.18 observa-se novamente uma boa correlação entre os valores, e uma densidade residual para a extrapolação a zero do agente de cura. Neste caso, igual a $0,27 \times 10^{-4}$, o que pode ser atribuído ao número de entrelaçamentos físicos, elasticamente efetivos.

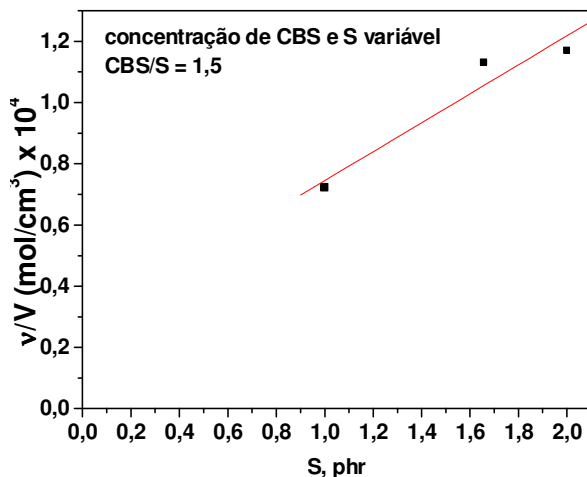


Figura 4.18: Número de cadeias elasticamente efetivas por cm³, para as misturas ESBR/SBR73, (22% epox.) com concentração de CBS e enxofre variável e relação constante, CBS/S = 1,50.

Ao se comparar a densidade de reticulação física, avaliada pelo número de cadeias elasticamente efetivas à concentração zero de enxofre, observa-se uma nítida diferença entre os valores obtidos a concentração fixa de CBS = 2,50, neste caso da ordem de $0,67 \times 10^{-4}$ mol/cm³ com a obtida a concentrações variadas. Isto deve-se, provavelmente, a diferença estrutural dos reticulados gerados, como tipo de pontes polissulfídicas formadas (mono, di ou polissulfídicas) bem como ao fato de que, se a densidade de reticulação como um todo é maior, maior o número de entrelaçamentos que se tornam elasticamente efetivas. O resultado é interessante, mas para conclusões mais apuradas, um maior número de análises deveriam ser efetuada e outros métodos de análise devem ser aplicados.

4.2.2.5 – Comparativo entre a reticulação com DCP e com o sistema enxofre / CBS

Conforme pode-se observar pelas tabelas do item 4.2.2, a reticulação com DCP, mesmo utilizando-se concentrações bem menores que o enxofre, produz um Mc, massa molecular média das cadeias, bem menor, o que implica em uma maior densidade de reticulação. Esta maior eficiência do DCP na reticulação era esperada em função de resultados registrados na literatura.^{21,44} A maior densidade

de reticulação das amostras reticuladas com DCP é a causa do maior torque destas amostras em relação às aquelas vulcanizadas com enxofre.

Um outro fato a ser observado é a influência da microestrutura do SBR na velocidade de reticulação. Com DCP, as borrachas com maior fração vinílica apresentaram um t_{90} menor em relação às borrachas de menor fração vinílica. Com o sistema enxofre / CBS o fenômeno ocorre de maneira inversa.

As borrachas reticuladas com DCP apresentaram uma alongação (L/L_0) nunca superior a 2,5, portanto baixa, mesmo para as borrachas epoxidadas. Com o sistema enxofre / CBS a alongação alcançou valores até 5,5.

4.3 – Ensaios dos Vulcanizados Frente ao Inchamento

Com o objetivo de avaliar as propriedades frente ao inchamento, algumas amostras foram colocadas em contato com o solvente, tolueno, e o seu grau de inchamento determinado, a 35 °C.

Tinha-se por objetivo avaliar dois efeitos. O efeito da densidade de reticulação e o efeito da afinidade do solvente, pois um dos objetivos de se misturar borrachas epoxidadas a não-epoxidadas é fazer com que o artefato final vulcanizado, absorva menor quantidade de solvente apolar.

Na tabela 4.12 encontram-se os valores para o grau de inchamento, Q , a fração volumétrica de polímero no gel, V_r , e o valor de M_c , Mooney-Rivlin. O valor do M_c encontra-se na tabela para efeitos comparativos. Para estas amostras não foi calculado o M_c , pelo inchamento, pela falta do valor do parâmetro de interação polímero-solvente.

Ao analisar os resultados dos ensaios do inchamento deve-se considerar dois efeitos: o efeito da densidade de reticulação e o efeito do aumento da polaridade da borracha pela introdução dos grupos epóxidos. Com o aumento da polaridade do sistema, esperar-se-ia uma menor afinidade do solvente apolar, tolueno.

Tabela 4.12– Grau de inchamento para as diversas borrachas SBR's vulcanizados

VULCANIZADOS	Vr	Q	M _c (Mooney-Rivlin) (g/mol)
SBR32			
<i>Reticulados obtidos com DCP</i>			
SBR32 – 0,25 phr DCP	0,228	4,382	4600
ESBR/SBR32 (21 % epox.) 0,50 phr DCP	0,322	3,103	2400
ESBR/SBR32 (53 % epox.) 0,50 phr DCP	0,314	3,184	2800
<i>Reticulados sistema S/CBS</i>			
SBR32 S= 1,66 e CBS = 2,50 phr	0,232	4,305	7150
SBR32 (21 % epox.) S= 1,66 e CBS= 2,50 phr	0,263	3,797	8100
SBR53			
<i>Reticulados obtidos com DCP</i>			
SBR53 – 0,25 phr DCP	0,288	3,473	3250
ESBR/SBR (21 % epox.) 0,25 phr DCP	0,276	3,619	2650
ESBR/SBR (37 % epox.) 0,25 phr DCP	0,278	3,620	2550
SBR73			
<i>Reticulados obtidos com DCP</i>			
SBR73 0,25 phr DCP	0,288	3,473	2950
ESBR/SBR73 (22 % epox.) 0,25 phr DCP	0,307	3,263	3000
<i>Reticulados sistema S/CBS</i>			
SBR73 S= 1,66 e CBS= 2,50 phr	0,191	5,230	8400
ESBR/SBR (22 % epox.) S= 1,66 e CBS= 2,50 phr	0,187	5,353	8300

* As misturas ESBR/SBR estão na proporção 30 / 70.

Para avaliar o efeito da introdução dos grupos epóxidos, amostras com a mesma densidade de reticulação devem ser analisadas. Nas amostras

apresentadas na tabela 4.12 , a mistura ESBR/SBR53 (21% epox.) e a amostra ESBR/SBR53 (37% epox.) apresentam, M_c , muito próximos, portanto, densidades de reticulação próximas. Observa-se até um efeito contrário. Creditamos esta inversão ao erro experimental na determinação do valor de M_c . Pelos resultados do inchamento, a amostra ESBR/SBR (21% epox.) apresenta maior densidade de reticulação, o que por sua vez está coerente com o fato de que a densidade de reticulação diminui com o aumento da concentração de grupos epóxidos.

Igualmente, para a borracha SBR73 e sua correspondente mistura ESBR/SBR73 (22 % epox.) temos valores de M_c equivalentes. Aparentemente, o grau de inchamento da amostra contendo grupos epóxidos é menor.

Nos resultados dos ensaios de inchamento obtidos até o presente, observa-se, essencialmente, o efeito da densidade de reticulação, independente, do sistema de cura utilizado. O valor de V_r é inversamente proporcional aos M_c , enquanto o valor de Q é diretamente proporcional aos valores de M_c , calculados a partir dos ensaios mecânicos.

Provavelmente, o percentual de grupamentos epóxidos é muito pequeno para termos um efeito sobre o inchamento em solventes apolares. Estes resultados preliminares mostram que não será muito fácil avaliar o efeito da epoxidação por medidas de inchamento.

5. CONCLUSÕES:

Pelos resultados e discussões apresentados pode-se concluir que:

1. É possível epoxidar de maneira controlada a fração butadiênica de borrachas SBR's pelo ácido perfórmico gerado "in situ". Para as mesmas condições reacionais, o rendimento da reação depende da microestrutura da fração butadiênica, sendo tanto menor, quanto maior o percentual de unidades 1,2 presentes na borracha. Igualmente, o teor de estireno tem influência sobre o rendimento da reação de epoxidação. Na temperatura de 50° C e utilizando-se as relações molares $H_2O_2/C=C = 3/2$ e $H_2O_2/HCOOH = 3/1$ não se observa gelificação sistema, mesmo para longos tempos de reação e teores de até 70% de epoxidação. Até 50% de epoxidação das unidades butadiênicas, não se detectam reações secundárias por RMN de 1H e Infravermelho.

2. O grau de epoxidação pode ser determinado por RMN de 1H , observando-se o surgimento de dois picos em 2,70 e 2,90 ppm referentes aos prótons dos anéis epóxidos ocorrendo ao mesmo tempo a diminuição da intensidade dos prótons olefínicos *cis* e *trans*. Qualitativamente, observa-se, inicialmente, um maior decréscimo na intensidade dos prótons olefínicos *cis* e *trans* do que os prótons vinílicos, e só para graus de epoxidação muito altos observa-se também um decréscimo da intensidade dos prótons vinílicos. Esta observação está de acordo com os dados de literatura^{11,13,14,17,24,27} em que estudos em polibutadienos e em modelos de massa molecular pequena constataram que a velocidade de epoxidação segue a ordem: *cis* ~ *trans* > 1,2.

3. A introdução dos grupamentos epóxidos torna a cadeia polimérica mais rígida, o que se reflete no aumento linear da temperatura de transição vítrea com o aumento do grau de epoxidação. Observa-se um aumento entre 0,5 e 0,7 K por mol % de epóxidos introduzidos na cadeia. Valores comparáveis são mencionados na literatura^{37;38} para a borracha natural e para polibutadienos epoxidados. Em

função deste aumento linear, a temperatura de transição vítrea, pode ser utilizada para se determinar o grau de epoxidação.

4. Ao misturem borrachas epoxidadas com as respectivas borrachas não-epoxidadas, na proporção 30/70 em massa, com 30% de borracha epoxidada, observa-se um comportamento diferenciado frente ao t_{90} , tempo necessário para se alcançar 90 % do torque máximo em um reômetro de disco oscilante. Isto é um indicativo de que a cinética de vulcanização da mistura é diferente da borracha pura. Este mesmo efeito é observado, também, com o aumento do teor de unidades 1,2. Portanto, para se atingir o mesmo torque máximo, necessita-se de um ajuste no tempo de vulcanização.

5. Borrachas SBR ao serem reticuladas com peróxido de dicumila, apresentam baixa elasticidade, maior rigidez, restringindo desta forma a sua aplicação. As misturas contendo borrachas epoxidadas, sempre apresentam maior alongação de ruptura.

6. Borrachas SBR's normais e misturas na composição 30/70 podem ser vulcanizadas pelo sistema S/CBS gerando materiais com boa elasticidade. Neste sistema, a velocidade de cura é maior nas misturas do que nas borrachas não-epoxidadas.

7. Para a borracha SBR73, vulcanizada pelo sistema enxofre/CBS, mantendo-se a mesma quantidade de CBS, a densidade de reticulação aumenta com o teor de enxofre utilizado. Igualmente, ocorre um aumento da densidade de reticulação quando aumenta-se a quantidade relativa dos dois componentes (enxofre e CBS). Observou-se que a quantidade de CBS= 1,50 ppm e enxofre= 1,00 ppm é insuficiente para obter-se um reticulado com boas propriedades elásticas.

8. Ao se aplicar o técnica do inchamento utilizando-se o tolueno como solvente apolar, nas misturas 30/70 o grau de inchamento mostrou-se sempre proporcional

à densidade de reticulação determinada a partir das medidas de tensão-deformação e não ao aumento da polaridade do sistema pela introdução dos grupos epóxidos. Provavelmente, o percentual de unidades epoxidadas em relação ao total de unidades butadiênicas presentes no sistema tenha sido insuficiente.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sugerimos:

1. Realizar um estudo sistemático da influência da concentração de enxofre e CBS para as demais borrachas SBR10, SBR32 e SBR53.
2. Realizar um estudo sistemático sobre o percentual de epóxido necessário para se observar o efeito da melhor resistência a solventes apolares.
3. Realizar medidas dinâmico-mecânicas com a finalidade de investigar a separação de fase das misturas 30/70.

BIBLIOGRAFIA

1. Roy, S; Gupta, B.R. e De, S.K ; Elastomer Technology Handbook, 635 , **1993**
2. Gnecco, S.; Pooley, A.; Krause, M.; Polymer Bulletin, 37, 609 – 615 **1996**
3. Nguyen Bac V.: Mihailov, M. e Terlemezyan, L.; Eur. Polym. J. 27, n° 6, 557, **1991**
4. Wang, X.; Zang, H.; Wang, Z. e Jiang, B.; Polymer, 38, n°21, 5407, **1997**
5. Swern, D.; J. Am.Chem.Soc., 69, 1692, **1947**
6. Linch, B.M. e Pausaker, K.H.; Journal Chemical Society, 1529, **1955**
7. Jian, X; Hay, A.S.; Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 29, 1189,**1991**
8. Thomas, S.F.; Poole, P.W.; Journal of Applied Polymer Science, vol47, 1255, **1993**
9. Huang, W. K.; Hsieue, G.H.; Hou, W. H.; Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 26,1867, **1988**
10. Aguiar, M.; Menezes, S. C.; Akcelrud, L.; Macromol. Chem. Phys, 195, 3397, **1994**
11. Ng, S.C.; Gan L.H.; European Polymer Journal, 17, 1073, **1981**
12. Udipi K.; Journal of Applied Polymer Science, 23, 3301, **1979**
13. Hsiue, G.H.; Yang, J.M.; Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 28, 3761, **1990**
14. Wang, X.; Zhang, H.;Wang Z.; Jiang B.; Polymer, vol 18, 21, 5407, **1997**

15. Thomas, G.V.; Nair M.R.; Kautschuck Gummi Kunststoffe, 50, Jahrgang, Nr 5, 398, **1997**
16. Hayashi, O.; Takahashi, T.; Kurihara, H.; Polymer Journal,13, 215, **1981**
17. Gelling, I.R.; UK Patent Application GB 2 113 692 A
18. Roy, Sanjoy.; Namboodri, C.S.S.; Maiti, B.R.; Gupta, B.R.; Polymer Engineering and Science, 33, 2, 92, **1993**
19. Roy Sanjoy; Gupta, B.R.; Maiti, B.R.; Ind.End.Chem.Res, 30,2573, **1991**
20. Zuchowska, D.; Polymer,21, 514, **1980**
21. van der Hoof, B.M.E.; I&EC Product Reserch and Development 2, 273, **1963**
22. CD ROM Bayer – Polymers
23. Fagundes, E.C.M.; “Estudo do Sistema N-Ciclohexil-2-BenzotiazolSulfenamida (CBS) / Enxofre na Vulcanização da Borracha Natural. Dissertação de Mestrado, PPGEEMM, UFRGS, **1999**
24. Hoffmann, W – Rubber Technology Handbook, Hansers Publishers, **1994**
25. Kirk, Othmer; Encyclopedia of Chemical Tecknology, 9, 251,John Wiley and Sons, 3^a edição, USA, **1980**
26. Parker, R.E. e . Isaacs, N.C; Chemical Reviews, 59, 737, **1959**
27. May, C.A; Epoxy Resins – Chemistry and Technology,. – 2^a Edição – Marcel Dekker Inc, USA, **1988**
28. Yamabe, S.; Kondou, C.; Minato, T.; J.Org.Chem, 61,616, **1996**
29. Agman, A.; Borstnik, B.; Plesnicar, B.; J.Org.Chem, 34, 971, **1969**
30. Schwartz, N.N. and Blumbergs, J.H.; Journal of Organic Chemistry, 29, 1976, **1964**

31. Bach, R.D.; Canepa, C.; Winter, J. E. and Blanchette, P.E.; J. Org. Chem., 62, 5191-5197, **1997**
32. March, J; Advanced Organic Chemistry,. – Third Edition – **1983**
33. Dryuk, V.G.; Tetrahedron, 32, 2855-2866, **1976**
34. Hanzlik, R.P.; Shearer, G.; J.Am.Chem.Soc, 97, 5231, **1975**
35. Plesnicar, B.; Tasevski, M.; Azman, A.; J.Am.Chem.Soc., 100, 743, **1978**
36. Kwart, H.; Hoffman, D.M.; J. Am. Chem. Soc., 31, 419, **1966**
37. Swern, D.; Organic Reaction, VII, Willey J. and Sons, **1953**
38. Viet Bac, N.; Terlemezyan, L.; Mihailov, M.; Journal of Applied Polymer Science, 42, 2965, **1991**
39. Badran, B.M.; El-Souckary, M.H.; Aggour, Sh.; Elastomeric, April, 40, **1980**
40. Wang, S.M.; Chien-Chao Tsiang R., Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 34, 1483, **1996**
41. Gan, L.; Ng, S.; European Polymer Journal, 22, 573, **1986**
42. Takahashi, M.F.K. e Polito, W.L.; Polímeros: Ciência e Tecnologia, 37, **1997**
43. Brydson, J.A; Rubbery Materials and Their Compounds, Elsevier Science Publishers Ltd, England, **1988**
44. Coran, A.Y.; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2^a Edition, 17, **1989**
45. Eirich; F.R; Science and Technology of Rubber – Academic Press Inc., **1978**
46. Loan, L.D.; Rubber Chemistry and Technology, 40, 149, **1967**

47. Jacobi, M.A.M.; “Reticulados Deuterados – Síntese, Caracterização e Estudo de Mecanismo de Deformação Via ^2H – RMN”, Dissertação de Mestrado, Pós-graduação em Engenharia de Energia, Metalurgia e Materiais - PPGEM, UFRGS, **1985**
48. Keller, R.C.; Rubber Chemistry and Technology, 61, 238, **1987**
49. Chapman, A.V and Parter, M.; Natural Rubber Science and Technology – Oxford Science Publications – **1990**
50. Parks, C.R.; Parker, D.K.; Chapman, D.A. and Cox, W.L.; Rubber Chemistry and Technology, 43, 572, **1970**
51. Parks, C.R.; Parker, D.K.; Chapman, D.A.; Rubber Chemistry and Technology, 45, 467, **1972**
52. Skinner, T.D.; Rubber Chemistry and Technology, 45, 182, **1972**
53. Mark, J.E, Rubber Chemistry and Technology, 55, 762, **1981**
54. Bandeira, M.A.M.; “Síntese e caracterização de reticulados heterogêneos tridimensionais”, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS, **1995**
55. Mooney, M.; J.Appl.Phys.,19, 434, **1948**
56. Rivlin, R.S.; Philos.Trans.R.Soc.London, A ,241, 379, **1948**
57. Mark, J. et alli; Physical Properties of Polymers, ACS Professional Reference Book, **1993**
58. Bodor, G.; Structural Investigation of Polymers, Ellis Horwood, **1991**
59. Walsh, N.G.; Hardy, J.K. and Rinaldi, P.L.; Applied Spectroscopy, 51, 889, **1997**
60. Richardson, M.J.; Comprehensive Polymer Science, Vol1 Pergamon Press, Grã-Bretanha, **1989**

61. Stevens, M.P.; Polymer Chemistry – An Introduction, Oxford University Press – **1990**
62. Cheng, S.Z.D; Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 43, 315, **1989**
63. Cowie, J.M.G.; Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials – International Textbook Company Limited, **1973**
64. Gowariker, V.R.; Viswanathan, N.V. and Sreedhar, J; Polymer Science – John Wiley & Sons **1986**
65. Norma ASTM D412
66. Gelling, I.R.; Rubber Chemistry and Technology, 58, 86, **1984**
67. Burfield, D.R.; Lim, K.L.; Law, K.L.; J. Appl.Polymer Sci, 29, 1661, **1984**
68. Gemmer, R.V.; Golub, M.A.; Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 16, 2985-2990, **1978**
69. Schilling, F.C.; Bovey, F.A; Tseng, S.; Woodward, A.E.; Macromolecules, 16, 808-816, **1983**
70. Moor, E.R.; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 16, 76, Wiley – Interscience Publication, USA, **1989**