

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

INFLUÊNCIA DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO
SOBRE AS PROPRIEDADES DE ELASTÔMEROS E LIGAS ELASTOMÉRICAS

CESAR LIBERATO PETZHOLD

Químico Industrial

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul para obtenção do Título
de Mestre em Química.

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Raquel Santos Mauler

Doutora em Química

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Banca Examinadora:

Dr. Reimund Stadler

Institut für Makromolekulare Chemie - Freiburg - Alemanha

Dr. Raul Quijada

PPH - Cia. Industrial de Polipropileno

Dr. Marco Aurélio de Araújo

Instituto de Química - UFRGS

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre Março/87 e Abril/89, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da Profa. Dra. Raquel S. Mauler e co-orientação da Profa. Mestre Marly M. Jacobi, inteiramente pelo autor salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Parte deste trabalho foi realizada no Institut für Makromolekulare Chemie - Hermann Staudinger Haus - Freiburg - Alemanha Ocidental durante o período de Agosto/88 a Outubro/88.

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra. Raquel Santos Mauler, meu sincero agradecimento pela orientação, pelo interesse e pelo incentivo durante a realização deste trabalho.

- À Profa. Mestra Marly M. Jacobi, meus sinceros agradecimentos pela co-orientação, amizade e apoio, bem como pelo interesse demonstrado durante a realização deste trabalho.

- Ao Prof. Dr. Reimund Stadler, pelo estímulo e pelas proveitosas discussões que facilitaram a interpretação e compreensão dos resultados obtidos.

- Ao Prof. Dr. H. J. Cantow, agradeço o convite que permitiu a realização de parte deste trabalho no Institut für Makromolekulare Chemie em Freiburg - Alemanha.

- Aos colegas e professores do Curso de Mestrado pela amizade e apoio durante a realização deste trabalho.

- À CAPES pela concessão da bolsa de estudos durante a realização deste trabalho, tanto no Brasil como no exterior.

OBSERVAÇÃO

Partes deste trabalho foram apresentadas e publicadas:

- PETZHOLD, C.L.; JACOBI, M.M.; MAULER, R.S.; STADLER, R. Influência de ligações de hidrogênio sobre as propriedades de elastômeros. Apresentado na 40^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Progresso à Ciência, São Paulo, julho de 1988.

-PETZHOLD, C.L.; JACOBI, M.M.; STADLER, R. Influence of hydrogen bonding on the properties of elastomeric blends: synergism in SBR-NBR blends. Polymer Comm. 30, 111 (1989).

A Denise

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- IPN - Rede de Polímeros Interpenetráveis
IEN - Rede de Elastômeros Interpenetráveis
SIN - Redes Interpenetráveis Simultâneas
TPE - Elastômeros Termoplásticos
NBR - copolímero acrilonitrila-butadieno
SBR - copolímero estireno-butadieno
PTD - 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona
PTD-H - 4-fenil-1,2,4-triazolidina-3,5-diona
GPC - Cromatografia de Permeação em Gel
DSC - Calorimetria de Varredura Diferencial
THF - Tetrahidrofurano
- α - deformação
 T_g - temperatura de transição vítrea
 \bar{M}_v - Peso molecular ponderal médio
 \bar{M}_n - Peso molecular numérico médio
 U_2 - complexo dimérico urazola
 $\Delta G_{m/s}$ - energia livre de mistura
 $\Delta H_{m/s}$ - entalpia de mistura
 $\Delta S_{m/s}$ - entropia de mistura

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 LIGAS POLIMÉRICAS.....	3
1.1.1 Miscibilidade/Compatibilidade de Polímeros.....	5
a. Base termodinâmica.....	6
b. Métodos para aumentar a miscibilidade.....	11
1.1.2 Propriedades das Ligas Poliméricas.....	15
1.1.3 Ligas Elastoméricas.....	17
1.2 MODIFICAÇÃO DE POLÍMEROS.....	20
1.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS (TENSÃO-DEFORMAÇÃO).....	26
1.3.1 Elastômeros.....	28
1.3.2 Elastômeros Termoplásticos.....	33
1.3.3 Comportamento Mecânico em Ligas Poliméricas....	34
2. PARTE EXPERIMENTAL	38
2.1 POLÍMEROS, REAGENTES E SOLVENTES.....	39
2.1.1 Polímeros.....	39
2.1.2 Reagentes e Solventes.....	41
2.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	42

2.3	PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	43
2.3.1	Purificação.....	43
2.3.2	Determinação da Composição das Borrachas.....	44
2.3.3	Peso Molecular e Distribuição de Peso Molecular.....	45
2.3.3.1	Viscosimetria.....	45
2.3.3.2	Cromatografia de Permeação em Gel.....	46
2.3.4	Temperatura de Transição Vítreia.....	47
2.3.5	Medidas de Tensão-deformação.....	47
2.4	SÍNTESE DE 4-FENIL-1,2,4-TRIAZOLINA-3,5-DIONA.....	49
2.5	MODIFICAÇÃO DO POLÍMERO.....	51
2.5.1	Viscosidade.....	52
2.5.2	Obtenção de Filmes.....	52
2.5.3	Obtenção de ligas Poliméricas.....	53
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
3.1	PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES PUROS.....	56
3.2	PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS MODIFICADOS.....	61
3.3	PROPRIEDADES TENSÃO-DEFORMAÇÃO.....	69
3.3.1	Histerese.....	73
3.3.1.1	Influência da velocidade de deformação..	76

3.4	PROPRIEDADES DAS LIGAS POLIMÉRICAS.....	78
3.4.1	Calorimetria de Varredura Diferencial -DSC.....	78
3.4.2	Propriedades Tensão-deformação.....	85
3.4.2.1	Influência da Composição da Liga.....	85
3.4.2.2	Influência do Grau de Modificação dos Componentes.....	98
a.	Modificação na SBR.....	98
b.	Modificação na NBR.....	101
3.5	ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA.....	105
4.	CONCLUSÃO	109
5.	REFERÊNCIAS	114
6.	APÊNDICES	119
APÊNDICE I	- ESPECTROS ¹ H-RMN DAS BORRACHAS NÃO MODIFICADAS.....	120
APÊNDICE II	- CURVA DE CALIBRAÇÃO DA SBR.....	123
APÊNDICE III	- INFLUÊNCIA DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO SOBRE AS PROPRIEDADES EM SOLUÇÃO DE ELASTÔMEROS.....	125

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1	-	Composição das borrachas SBR e NBR's.....	44
TABELA 2	-	Viscosidades Intrínsecas das borrachas não modificadas (em l/g) nos diferentes solventes, a 25°C.....	56
TABELA 3	-	Valores de \bar{M}_n , \bar{M}_v e \bar{M}_v/\bar{M}_n dos elastômeros utilizados.....	57
TABELA 4	-	Temperaturas de Transição Vítrea das borrachas não modificadas obtidas por extrapolação a velocidade de aquecimento nula.....	57
TABELA 5	-	Razões de reatividade para os monômeros dos copolímeros NBR e SBR a 5°C.....	57
TABELA 6	-	Viscosidades intrínsecas $[\eta]$ em l/g das borrachas modificadas, em tolueno e THF a 25°C.....	61
TABELA 7	-	Valores de Tg's em °C das borrachas com diferentes graus de modificação.....	62
TABELA 8	-	Número de grupos urazolas por 100 átomos de carbono da cadeia polimérica.....	63
TABELA 9	-	Fração de energia armazenada das borrachas obtida das curvas de histerese para $\alpha = 4$	73

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1 - Representação esquemática de algumas misturas simples de dois polímeros: (a) uma liga polimérica; (b) um copolímero enxertado; (c) um copolímero em bloco; (d) um semi-IPN; (e) um IPN; (f) um copolímero AB reticulado.....4
- Figura 2 - Localização ideal do copolímero enxertado e em bloco entre as fases poliméricas imiscíveis A e B...14
- Figura 3 - Gráfico de uma determinada propriedade da liga em função da composição, mostrando os diferentes comportamentos que podem ocorrer.....16
- Figura 4 - Curva Tensão-deformação típica para a borracha natural vulcanizada.....30
- Figura 5 - Curvas de DSC das borrachas NBR-15 e NBR-28 a 20°C/min.....60
- Figura 6 - Cromatogramas de permeação em gel para a SBR modificada: (.....) 0%; (—) 1%; (•••) 2%; (— —) 3% e (—•—) 4%.....62
- Figura 7 - Gráfico da viscosidade intrínseca em função do grau de modificação: (a) SBR, em tolueno e THF; (b) NBR's, em THF. Todas as medidas foram realizadas a 25°C.....64
- Figura 8 - Curvas de DSC a 20°C/min para elastômeros com diferentes graus de modificação, indicado pelos números. (a)SBR ; (b)NBR-15.....68
- Figura 9 - Curvas tensão-deformação das borrachas não modificadas, a velocidade de deformação de 10mm/min e $\alpha = 4$. Os módulos de Young são apresentados na tabela ao lado.....69

Figura 10 -	Curvas tensão-deformação da SBR modificada a velocidade de deformação de 10mm/min e $\alpha = 4$. Os números representam o grau de modificação em % mol de ligações duplas.....	70
Figura 11 -	Curvas tensão-deformação das borrachas nitrílicas modificadas (10mm/min e $\alpha = 4$). Os números representam o grau de modificação em % mol de ligações duplas.....	71
Figura 12 -	Curvas de histerese da SBR e NBR-15 não modificadas e modificadas a 4%. Velocidade de deformação de 10mm/min e $\alpha = 4$	74
Figura 13 -	Gráficos de α (1/lo) X deformação permanente para as borrachas modificadas.....	75
Figura 14 -	Curvas de histerese para SBR 1% modificada a diferentes velocidades de deformação: 5, 10, 20 e 50 mm/min e alongação máxima de $\alpha = 2,5$	77
Figura 15 -	Curvas de DSC dos componentes individuais das ligas poliméricas estudadas, a velocidade de aquecimento de 20°C/min.....	80
Figura 16 -	Curvas de DSC das ligas poliméricas:(a) NBR-15-0/SBR-0; (b) NBR-15-0/SBR-4 e (c) NBR-15-4/SBR-4, a velocidade de 20°C/min.....	81
Figura 17 -	Curvas de DSC das seguintes ligas poliméricas: (a) NBR-28-0/SBR-0; (b) NBR-28-0/SBR-4 e (c) NBR-28-4/SBR-4, a velocidade de 20°C/min.....	82
Figura 18 -	Curvas de DSC das ligas, a velocidade de 20°C/min (a) NBR-45-0/SBR-0; (b) NBR-45-0/SBR-4 e (c) NBR-45-4/SBR-4.....	84
Figura 19 -	Curvas de tensão-deformação das seguintes ligas e dos respectivos componentes a diferentes composições. Velocidade de estiramento 10mm/min (l = 20mm). Números indicam a fração ponderal de borracha nitrílica na liga.	
	(a) NBR-15-0/SBR-0; (b) NBR-15-0/SBR-4.....	87
	(c) NBR-15-4/SBR-4; (d) NBR-15-4/SBR-0.....	88

Figura 20 - Tensão a $\alpha=2$ (100% deformação) em função da composição da liga para:

- Δ NBR-15-0/SBR-0;
- o NBR-15-0/SBR-4;
- NBR-15-4/SBR-4.....89

Figura 21 - Curvas de tensão-deformação para os componentes e ligas NBR-28/SBR de diferentes composições a velocidade de 10mm/min ($l_0 = 20\text{mm}$) Números indicam a fração ponderal de borracha nitrílica na liga:

- (a) NBR-28-0/SBR-0;
- (b) NBR-28-0/SBR-4;
- (c) NBR-28-4/SBR-4.....91

Figura 22 - Tensão a $\alpha=2$ (100% deformação) em função da composição das ligas:

- Δ NBR-28-0/SBR-0;
- o NBR-28-0/SBR-4;
- NBR-28-4/SBR-4.....92

Figura 23 - Curvas tensão-deformação para os componentes e ligas NBR-45/SBR de diferentes composições, a velocidade de 10mm/min ($l_0 = 20\text{mm}$). Números indicam a fração em peso de borracha nitrílica.

- (a) NBR-45-0/SBR-0;
- (b) NBR-45-0/SBR-4;
- (c) NBR-45-4/SBR-4.....94

Figura 24 - Tensão a $\alpha=2$ (100% deformação) em função da composição das ligas:

- Δ NBR-45-0/SBR-0;
- o NBR-45-0/SBR-4;
- NBR-45-4/SBR-4.....95

Figura 25 - Curvas tensão-deformação para ligas NBR-0/SBR modificada com composição constante de 10% em peso de borracha nitrílica. Velocidade de 10mm/min e $l_0 = 20\text{mm}$. Números indicam o grau de modificação da SBR na liga.

- (a) NBR-15-0; (b) NBR-28-0; (c) NBR-45-0.....99

Figura 26 - Curvas tensão-deformação para ligas NBR modificada/SBR-4 com composição constante de 10% em peso de borracha nitrílica. Velocidade de deformação de 10mm/min e $l_0 = 20\text{mm}$. Os números indicam o grau de modificação da NBR na liga.

- (a) NBR-15; (b) NBR-28; (c) NBR-45.....101

- Figura 27 - Espectro de IV dependente da temperatura, na região de estiramento da carbonila (C=O), do poli-butadieno 2% modificado.
- grupo urazola livre: 1720 cm^{-1}
 - grupo urazola complexado: 1702 cm^{-1} 105
- Figura 28 - Espectros IV das borrachas modificadas na região de estiramento da carbonila obtidos de filmes sobre NaCl a temperatura ambiente. (a) SBR-4; (b) NBR-15-4; (c) NBR-45-4; (d) Liga NBR-15-4/SBR-4 (20% peso NBR-15-4).....106

RESUMO

A borracha estireno-butadieno (SBR) e as borrachas acrilonitrila-butadieno (NBR) com diferentes teores de acrilonitrila (15%, 28% e 45% em mol) foram modificadas com 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (PTD).

As propriedades em solução - viscosidade intrínseca e cromatografia de permeação em gel - e a propriedade mecânica de tensão-deformação destes materiais foram estudadas antes e depois da adição de grupos polares, capazes de interagir via pontes de hidrogênio, à cadeia polimérica. A formação destes complexos de ligação de hidrogênio influenciam marcadamente essas propriedades. Para NBR, a variação das propriedades depende da quantidade de acrilonitrila.

Ligas de NBR/SBR modificadas e não modificadas foram obtidas e a compatibilidade dos componentes analisada através da temperatura de transição vítrea determinada por calorimetria de varredura diferencial. Houve uma melhora na miscibilidade dos componentes com a modificação. As propriedades mecânicas (tensão-deformação) destes sistemas foram estudadas em relação a variação da composição e grau de modificação dos componentes em cada tipo de borracha nitrílica. Ligas de SBR/NBR modificadas e SBR modificada/NBR não modificada apresentaram propriedades mecânicas superiores a de seus componentes puros (sinergismo).

ABSTRACT

Styrene-butadiene rubber (SBR) and acrylonitrile-butadiene rubbers (NBR) with different contents of acrylonitrile (15%, 28% and 45% mole) were modified with 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione (PTD).

The solution properties - Intrinsic viscosity and Gel permeation chromatography - and the stress-strain properties of these materials were studied before and after the addition of polar groups to the polymer backbone. The hydrogen bond complex formation, by these polar groups, influences strongly these properties.

Modified and unmodified NBR/SBR blends were prepared and their degree of compatibility analysed by Differential Scanning Calorimetry (glass transition temperature). It was observed an increase in the components miscibility upon modification. The stress strain properties of these systems were studied in relation to the composition variation and degree of modification of the components for each type of nitrile rubber. As a consequence of the hydrogen bonding formation, NBR/SBR modified and NBR unmodified/SBR modified blends showed superior stress-strain properties as compared to either of the modified components (synergism).

1. INTRODUÇÃO

Os primeiros estágios do desenvolvimento da ciência e da tecnologia dos polímeros estiveram relacionados com a obtenção de homopolímeros a partir de uma infinidade de monômeros de fácil acesso e na compreensão de suas respectivas propriedades. Posteriormente, ocorreram variações na estrutura básica dos polímeros que levaram a diferentes tipos de copolímeros: estatísticos, enxertados e em bloco. Estudos detalhados das suas características e da natureza física destas variações foram realizados.

Atualmente, o conceito de misturar dois ou mais polímeros (mistura física) para obter um novo produto (liga polimérica), com propriedades diferenciadas de seus componentes, tem despertado grande interesse tanto no campo acadêmico como no industrial^{1,2,3}, devido a variedade de aplicações destes materiais, a facilidade de obtenção e o baixo custo de produção, assim como, o conhecimento e o emprego de novas técnicas, diferentes daquelas utilizadas no desenvolvimento de novos polímeros, o que justifica o interesse acima citado.

1.1 LIGAS POLIMÉRICAS

Uma liga polimérica pode ser definida como uma mistura de dois ou mais polímeros na qual, à semelhança das ligas metálicas, não há ligação covalente entre os respectivos componentes^{1,4}. Estas podem ser obtidas através de diferentes métodos, entre outros, destacam-se a mistura mecânica no estado fundido e a mistura em solução com posterior evaporação do solvente.

Os copolímeros enxertados, em bloco e reticulados, assim como, as Redes de Polímeros Interpenetráveis (IPN's) resultam, também, da mistura de diferentes tipos de polímeros, porém apresentam ligação covalente entre os componentes. Uma representação esquematizada é mostrada na figura 1, onde pode ser facilmente visualizada a diferença entre os diferentes tipos de misturas de polímeros descritas na literatura.

Os copolímeros em bloco são polímeros que apresentam duas ou mais unidades estruturais diferentes em uma única cadeia linear. Seus componentes estão ligados covalentemente pelas suas extremidades. Um copolímero enxertado consiste de uma cadeia polimérica linear A com cadeias laterais de outro polímero B ligadas covalentemente.

Os IPN's são, geralmente, formados a partir de um polímero reticulado, inchado em um segundo monômero que na presença de

agente reticulante e iniciador é polimerizado no mesmo meio reacional. Esta segunda reação origina um reticulado polimérico que interpenetra na rede inicial. Dentro dessa classe existem os Semi-IPN's, onde um polímero é reticulado e o outro linear; as Redes Interpenetráveis Simultâneas (SIN's), que diferem dos IPN's no fato de que ambos polímeros são reticulados mais ou menos simultaneamente e, por fim, as Redes de Elastômeros Interpenetráveis (IEN's), resultantes da mistura e coagulação de dois diferentes tipos de látexes poliméricos, seguida por uma reação de reticulação, originando uma estrutura tridimensional.

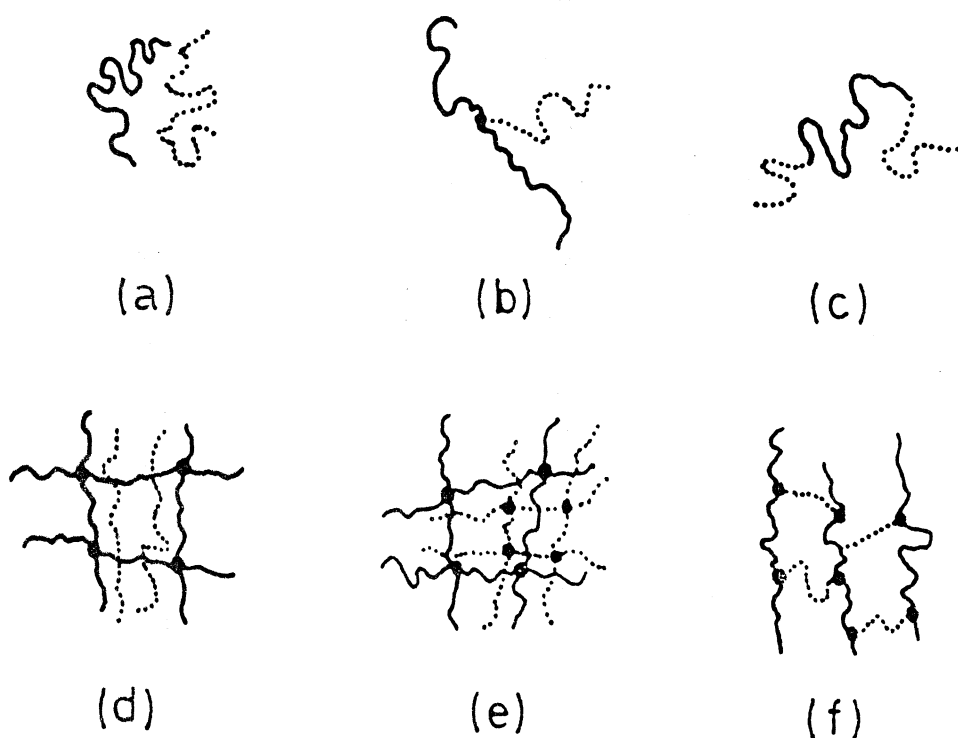


Figura 1 - Representação esquemática de algumas misturas simples de dois polímeros: (a) uma liga polimérica; (b) um copolímero enxertado; (c) um copolímero em bloco; (d) um Semi-IPN; (e) um IPN; (f) um copolímero AB reticulado. A linha cheia representa o polímero I; a linha pontilhada, o polímero II. As intersecções representam os pontos de reticulação.¹

Sob o ponto de vista estrutural estes materiais apresentam muitas semelhanças com as ligas poliméricas, como por exemplo, a separação de fases, justificando, em muitos casos, o estudo conjunto e paralelo dos respectivos sistemas⁵.

1.1.1 MISCIBILIDADE/COMPATIBILIDADE DE POLÍMEROS

Existem muitas definições para compatibilidade de polímeros e isto tem gerado muita confusão no emprego dessa palavra, principalmente, como sinônimo de miscibilidade⁶.

Krause⁷ define o termo compatibilidade referindo-se a total miscibilidade, a nível molecular, dos componentes de uma liga polimérica. Para outros autores¹, um polímero é compatível quando as propriedades da mistura são melhores do que as propriedades de cada componente individual, ou ainda, quando a mistura resultante não exhibe uma separação de fases muito pronunciada. O termo miscibilidade é definido, em base termodinâmica, como o estado de equilíbrio no qual os componentes de uma mistura são mutuamente solúveis, isto é, $\Delta G_{\text{mix}} \leq 0$.

Entretanto, a definição de compatibilidade mais empregada é baseada na observação de uma única temperatura de transição vítrea (T_g), durante a análise térmica da amostra.

Dessa maneira as ligas poliméricas podem ser clas-

sificadas em¹:

- (a) Compatíveis: apresentam uma única temperatura de transição vítrea, intermediária a dos componentes puros;
- (b) Incompatíveis: mostram as temperaturas de transição vítrea correspondentes aos componentes puros;
- (c) Mecanicamente compatíveis: quando são incompatíveis, apresentam duas temperaturas de transição vítrea, mas exibem melhores propriedades mecânicas que os componentes puros.

a. Base Termodinâmica

A maioria dos polímeros quando misturados apresentam separação de fases, indicando imiscibilidade do sistema. O estado de miscibilidade de qualquer mistura é governado pela variação da energia livre de mistura (ΔG_{mista}), definida como^{6,8}:

$$\Delta G_{\text{mista}} = \Delta H_{\text{mista}} - \Delta S_{\text{mista}} T \quad ; \quad (1)$$

onde: ΔH_{mista} é a entalpia de mistura e

ΔS_{mista} é a entropia de mistura.

Quando $\Delta G_{\text{mista}} \geq 0$, os componentes são imiscíveis em todas as proporções e, se $\Delta G_{\text{mista}} \leq 0$, os componentes são miscíveis em qualquer composição. Contudo esse critério não assegura total miscibilidade do sistema, pois existem casos onde, mesmo o ΔG_{mista} sendo menor que zero, há separação de fases. Isso ocorre quando a mis-

cibilidade dos componentes é parcial.

O critério termodinâmico mais exato para miscibilidade é dado pela equação:

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mis}}}{\partial \phi_2^2} \right]_{T,P} > 0 \quad (2)$$

onde ϕ_2 é a fração em volume do componente 2.

A Teoria de Flory-Huggins⁶, embora inadequada para alguns propósitos, dá uma boa aproximação para os termos da equação (1) e foi aplicada pela primeira vez em ligas poliméricas por Scott⁷.

Devido ao alto peso molecular dos polímeros, a entropia de mistura tem um valor muito pequeno, sendo praticamente igual a zero para polímeros com pesos moleculares muito elevados. Desta maneira é a entalpia de mistura que determina a miscibilidade ou não do sistema. O ΔH_{mis} está relacionado com a mudança de energia associada às interações entre os segmentos de polímeros adjacentes (mais próximos) durante a mistura e, aproximadamente, independe do comprimento da cadeia (peso molecular)⁸.

Em polímeros apolares, onde a interação entre as moléculas é do tipo van der Waals, o ΔH_{mis} pode ser estimado pelos parâmetros de solubilidade dos componentes (δ):

$$\Delta H_{\text{mista}} = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (3)$$

V: volume da mistura;

assim, quanto mais semelhantes forem os parâmetros de solubilidade dos componentes, o ΔH_{mista} será aproximadamente nulo e a única contribuição para que o ΔG_{mista} seja negativo provém do valor pequeno de ΔS_{mista} .

Em sistemas onde ocorrem interações intermoleculares relativamente fortes e específicas (pontes-H, aceitador-doador, etc.), a entalpia de mistura é negativa (processo exotérmico) e a miscibilidade dos componentes pode ocorrer¹⁰. Por isso, para obter-se miscibilidade costuma-se selecionar polímeros que possuam estruturas químicas capazes de interagir entre si para obter-se um ΔH_{mista} negativo, embora não podendo-se desconsiderar a contribuição exotérmica devido às interações de van der Waals, dispersivas, etc, entre as demais partes da molécula.

As equações (1) e (2) mostradas anteriormente, estabelecem os critérios termodinâmicos para que ocorra a miscibilidade, porém é difícil obter essas informações diretamente e, por isso, diferentes métodos para determinar a miscibilidade entre os componentes de uma liga polimérica têm sido empregados. O mais utilizado é a determinação da Temperatura de Transição Vítrea do sistema (T_g)^{1,8}.

A temperatura de transição vítrea, embora não sendo uma propriedade termodinâmica propriamente dita, representa uma mudança na liberdade de movimento dos segmentos da cadeia de um polímero no estado amorfo e determina variações significativas nas propriedades térmicas, dielétricas e mecânicas de um material. Entre outros fatores, a temperatura na qual essa mudança na liberdade de movimento ocorre, é influenciada pelo ambiente próximo aos segmentos. Assim, se dois tipos de segmentos formarem uma mistura homogênea, apresentarão uma única temperatura de transição vítrea, intermediária a dos componentes puros, indicando a miscibilidade do sistema. Uma mistura onde observa-se duas temperaturas de transição vítrea, deverá apresentar duas fases com diferentes ambientes para cada tipo de segmento e será considerada, por isso, imiscível.

Entretanto, a detecção de uma única temperatura de transição vítrea para uma liga polimérica nem sempre é indicativo para a presença de uma fase amorfa homogênea. Algumas observações em relação a determinação da T_g devem ser feitas:

- as temperaturas de transição vítrea dos componentes puros devem estar afastadas o suficiente para poderem ser detectadas pela técnica de medida utilizada, de preferência maior que 20°C^1 ;

- a sensibilidade das técnicas de medida depende das dimensões físicas das fases, de tal modo que em ligas poliméricas onde a fase dispersa é muito pequena, microheterogênea, uma única

T_g pode ser detectada a qual é, geralmente, alargada^{1,8}.

- nenhum dos componentes pode estar presente em uma quantidade inferior a que pode ser detectada;

- quando a liga é constituída de polímeros cristalinos uma supressão ou aparente ausência da T_g pode ocorrer dependendo da técnica e resolução da medida empregada;

- a liga polimérica deve encontrar-se em seu estado de equilíbrio termodinâmico para evitar resultados incorretos na determinação da T_g . Assume-se, em geral, que uma amostra da liga polimérica obtida na forma de um filme por evaporação do solvente está em estado de equilíbrio termodinâmico e, portanto, adequado para medida de T_g ⁷.

A determinação da temperatura de transição vítrea pode ser feita por diferentes técnicas: dilatométrica, medidas mecânico-dinâmicas, dielétricas e índice de refração, calorimetria de varredura diferencial (DSC), análise térmica diferencial (DTA), análise termo-ótica (TOA), análise termomecânica de penetração da amostra (TMS) e outras menos comuns. Cada uma é empregada de acordo com suas vantagens e limitações em relação a detecção da temperatura de transição vítrea da amostra a ser estudada.

As técnicas mais utilizadas são o DSC (Calorimetria de Varredura Diferencial) e as medidas mecânico-dinâmicas. As principais vantagens do DSC são a rapidez e a simplicidade da análise, a pequena quantidade de amostra utilizada (5-30mg), a larga faixa de temperatura disponível, além de permitir determinações quanti-

tativas da composição de ligas poliméricas miscíveis a partir da combinação das medidas de T_g e ΔC_p (variação de calor específico a pressão constante).

Do exposto anteriormente, conclui-se que um método inequívoco no estudo da miscibilidade de ligas poliméricas é difícil de encontrar, por isso para comprovar a compatibilidade de um determinado sistema é necessário empregar outros métodos como, por exemplo, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, difração de raios-X de pequeno ângulo, ^{13}C - RMN, comportamento mecânico (tensão-deformação, viscoelasticidade, etc.), infravermelho com transformada de Fourier, etc., que avaliem outras propriedades além da temperatura de transição vítrea¹¹. Métodos para o estudo da compatibilidade de ligas poliméricas ainda estão em constante desenvolvimento e aprimoramento.

b. Métodos para aumentar a miscibilidade⁶

Como consequência do fato da maioria das ligas poliméricas serem imiscíveis, isto é, apresentarem separação de fases, ocorrem algumas dificuldades na sua utilização, pois a imiscibilidade combinada com fracas forças de atração física entre as fases conferem propriedades mecânicas inferiores ao sistema, limitando sua utilização.

Diferentes maneiras para aumentar-se a miscibilidade en-

tre os componentes de uma liga foram desenvolvidas e são aplicadas. Em casos onde os polímeros constituintes da liga estão próximos da miscibilidade, pequenas mudanças na estrutura química podem tornar o sistema miscível. Copolímeros com diferentes composições podem apresentar miscibilidade ou não com outro material, como é o caso do sistema poli(acrilonitrila-co-butadieno) - NBR / policloreto de vinila - PVC¹¹. Diferenças de taticidade podem, também, influenciar na miscibilidade. No sistema poli(metacrilato de metila) - PMMA / PVC¹², somente o PMMA sindiotático é miscível com PVC até a composição de 60% em peso. Isômeros configuracionais contendo o mesmo grupo funcional podem ser considerados como polímeros com estruturas levemente diferentes e muitos estudos a cerca da compatibilidade destes materiais são descritos na literatura⁶.

Variações na estrutura química do polímero podem resultar em ligações permanentes entre os polímeros componentes da liga favorecendo sua miscibilidade. Isto pode ser efetuado via copolímero enxertado ou em bloco, formação de IPN's ou ligações cruzadas (reticulação)³.

A utilização de ligações cruzadas é mais comum na tecnologia de elastômeros. O método de reticulação e o efeito produzido variam de acordo com o sistema. Por exemplo, para os sistemas poli(estireno-co-butadieno) - SBR / polibutadieno - BR¹³ e poli(cis isopreno) - NR / BR¹⁴, a simples mistura seguida de reticulação tem, aparentemente, aumentado a miscibilidade entre os componentes.

Muitos sistemas poliméricos têm sido combinados via formação de IPN's ou processos semelhantes. Alguns destes sistemas apresentaram uma única Tg alargada indicando miscibilidade tanto a nível molecular ou mesmo a nível microheterogêneo. Tratamentos teóricos e métodos experimentais para definir o grau de interpenetração nestes sistemas ainda são bastante limitados e em base qualitativa. Por isso, exemplos de IPN's têm sido apresentados somente para mostrar que um aumento da miscibilidade pode ocorrer utilizando essa técnica, como é o caso das misturas de poliuretana-epoxi, poli-uretana-poliéster e poliuretana-poliacrilato estudadas por Frisch et al¹⁵.

Contudo, os métodos mais importantes para aumentar a miscibilidade de polímeros consistem na introdução de interações específicas entre as cadeias poliméricas dos constituintes da liga e na utilização de copolímeros, onde os diferentes monômeros e/ou segmentos aderem-se melhor a um ou outro componente da liga.

A utilização de copolímero enxertado ou em bloco como agente compatibilizante de duas fases imiscíveis A e B é ilustrado esquematicamente na figura 2. A afinidade física de um bloco do copolímero com a fase A e do outro com a fase B localiza o copolímero, preferencialmente, na interface do sistema, conectando as duas fases através das ligações covalentes da estrutura do copolímero. O resultado deste efeito é um aumento nas propriedades mecânicas do sistema devido a uma maior adesão entre as fases⁶.

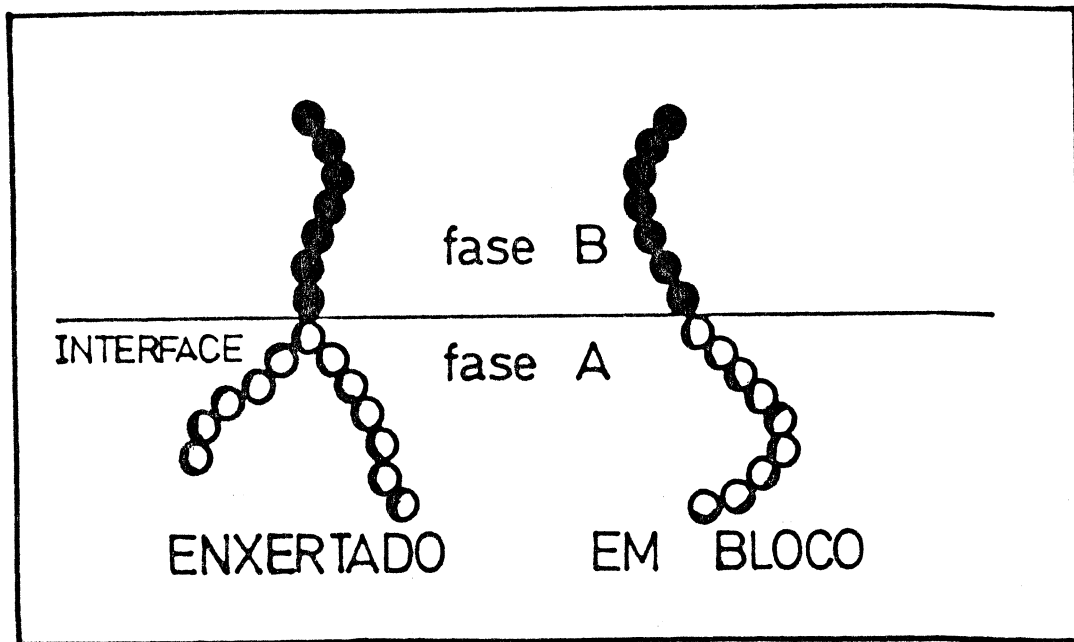


Figura 2 - Localização ideal do copolímero enxertado e em bloco entre as fases poliméricas imiscíveis A e B.¹

A importância de interações específicas para melhorar a miscibilidade, como já foi citada anteriormente, implica em um ΔH_{mix} negativo e inclui desde fortes interações iônicas até fracas interações dispersivas. A ligação de hidrogênio^{16,17} é a mais importante e outros tipos incluem sistemas aceitador-doador de elétrons¹⁸, sistemas ácido-base, indução dipolo-anel aromático, par iônico e complexação com ions metálicos. É evidente que esses tipos de interações influenciarão, marcadamente, as propriedades finais do material.

1.1.2 PROPRIEDADES DAS LIGAS POLIMÉRICAS

Uma das principais razões de misturar dois ou mais polímeros de propriedades diferentes é para obter um material com propriedades melhores que seus componentes puros. A obtenção de ligas poliméricas é uma técnica largamente usada para melhorar as propriedades reológicas, mecânicas e químicas (diminui a degradação) dos polímeros. Com relação a essas propriedades as ligas podem exibir qualquer um dos três comportamentos mostrados na figura 3^o.

O comportamento mais comum de ocorrer é o aditivo. Um polímero A é misturado com um polímero B e a liga destes apresenta uma propriedade que é a média ponderal entre as propriedades dos polímeros A e B puros, numa dependência quase linear à medida que a composição varia.

Em muitos casos aparece um mínimo no gráfico da propriedade X composição da liga mostrando valores inferiores ao dos componentes puros. Esse comportamento ocorre, geralmente, quando existe separação de fases, isto é, ligas imiscíveis e é característico em sistemas com baixa tensão interfacial entre os componentes.

A outra possibilidade, menos comum de acontecer, é quando ligas de polímeros A e B mostram sinergismo com relação a alguma propriedade, isto é, a liga apresenta valores superiores ao dos componentes puros. O máximo mostrado no gráfico não segue nenhuma relação aditiva. Para o efeito sinérgico não há uma ex-

plicação adequada. MacKnight et al.¹ sugere que o sinergismo na resistência à tensão-deformação apresentado por algumas ligas é resultado de interações específicas fortes que levam a um melhor empacotamento molecular do sistema (densidades maiores que as calculadas pela média ponderal dos componentes). Alguns exemplos de comportamento sinérgico são apresentados pelas ligas PVC/poli(etileno-co-acetato de vinila)-EVA¹⁹ e poli(óxido de fenileno)-PPD poli-estireno-PS²⁰, sistemas compatíveis bastante conhecidos¹.

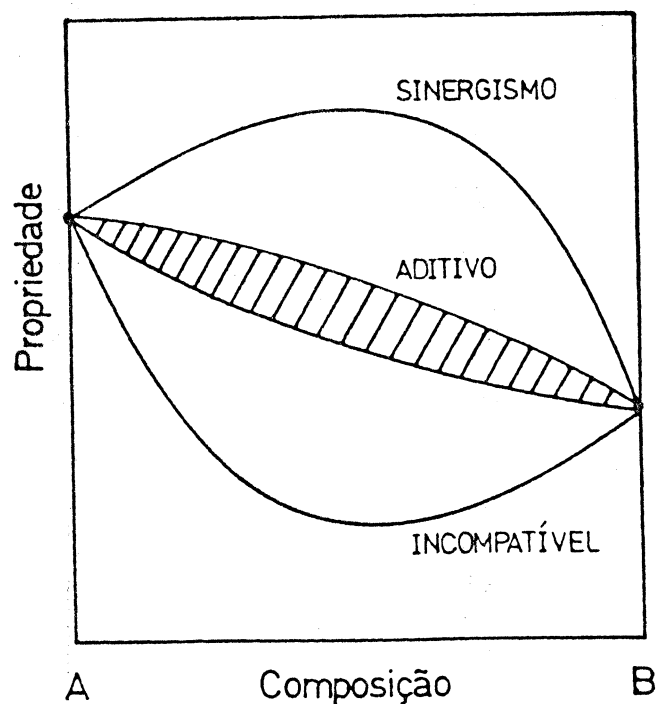


Figura 3 - Gráfico de uma determinada propriedade da liga em função da composição, mostrando os diferentes comportamentos que podem ocorrer⁸.

i

Em relação às ligas PPD/PS há uma discussão a respeito da alteração das propriedades reológicas não serem devido a interações fortes entre a ligação éter do PPD e o anel aromático do PS, mas sim devido a densidade de reticulações temporárias - Peso Molecular entre entrelaçamentos ("entanglements") consecutivos. Araujo, M.A.; Stadler, R. Makromol.Chem. 189, 2169 (1988).

Foi mostrado anteriormente apenas o que se tem verificado ocorrer em ligas poliméricas quando relacionamos uma determinada propriedade com a composição. Não procurou-se explicar o porquê de tais comportamentos ocorrerem, pois diferentes fatores devem ser levados em consideração de acordo com o sistema que está sendo estudado. Neste trabalho procurar-se-á dar maior ênfase para ligas elastoméricas, as quais serão objeto de estudo.

1.1.3 LIGAS ELASTOMÉRICAS

Ligas elastoméricas são de grande importância para a indústria da borracha, principalmente na confecção de artefatos, como por exemplo, pneus¹. Muitos estudos sobre morfologia²¹ e co-vulcanização²² (reticulação simultânea de ambos componentes da liga) destes sistemas têm sido feitos. Braun²³ estudou a influência de detalhes estruturais como cadeias laterais, configuração das unidades de monômeros e distância entre ligações duplas na cadeia sobre a compatibilidade de diferentes pares de elastômeros.

É comum observar-se em ligas elastoméricas a existência de duas fases, onde o componente elastomérico em menor proporção é sempre a fase dispersa e o em maior proporção, a fase contínua²¹. A adição de uma fase sólida a esses sistemas formando um composto multifásico, pode melhorar as suas propriedades, depen-

dendo da distribuição das partículas sólidas entre as fases.

Há no mínimo dois problemas tecnológicos fundamentais associados com a produção de ligas elastoméricas. O primeiro é obter uma morfologia de fase adequada através das etapas de processamento e mistura e o segundo é desenvolver um método químico próprio para a covulcanização das fases⁸.

Ligas de elastômeros com diferentes polaridades (apolar - polar), normalmente dão propriedades inferiores às obtidas para o sistema covulcanizado. Na maioria dos estudos sobre covulcanização de ligas poliméricas a influência do tipo de sistema de cura, incluindo a sua solubilidade em cada fase têm sido o objeto de interesse²². Agentes de cura podem migrar de uma fase para outra resultando numa covulcanização heterogênea e em sistemas mal definidos morfologicamente.

O sistema elastomérico, objeto deste estudo, utiliza: NBR - copolímero acrilonitrila-butadieno, de grande interesse comercial por exibir alto grau de resistência ao ataque de óleos a temperatura ambiente e elevada; e, SBR - copolímero estireno-butadieno, uma borracha com propriedades inferiores, mas economicamente interessante. Além disso, a NBR pode ser misturada com a SBR em qualquer proporção sem grande modificação em suas propriedades^{24,25}, apesar da diferença de polaridade entre elas.

Pouca pesquisa tem sido realizada sobre a liga NBR/SBR.

A heterogeneidade do sistema, isto é, separação de fases, foi comprovada por Marsh et al.²⁶ através de microscopia de fase e eletrônica para a SBR misturada com a NBR de diferentes teores de acrilonitrila. Posteriormente²⁷, utilizando as mesmas técnicas, estudou a distribuição de negro de fumo entre as fases. Mais recentemente, Lee²⁸ fez um estudo experimental comparativo sobre como a co vulcanização de NBR/SBR pode ser realizada via processo de mistura com distribuição controlada de ingredientes. Os resultados sobre inchamento, propriedades tensão-deformação, resistência ao cisalhamento, resistência "flex crack growth" indicam que ligações interfaciais entre as fases podem ser obtidas pela distribuição controlada de negro de fumo e outros ingredientes nas fases individuais das borrachas.

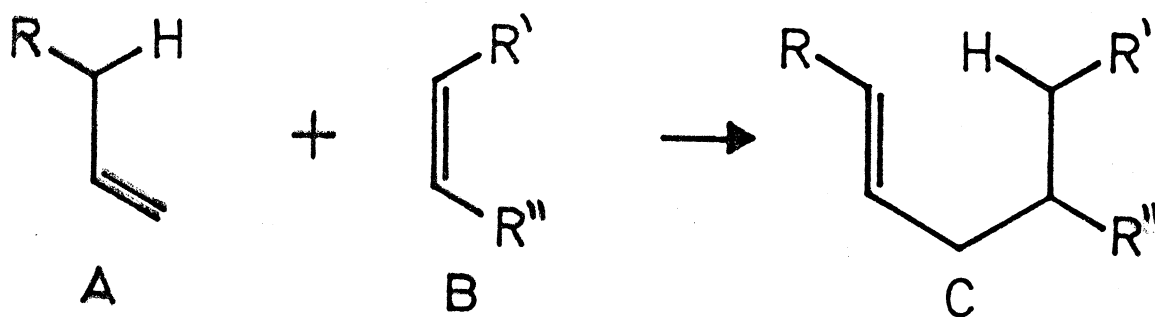
A modificação de borrachas, introduzindo grupos polares capazes de interagir entre si aumentando a adesão interfacial do sistema e, conseqüentemente, suas propriedades mecânicas, tem sido utilizada para melhorar a miscibilidade entre os componentes²⁹.

1.2 MODIFICAÇÃO DE POLÍMEROS

Reações químicas em polímeros são de considerável interesse para obtenção de polímeros com novas propriedades³⁰. A modificação química requer reações definidas e condições de reação que evitem a degradação da cadeia ou a reticulação incontrollável³¹. A reação de polímeros insaturados com triazolinadionas é um exemplo desse tipo de situação e tem sido bastante empregada na modificação de polímeros diênicos^{32,33}.

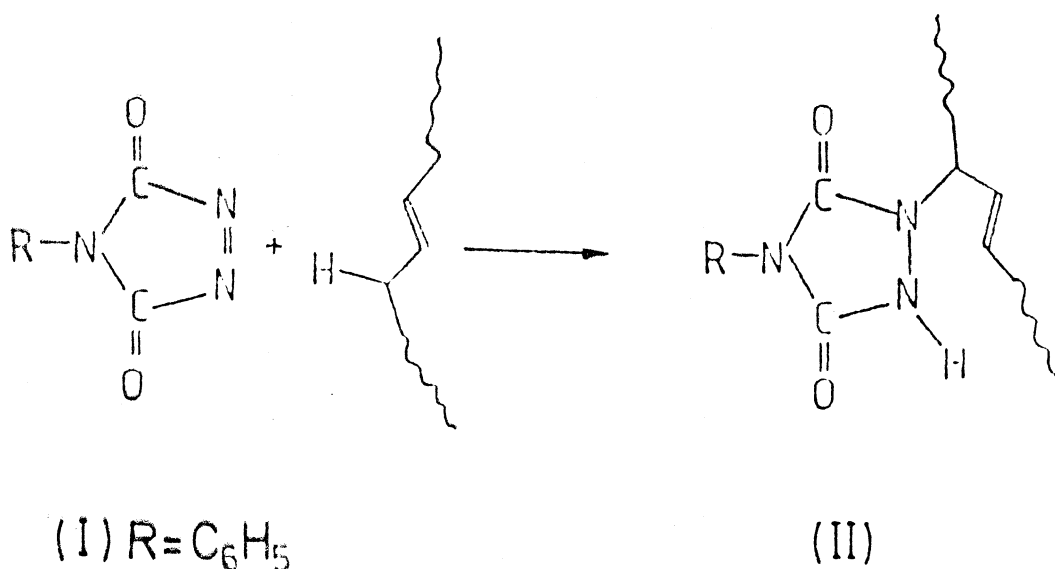
As 4-substituídas-1,2,4-triazolina-3,5-dionas reagem com polidienos através de uma reação Ene. Dhashi³⁴ foi o primeiro a estudar a cinética dessa reação e o efeito dos substituintes, assim como, as propriedades e estruturas dos produtos³⁵, ao reagir triazolinadionas com alquenos.

A reação Ene envolve uma olefina (A) tendo hidrogênio alílico ativo e um enófilo elétron-deficiente (B). Durante a reação uma ligação é formada entre o enófilo e a olefina, com o hidrogênio alílico sendo transferido da olefina para o enófilo (C).



As triazolinadionas estão entre os mais reativos agentes enofílicos conhecidos na química orgânica³⁶ e, portanto, são de grande aplicação na funcionalização de substâncias olefínicas, em especial, de polímeros diênicos.

Essa reação quantitativa pode ser facilmente controlada pelo desaparecimento da cor vermelha característica das triazolinadionas e se processa com rapidez a temperatura ambiente. Em solventes polares, como THF (Tetrahidrofurano) e acetato de etila, a reação é mais lenta devido a formação de complexos aceitador doador entre a triazolina e o solvente. Isso causa uma pequena diminuição na reatividade desta pelo aumento da densidade eletrônica da ligação N=N³⁴. A natureza eletrônica dos substituintes na posição 4 da triazolinadiona influencia na velocidade da reação, de modo que a 4-fenil- (I) é cerca de 80% mais rápida que a 4-metil-1,2,4-triazolina-3,5-diona.



Os ene-produtos 1:1 formados (II), ainda possuem ligas duplas capazes de reagir com as triazolinadionas, mas segundo Ohashi³⁵, a presença do anel urazola na posição alílica diminui a reatividade dos compostos cerca de 1/50 em relação a sua reatividade original, tanto que a razão do aduto 1:1 (unidade de butadieno:urazola) em relação ao aduto 1:2 é menor que 10%, mesmo a altas conversões. O aduto 1:2 é predominantemente obtido na reação com 1,2-polibutadienos.

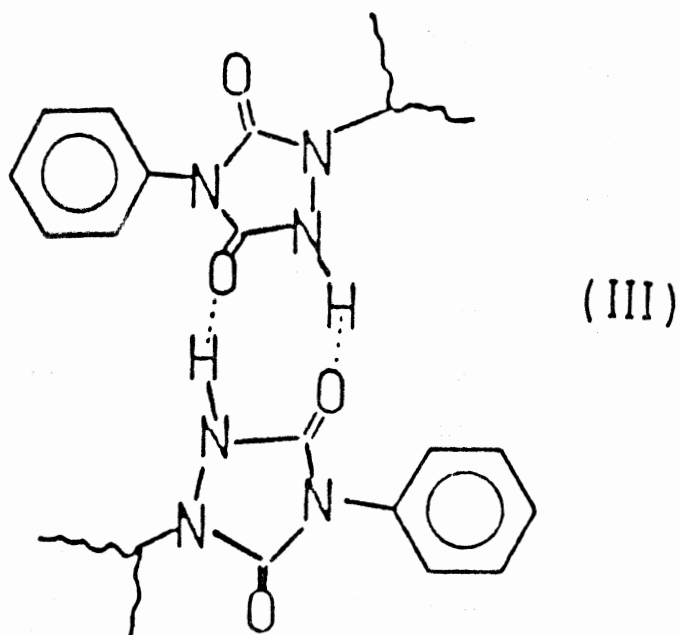
Uma grande variedade de polímeros e copolímeros 1,3-diênicos têm sido modificados a baixa temperatura via reação Ene por Butler e colaboradores^{31,32,33}. A cinética e a estereoquímica da reação de modificação e a influência sobre as propriedades dos polímeros modificados foram estudados.

As bistriazolinadionas são tão reativas quanto as 4-substituídas triazolinadionas e têm sido utilizadas para reticular polímeros diênicos^{37,38}. Polibutadieno foi reticulado, caracterizado e um estudo cinético da reação verificando a influência da concentração de ligações duplas na solução, do peso molecular do polímero e da concentração do agente reticulante já foi realizado³⁹, assim como a transição de fase sol-gel do sistema⁴⁰.

A modificação de polidienos usando 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (PTD) leva a formação de reticulados termorreversíveis devido a interação via pontes de hidrogênio entre dois grupos urazolas (III)^{29,32}, introduzidos na cadeia polimérica a-

través da reação Ene. Reticulados termorreversíveis são denominados aqueles materiais onde a reticulação é formada por interações relativamente fracas, neste caso pontes de hidrogênio, as quais rompem-se a temperaturas elevadas e o material perde as características de um reticulado.

A existência de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares foi comprovada através do comportamento das propriedades em solução de polibutadienos modificados^{29,32}. A presença desses tipos de interações exerce forte influência nas propriedades físicas e mecânicas dos polímeros modificados. Estudos da variação das propriedades reológicas com a modificação em polibutadienos foram realizados por de Lucca Freitas^{41,42}.



Para compreender melhor a formação da ligação de hidrogênio entre o grupo carbonila (C=O) e o hidrogênio remanescente na posição 2 da urazola (N-H), foram feitas análises espec-

troscópicas na região de estiramento da carbonila ($1800-1600\text{cm}^{-1}$) que comprovaram a existência do complexo dimérico (III)⁴³. Uma estrutura tridimensional complexa desse sistema de ligações de hidrogênio é formada se 4-hidroxifenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona é usada como agente modificante⁴⁴. Isso ocorre devido a presença do grupo elétron-doador hidroxila (-OH).

Esses complexos de ligação de hidrogênio são uniões termorreversíveis, capazes de formar reticulados termorreversíveis. Essa interação está presente em muitos géis de biopolímeros⁴⁵. Em comparação com interações eletrostáticas não direcionadas entre íons dipolares, as pontes-H são orientadas. Na maioria dos casos duas estruturas distintas estão envolvidas na ligação. Para investigar esse fenômeno complexo associado com a formação e as propriedades de reticulados termorreversíveis, um sistema modelo constituído por um polímero apolar com um número definido de grupos polares interagindo especificamente têm sido utilizado: polibutadieno - fenil-urazola^{42,43}.

Tais sistemas podem, também, serem usados como modelo para ionômeros, devido a possibilidade de realizar-se uma análise espectroscópica quantitativa da formação do complexo e correlacionar essa informação molecular com as propriedades mecânicas macroscópicas.

A capacidade de grupos polares estabelecerem interações mais ou menos intensas como, pontes-H, aceitador-doador de

eletrons, etc., são de grande importância em ligas poliméricas imiscíveis⁴⁶, pois tendem a melhorar a miscibilidade e adesão das superfícies de contorno das respectivas fases, diminuindo a incompatibilidade entre os componentes da liga e causando provavelmente uma melhora nas suas propriedades mecânicas^{10.29}.

1.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS - COMPORTAMENTO TENSÃO-DEFORMAÇÃO

A avaliação das propriedades mecânicas de polímeros tem por finalidade, inicialmente, obter uma descrição macroscópica do comportamento do polímero em questão e, posteriormente, tentar explicar esse comportamento em termos moleculares levando em consideração a composição química e a estrutura física⁴⁷.

Os polímeros apresentam diferentes tipos de comportamento mecânico que dependem de um número muito grande de fatores (temperatura, estrutura química, peso molecular, distribuição de peso molecular,...), além dos parâmetros do teste (velocidade de aplicação de carga, deformação, etc). No caso de ligas poliméricas ainda devemos considerar variações na composição, compatibilidade, etc. Assim, torna-se difícil classificar um polímero como um material vítreo ou um líquido viscoso, pois este pode, por exemplo, apresentar uma ou outra característica dependendo da faixa de temperatura em que é analisado.

O comportamento mecânico está, em termos gerais, relacionado com a deformação que ocorre sob aplicação de uma determinada carga. Uma das relações mais simples entre força aplicada (σ) e deformação (e) é a Lei de Hooke⁴⁸:

$$\sigma = E \cdot e \quad ; \quad (4)$$

onde E é o módulo de Young.

Essa relação é válida para uma deformação uniaxial de um sólido isotrópico elástico ideal. O módulo de Young está relacionado com a rigidez do material. Quanto maior seu valor, tanto maior é a resistência à deformação que o material oferece. A tensão é definida em termos da força por unidade de área (F/A). Se o comprimento inicial da amostra é l_0 e seu comprimento final é l , então a deformação é definida por $e = (l - l_0)/l_0$. O módulo de Young pode ser expresso em dynas/cm², N/mm² e pascal (Pa).

Há diferentes modos nos quais o comportamento de um polímero pode desviar-se de um sólido elástico ideal obedecendo a Lei de Hooke⁴⁷:

- em um sólido elástico ideal, as deformações provocadas pela aplicação de força são independentes do tempo ou velocidade de aplicação da carga enquanto que, num polímero, as deformações podem ser drasticamente afetadas por tais fatores. Há, então, a necessidade de considerar variáveis como tempo ou frequência nas relações entre tensão e deformação;

- em um sólido elástico ideal, a força e a deformação podem ser revertidas. Assim, se uma força é aplicada, uma certa deformação ocorre. Na remoção dessa força, a deformação do sólido desaparece totalmente recuperando seu estado inicial, o que nem sempre é válido para polímeros;

- em um sólido elástico ideal, os efeitos observados (tensão-deformação) estão linearmente relacionados. Essa é a essência da Lei de Hooke, força aplicada proporcional a deformação. Isso

não reflete a realidade para polímeros, mas aplica-se em muitos casos e com uma boa aproximação para pequenas deformações.

Dessa maneira, para descrever o comportamento de tensão deformação dos polímeros a Lei de Hooke é válida somente para pequenas deformações. A grandes deformações, outras teorias devem ser consideradas onde a tensão e a deformação podem estar relacionadas de maneira mais complexa.

1.3.1 ELASTÔMEROS

A característica física mais importante dos elastômeros, que os diferencia dos outros materiais, é a capacidade de sofrer grandes deformações elásticas sob aplicação de forças relativamente pequenas, isto é, podem alcançar elongações 5 a 10 vezes maiores que seu comprimento inicial, não deformado, e retornar espontaneamente a suas dimensões iniciais após remoção da força.

Para que um material seja considerado um elastômero é necessário que⁴⁹:

- as cadeias moleculares sejam suficientemente longas e apresentem ligações que possam girar livremente, o que permitirá a alta extensibilidade do material;

- seja amorfo em seu estado não deformado e encontre-se acima de sua temperatura de transição vítrea permitindo aos segmentos uma alta mobilidade local de modo que as cadeias individuais possuam a liberdade de assumir uma variedade de conformações aleatórias, da qual depende a elasticidade da borracha.

- existam apenas forças secundárias fracas entre as moléculas, de maneira que a mobilidade local dos segmentos não seja impedida pelas cadeias vizinhas. Estas forças intermoleculares são semelhantes as existentes nos líquidos;

- apresentem ligações permanentes entre as moléculas em alguns pontos ao longo da cadeia de tal maneira que seja formada uma rede tridimensional (reticulação) impedindo desta forma que as moléculas fluam livremente como num líquido. Devido ao grande comprimento das cadeias, o número de tais pontos de reticulação não é suficiente para interferir significativamente na liberdade local de movimento ou nas flutuações aleatórias das cadeias individuais.

A elasticidade que caracteriza o elastômero está relacionada com a redução da entropia conformacional que ocorre quando é deformado sob ação de uma força externa. As cadeias deformadas assumem uma forma mais estendida, ou seja, mais ordenada, o que implica em menor entropia.

A curva tensão-deformação de um elastômero típico (figura 4) mostra desvios acentuados do comportamento requerido pela Lei de Hooke. A curva não é linear, não sendo possível determinar um valor definitivo para o módulo de Young, exceto na região de

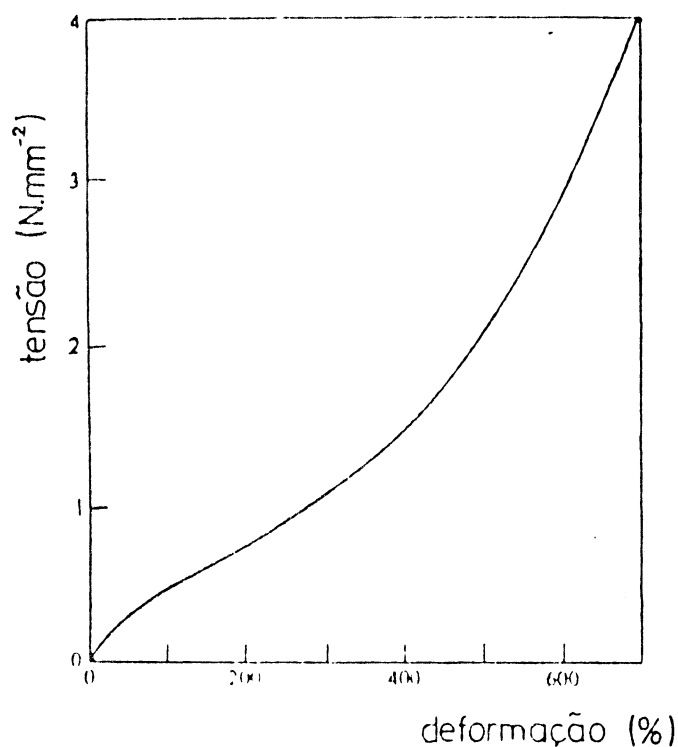


Figura 4 - Curva Tensão-deformação típica para borracha natural vulcanizada⁴⁹.

pequenas deformações. Nessa região seu valor, representado pela tangente da curva na origem, é da ordem de 1.0 N/mm^2 . Estas propriedades, alta extensibilidade e baixo módulo, constituem a grande diferença entre os elastômeros e os demais materiais sólidos (vidros, metais,...).

Muitas teorias surgiram para explicar as propriedades elásticas exibidas por reticulados elastoméricos. A maioria baseada na Mecânica Estatística considerando a elasticidade como um fenômeno entrópico⁵⁰.

Descrever o comportamento tensão-deformação, ao longo de uma grande região de extensão, através de uma equação matemática proveniente de uma teoria, nem sempre é fácil e por isso tem sido objeto de muito estudo.

Dentro das principais teorias propostas destacam-se a teoria clássica da deformação afim, a teoria clássica "phantom", a teoria Mooney-Rivlin e a moderna teoria de Flory-Erman entre outras⁵⁰.

A teoria de deformação afim parte do pressuposto que a deformação microscópica entre os pontos de reticulação é igual à deformação macroscópica. Considera os pontos de reticulação fixos no meio.

A teoria "phantom" considera que os pontos de reticulação podem flutuar livremente, em torno de uma posição média, independente do grau de deformação. Cada cadeia move-se tão livremente como se apenas ela existisse no meio, isto é, desconsidera-se, nesta teoria, o volume das cadeias. Apenas a posição média dos pontos de reticulação deforma-se afim. Na teoria "phantom" a deformação microscópica é sempre menor que a macroscópica.

A teoria Mooney-Rivlin resultou de aproximações fenomenológicas, considerando um elastômero como um contínuo. Envolve constantes empíricas e consegue descrever, relativamente bem, o comportamento até um certo grau de extensão⁴⁸.

Devido ao fato do comportamento tensão-deformação e as propriedades dos elastômeros (módulo de elasticidade, tensão de ruptura, grau de inchamento, extensibilidade) serem fortemente influenciados pela densidade de reticulação e pela topologia do reticulado, é muito difícil uma única teoria descrever, totalmente, o comportamento do elastômero ao longo de toda região de deformação.

Enquanto a teoria da deformação afim consegue descrever relativamente bem o comportamento a pequenas deformações, a teoria "phantom" descreve melhor o comportamento a deformações infinitas.

Teorias modernas como a Flory-Erman tentam alterar essa situação impondo restrições nas flutuações dos pontos de reticulação. Dessa maneira, o comportamento de certas borrachas, para um determinado grau de deformação, tem sido descrito relativamente bem.

Devido ao grande número de fatores que influencia o comportamento tensão-deformação dos elastômeros, principalmente a topologia, muitos estudos em reticulados modelos, que levam em consideração a deformação a nível molecular, ainda são necessários e de atual interesse.

1.3.2 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

Elastômeros termoplásticos são aqueles materiais que apresentam propriedades semelhantes as da borracha vulcanizada, a temperatura ambiente, sem necessitar a presença de ligações covalentes entre as moléculas (reticulação) e que, a temperaturas elevadas apresentam propriedades iguais a um material termoplástico.

Existem dois tipos de elastômeros termoplásticos sintéticos (TPE's). O primeiro tipo inclui os copolímeros tribloco do tipo poli(estireno-b-butadieno-b-estireno)-SBS ou poli(estireno b-isopreno-b-estireno)-SIS e os copolímeros em bloco segmentados de poliéster-éter ou poliéter-uretana³⁰. Estes sistemas, são constituídos por uma fase rígida de alto módulo e uma fase elástica flexível. Os domínios da fase rígida atuam como cargas mecânicas e/ou reticulações multifuncionais da fase elastomérica, gerando um material com propriedades elásticas.

O segundo tipo é baseado em estruturas de um única fase nas quais ligações termorreversíveis são introduzidas através de interações relativamente fracas (valências secundárias). Logo, um reticulado termorreversível é um elastômero termoplástico. Nos iônômeros, por exemplo, as valências secundárias são formadas por agregados de dipolos iônicos. O grau de associação pode variar com o tipo de ion, polaridade da matriz e a topologia da cadeia. O terpolímero etileno-propileno-dieno (EPDM) sulfonado serve de e-

xemplo para esse tipo de elastômero termoplástico⁵¹.

Um comportamento de associação mais simples pode ser obtido se ligações de hidrogênio são usadas na formação do reticulado termorreversível. Esse tipo de sistema é mais fácil de estudar, pois, em geral, somente duas estruturas estão envolvidas na ligação de hidrogênio. Um exemplo é o polibutadieno modificado com PTD que tem sido extensivamente estudado por Stadler^{42,43}.

Materiais elastoméricos termoplásticos também podem ser obtidos pela combinação de um elastômero e um plástico de alto módulo, onde a fase contínua da liga é que possui propriedades elastoméricas. Exemplos desse caso são as ligas poliolefina-EPDM⁵² e PVC/NBR¹¹.

1.3.3 COMPORTAMENTO MECÂNICO EM LIGAS POLIMÉRICAS

Muito pouca atenção tem sido dada para explicar como o comportamento mecânico de ligas poliméricas está relacionado com as propriedades dos componentes individuais. O mesmo não se pode dizer dos compósitos multifásicos (polímeros carregados), onde existem teorias que se aplicam com sucesso na descrição do seu comportamento mecânico em relação às propriedades de seus componentes.

O comportamento mecânico (tensão-deformação, fratura,

mecânico-dinâmico,...) de ligas poliméricas depende das características da mistura. Qualitativamente, as ligas poliméricas imiscíveis possuem separação de fases que, geralmente, não estão bem definidas em forma e tamanho e, filmes, placas, etc. desse material terão baixa resistência e tenacidade devido a uma pobre adesão entre as fases⁸. Por outro lado, ligas poliméricas compatíveis podem ter uma maior resistência, apresentando em alguns casos propriedades melhores que a aditiva (sinergismo).

Na determinação do módulo de Young de uma liga polimérica miscível, este é esperado obedecer uma relação aditiva onde as frações ponderais dos componentes são sensíveis à morfologia da fase, isto é, ao variar a composição poderá ou não ocorrer alguma alteração nesta. Tais relações aditivas foram obtidas para compósitos com boa correlação com os dados experimentais. O mesmo não acontece com ligas poliméricas. Recentemente, Kleiner et al.⁵³ mostrou que o módulo de ligas compatíveis PPO/PS segue a equação geral:

$$E = E_1 V_1 + E_2 V_2 + \beta_{12} E_1 E_2 \quad ; \quad (5)$$

onde, E_i : módulo de Young do componente i ;

V_i : fração em volume do componente i na mistura;

β_{12} : termo de interação empírico dado por

$$\beta_{12} = 4E_{12} - 2E_1 - 2E_2 \quad ;$$

sendo E_{12} o módulo de Young da liga de composição 50/50.

Kleiner postulou a origem do sinergismo no módulo das ligas, sugerido pela equação acima e comprovado experimentalmente, ao aumento de densidade de empacotamento devido a interações específicas entre os componentes.

Fried et al.²⁰ aplicou essa mesma equação com sucesso para o sistema poli (óxido de fenileno)-PPO/poliestireno-co-poli-(p-cloro-estireno)-PpClS sempre que havia compatibilidade total ou parcial entre os componentes. O módulo de ligas incompatíveis de PPO/PpClS mostrou valores inferiores ao previsto pela equação (5), mas foram próximos aos valores obtidos pela equação (6), válida para compósitos⁵⁴:

$$1/E = V_1/E_1 + V_2/E_2 \quad (6)$$

Essa semelhança foi atribuída ao fato das ligas imiscíveis apresentarem morfologia semelhante aos compósitos.

O estudo das propriedades mecânicas de ligas poliméricas, de modo especial, o módulo de Young, ainda é bastante intuitivo e depende acentuadamente do sistema estudado, ainda mais se levarmos em consideração o fato de que algumas ligas de polímeros imiscíveis apresentam propriedades mecânicas superiores a de seus componentes puros (sinergismo). Em relação a ligas elastoméricas poucos estudos têm sido realizados, já que a própria elasticidade da borracha ainda não é compreendida completamente.

Neste trabalho pretende-se estudar a influência de ligações de hidrogênio - introduzidas através da reação de polidienos com 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona - (PTD) sobre as propriedades físicas e mecânicas da borracha estireno-butadieno - SBR, das borrachas acrilonitrila-butadieno - NBR e de suas ligas poliméricas com diferentes composições, tendo em vista a obtenção de materiais com propriedades diferenciadas e adequadas ao mercado comercial.

O estudo dessa influência envolve os seguintes aspectos:

- modificação em solução dos elastômeros comerciais com PTD, análise da variação das propriedades em solução - viscosidade intrínseca e GPC - e avaliação da propriedade mecânica de tensão deformação em função do grau de modificação;

- obtenção de ligas poliméricas das borrachas modificadas e não modificadas analisando a propriedade de tensão-deformação de cada tipo de liga em relação a variações na composição, grau de modificação dos componentes e teor de acrilonitrila nas borrachas nitrílicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 POLÍMEROS, REAGENTES E SOLVENTES

2.1.1 POLÍMEROS

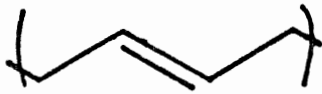
- SBR - borracha estireno-butadieno; copolímero estatístico obtido em emulsão - fornecida pela PETROFLEX S.A. e comercializada sob o código SBR1502, com 25% em peso de estireno na composição.

- NBR - borracha acrilonitrila-butadieno; copolímero estatístico obtido em emulsão - fornecida pela NITRIFLEX S.A. e comercializada sob os códigos NBR936, NBR726 e NBR206 com, respectivamente, 15, 28 e 45% em peso de acrilonitrila na composição⁵⁵. Neste trabalho foi utilizado os códigos NBR-15, NBR-28 e NBR-45 para as diferentes borrachas, onde os números indicam o teor de acrilonitrila das mesmas.

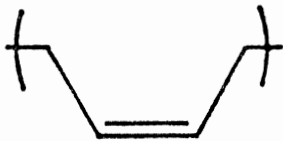
As estruturas dos elastômeros são mostradas a seguir. Tanto a SBR como a NBR contém as unidades de butadieno nas três formas possíveis: cis 1,4-, trans 1,4- e 1,2- ou vinil-butadieno. A maioria das unidades se encontram na forma trans 1,4-butadieno^{25,56}.

- A - B - A - B - A - A - A - B - A -
Copolímero Estatístico

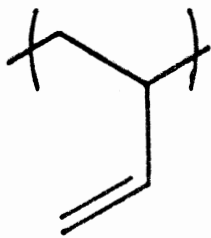
A



TRANS -



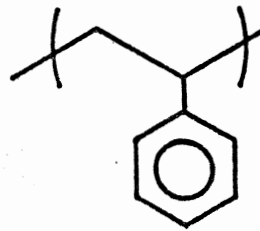
CIS -



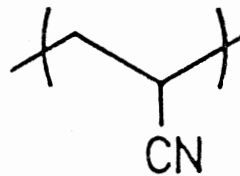
1,2- ou VINIL-

BUTADIENO

B



ESTIRENO



ACRILONITRILA

SBR - Copolímero butadieno-estireno

NBR - Copolímero butadieno-acrilonitrila

2.1.2 REAGENTES E SOLVENTES

Os principais reagentes e solventes utilizados neste trabalho estão relacionados abaixo:

- Tolueno P.A. (Merck) seco - refluxado em sódio metálico e destilado em atmosfera inerte. Utilizou-se tolueno de grau técnico nas purificações das borrachas.

- Tetrahidrofurano -THF P.A. (Merck); refluxado em KOH, destilado e, posteriormente, seco através de refluxo sob sódio metálico e destilado em atmosfera inerte⁵⁷.

- Diclorometano P.A. (Reagen)- purificado de acordo com método descrito em literatura⁵⁷.

- Nitrogênio gasoso tipo U da Oxigênio do Brasil S.A.

- 4-fenil-1,2,4-triazolidina-3,5-diona ou 4-fenil-urazola (PTD-H) sintetizada segundo o método de Cookson⁵⁸ no Institut für Makromolekulare Chemie - Freiburg - Alemanha Ocidental.

2.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os seguintes equipamentos foram utilizados neste trabalho:

- Cromatógrafo líquido - CG480C equipado com detector de índice de refração - CG410. Foram utilizadas as seguintes colunas de Cromatografia de Permeação em Gel: quatro Waters Ultra Styragel com porosidades de 500Å, 10³Å, 10⁴Å e 10⁵Å e uma Shodex Styragel com porosidade de 10⁴Å.

- Analisador térmico DSC-7 (Perkin-Elmer)[#] acoplado ao sistema computacional PE4700 e equipado com unidade de refrigeração para baixa temperatura (N₂ líquido).

- Tensiômetro INSTRON 1122[#] controlado por computador, utilizando uma célula de carga com capacidade máxima de 20N.

- Espectrofotômetro IV/FT (Bruker-IFS-33)[#] onde os espectros dos filmes sobre placas de NaCl, registrados a resolução de 4 números de onda e 100 varreduras, foram obtidos.

- Microscópio Ótico Leitz Ortholux II Pol BK[#].

[#] Equipamentos utilizados no Institut für Makromolekulare Chemie - Hermann Staudinger Haus - Freiburg - Alemanha Ocidental.

- Espectrômetro ¹H-RMN - Varian VXR200.
- Espectrofotômetro IV (Shimadzu IR408).
- Espectrofotômetro UV-Visível (Bausch & Lomb Spectronic 2000) de feixe duplo com registrador XY e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

2.3 PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

2.3.1 PURIFICAÇÃO

As borrachas foram purificadas para eliminar impurezas e aditivos provenientes do processo industrial. Cerca de 20g foram dissolvidas em 1l de tolueno sob agitação magnética². Após dissolução completa, adicionou-se óxido de alumínio para facilitar remoção de microgéis e continuou-se a agitação por mais 2 horas. A solução foi filtrada a vácuo através de funil de vidro sinterizado com porosidade G3 e precipitada sob forte agitação em etanol (cerca de 1:10 partes tolueno:etanol) com 0,01% p/p de agente anti-oxidante 2,6-diterc-butil-*p*-cresol para evitar a degradação do polímero por ação de luz UV. O material foi seco em estufa a vácuo a temperatura de 30°C. As borrachas purificadas foram guardadas em frasco escuro a 5°C.

² Para a borracha nitrílica NBR-45 a purificação foi realizada em THF, pois não é solúvel em tolueno.

2.3.2 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS BORRACHAS

A composição das borrachas não modificadas e sua porcentagem de ligações duplas foram determinadas através de espectros de $^1\text{H-RMN}$, obtidos com 32 acumulações de pulsos, na faixa de 0 - 10ppm, utilizando CDCl_3 como solvente.

Na caracterização da SBR comparou-se os deslocamentos a 5,5 ppm, referente aos protons da dupla ligação da unidade do butadieno, com o deslocamento a 7,0 ppm referente aos protons aromáticos do estireno⁵⁹. Na determinação do teor de acrilonitrila da NBR considerou-se o deslocamento a 1,7 ppm dos protons metilênicos da acrilonitrila⁶⁰ em relação ao deslocamento a 5,5 ppm. Os espectros de $^1\text{H-RMN}$ das borrachas encontram-se no Apêndice I. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1, onde os valores comerciais foram fornecidos pelo fabricante.

TABELA 1
Composição das borrachas SBR e NBR's.

	ESTIRENO OU ACRILONITRILA (% PESO)		% BUTADIENO
	COMERCIAL	EXPERIMENTAL	
SBR	25	26	74
NBR-15	15	15	85
NBR-28	28	23	77
NBR-45	45	43	57

2.3.3 PESO MOLECULAR E DISTRIBUIÇÃO DE PESO MOLECULAR

2.3.3.1 Viscosimetria

A determinação da viscosidade intrínseca - $[\eta]$ - foi realizada da maneira usual^{61,62}. As medidas de tempo de escoamento das amostras e do solvente foram feitas utilizando um viscosímetro Ubbelohde (Schott-Gerate) com diâmetro capilar de 0,62mm, imerso em um banho termostaticado a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,01^{\circ}\text{C}$. Os tempos foram obtidos com precisão de 0,01s. Os solventes utilizados foram tolueno e THF secos.

Para cada amostra mediu-se os tempos de escoamento de diferentes concentrações de soluções, obtidas por diluição da amostra inicial. Utilizou-se soluções diluídas cujas concentrações possuísem valores de viscosidades relativas (t/t_0) entre 1,2 e 2,0⁶².

Calculou-se a viscosidade específica através da relação:

$$\eta_{\text{esp}} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad \begin{array}{l} t : \text{tempo da amostra} \\ t_0 : \text{tempo do solvente} \end{array} \quad (7);$$

e do gráfico de $\eta_{\text{esp}}/c \times c$, obteve-se o valor da viscosidade intrínseca - $[\eta]$ por extrapolação a $c = 0$. Esse valor aplicado à equação de Mark-Houwink⁶²:

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_v^\alpha \quad (8) \quad ;$$

nos fornece o peso molecular viscosimétrico médio - \bar{M}_v . Os valores de K e α são constantes que dependem do sistema polímero-solvente empregado. O valor de α está relacionado com a forma da macromolécula em solução. Esta relação é utilizada somente para polímeros lineares.

2.3.3.2 Cromatografia de Permeação em Gel

Os dados de peso molecular numérico médio - \bar{M}_n , peso molecular ponderal médio - \bar{M}_v e coeficiente de dispersão - \bar{M}_v/\bar{M}_n foram obtidos através de cromatografia de permeação em gel das soluções dos polímeros com concentração entre 0,25-0,30% em peso. O eluente utilizado foi THF, previamente purificado, com uma vazão de 1ml/min durante a análise realizada a temperatura ambiente. A cela do detector foi termostatizada a 45°C. As demais condições do aparelho foram: velocidade do papel - 1cm/min, pressão interna - 60atm, velocidade de carga - 5, atenuação do detector - 1/4 e do cromatógrafo - 2.

Foi utilizada uma curva de calibração com frações de borracha estireno-butadieno, obtidas através da técnica de fracionamento por precipitação, cujos pesos moleculares foram determinados por viscosimetria (Apêndice II). Para obtenção dos valores de peso molecular utilizou-se um programa na calculadora HP-11C⁶³.

2.3.4 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

A temperatura de transição vítrea dos elastômeros foi obtida pela extrapolação à velocidade zero de aquecimento em gráficos da $T_g \times (\text{velocidade de aquecimento})^{1/2}$. As amostras foram analisadas através de varredura calorimétrica diferencial (DSC), com massa variando entre 10-15mg, pesadas em balança analítica com precisão de 0,00001g. A faixa de temperatura utilizada variou de acordo com a amostra, de maneira geral esteve entre -100 - 50°C. A temperatura do bloco manteve-se sempre 30°C menor que o limite inferior e, no máximo, 150°C do limite superior. As velocidades de aquecimento utilizadas: 20, 30, 40 e 50 °C/min. Os valores de T_g foram obtidos usando uma linha de base com variação máxima de 5mW e como referência uma cápsula de alumínio vazia e fechada. Todas as medidas foram realizadas em atmosfera inerte (N_2) e livre de umidade.

2.3.5 MEDIDAS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO

As medidas mecânicas (tensão-deformação) foram efetuadas a temperatura ambiente utilizando uma velocidade de deformação constante - 10mm/min e filmes com dimensões de 20*10*0,2mm³. As curvas obtidas são apresentadas em gráficos de tensão (N/mm²) em função da deformação α ($= l/l_0$), com alongação máxima dos filmes a 300% do comprimento inicial da amostra. Foram realizadas as medidas de uma determinada série durante o mesmo dia para fins de com-

paração e exclusão do efeito temperatura. As borrachas modificadas e não modificadas, bem como os diferentes tipos de ligas foram analisadas.

O valor de módulo de Young obteve-se da tangente da curva a pequenas deformações, após correção do comprimento inicial da amostra³.

As medidas de histerese e valores de energia associados a esse fenômeno foram obtidos da mesma maneira para as amostras analisadas.

³ Estes cálculos foram feitos em computador através de um programa elaborado por Abetz, V. (doutorando do Institut für Makromolekulare Chemie - Freiburg - Alemanha Ocidental)

2.4 SÍNTESE DA 4-FENIL-1,2,4-TRIAZOLINA-3,5-DIONA

O agente modificante utilizado, PTD, foi obtido por oxidação da 4-fenil-1,2,4-triazolidina-3,5-diona (PTD-H).

Num balão de 3 bocas de 500ml foram colocados 2g de PTD-H, 25g de sulfato de sódio anidro (agente dessecante) e 250ml de diclorometano seco. O oxidante N_2O_4 foi produzido pela reação do HNO_3 concentrado com cobre metálico. A oxidação foi realizada sob atmosfera inerte (N_2), temperatura de $-5^\circ C$ (banho de gelo e sal) e agitação mecânica constante. A ausência de umidade foi essencial para que a reação ocorresse com bons rendimentos. O término da reação foi caracterizado por uma coloração vermelha persistente do meio reacional, própria da PTD.

Após reação completa, cessou-se a produção de oxidante e deixou-se passar nitrogênio pela aparelhagem até remoção deste (cerca de 2 horas). Filtrou-se a solução e evaporou-se em rotavapor o diclorometano. O produto obtido foi seco a vácuo e armazenado protegido da luz a $-18^\circ C$.

Rendimento: 80%

Caracterização - PTD

- Espectroscopia no Infravermelho

	cm ⁻¹
C = O (assim.)	1770-1750
N - CO	1500
Aromáticos	770-725

- Espectroscopia no Ultravioleta

$$\lambda_{\text{max}} = 527 \text{ nm } (n \rightarrow \pi^*), \text{ em THF}$$

- Espectroscopia de ¹H-RMN

Somente deslocamentos referentes a protons aromáticos a aproximadamente 7ppm.

Esses dados estão em concordância com os apresentados anteriormente e maiores detalhes desta reação está descrito em literatura³⁹.

2.5 MODIFICAÇÃO DO POLÍMERO

2.5.1. VISCOSIDADE

Para as medidas de viscosidade foi preparada uma solução 1% peso/volume de polímero em THF ou tolueno seco. Pesou-se determinada massa em balança analítica diretamente no balão volumétrico, acrescentou-se 75% do solvente e completou-se a adição após total dissolução da amostra. Desta, foram retiradas alíquotas às quais seriam adicionadas quantidades de agente modificante (PTD) necessárias para reagir com 1, 2, 3 e 4% das ligações duplas relativas a unidades de butadieno presentes em solução.

A solução de agente modificante foi preparada em THF ou tolueno (conforme o caso), minutos antes da reação se processar. As quantidades necessárias para modificação foram obtidas pela equação:

$$V_{PTD} = \frac{m \cdot x_B \cdot LDC \cdot \bar{M}_{PTD}}{\bar{M}_B \cdot c_{PTD}} \quad ; \quad (9)$$

- onde; m_P : massa do polímero presente na alíquota (g);
 x_B : fração molar de butadieno presente no polímero;
 \bar{M}_B : massa molecular da unidade de butadieno (g);
LDC : ligações duplas comprometidas na reação;
 \bar{M}_{PTD} : massa molecular da PTD (g);
 c_{PTD} : concentração da solução de PTD (g/ml).

Às alíquotas de polímero foi adicionado, antes da adição da PTD, quantidade de solvente necessária para que todas as soluções tivessem o mesmo volume final. Sob agitação magnética constante, a solução foi homogeneizada e adicionado o agente modificante. O final da reação foi evidenciado pelo total desaparecimento da coloração vermelha da PTD e a solução apresentou-se incolor ou levemente amarelada.

Das soluções de polímeros modificados, retirou-se quantidades suficientes para realizar as medidas de viscosidade e cromatografia de permeação em gel. As soluções, quando necessário, foram armazenadas a -5°C , protegidas da luz.

2.5.2 OBTENÇÃO DE FILMES

A solução de polímero foi preparada de maneira análoga a descrita acima, porém numa concentração de solução igual a 5% peso/volume do polímero em THF. A modificação seguiu os mesmos passos e, após terminada a reação, as soluções de polímeros modificados foram transferidas para placas de petri a fim de que ocorresse a completa evaporação do solvente a temperatura ambiente. Os filmes assim obtidos foram levados à estufa a vácuo a 30°C por 48 horas e, a seguir, armazenados protegidos da luz a -18°C .

2.5.3 OBTENÇÃO DE LIGAS POLIMÉRICAS

Foram preparados os seguintes tipos de ligas poliméricas entre SBR e as diferentes NBR's modificadas e não modificadas:

SBR não modificada X NBR não modificada

A composição de NBR em SBR variou entre 2 e 75% em peso. As soluções de elastômeros foram preparadas em THF, como descrito anteriormente. As ligas foram obtidas misturando as soluções nas devidas proporções sob agitação magnética constante para favorecer a completa homogeneização. Após duas horas, transferiu-se as misturas para placas de petri deixando-se evaporar o solvente a temperatura ambiente. O filme foi retirado da placa, seco sob vácuo e armazenado protegido da luz a -18°C . Cada série de diferentes composições foi obtida nas mesmas condições.

SBR modificada X NBR não modificada

SBR com diferentes graus de modificação (1, 2 e 4% de comprometimento de ligações duplas) foi misturada com as diferentes NBR's nas proporções 2, 5, 10, 20, 30, 50 e 75% em peso de NBR.

As soluções de polímeros foram preparadas em THF e nas concentrações necessárias para obter cada proporção acima citada.

Primeiramente, realizou-se a modificação da SBR. Após término da reação, adicionou-se determinado volume da solução de NBR não modificada deixando a mistura sob agitação constante por mais duas horas. Posteriormente, os filmes foram obtidos por evaporação do solvente em placas de petri, secos e armazenados a -18°C .

SBR não modificada X NBR modificada

As borrachas nitrílicas foram modificadas comprometendo 1 e 4% das ligações duplas e combinadas com SBR não modificada formando ligas com composições em peso de NBR de 10, 20, 30 e 50%. O método de obtenção dos filmes destas ligas foi semelhante ao anterior, somente invertendo a ordem: após modificação da NBR, SBR foi adicionada.

SBR modificada X NBR modificada

Nestas ligas foi mantida constante a modificação da SBR em 4% de comprometimento das ligações duplas e variou-se a da NBR em 1, 2 e 4%. As composições ficaram entre 2 - 75% de NBR.

As soluções foram modificadas separadamente e após terminada a reação, misturadas nas devidas proporções sob agitação magnética diretamente na placa de petri. Evaporação do solvente, secagem e armazenagem do filme da maneira usual.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES PUROS

Os resultados de viscosidade intrínseca, cromatografia de permeação em gel (GPC) e temperatura de transição vítrea (T_g) das borrachas não modificadas são apresentados a seguir.

Os valores de viscosidade intrínseca das borrachas não modificadas, em tolueno e THF a 25°C, são mostrados na Tabela 2.

TABELA 2

Viscosidades Intrínsecas das borrachas não modificadas (em l/g) nos diferentes solventes, a 25°C.

Solvente	SBR	NBR-15	NBR-28	NBR-45
Tolueno	0,20	0,14	0,10	—*
THF	0,22	0,22	0,16	0,13

* NBR-45 não é solúvel em tolueno.

Através dos cromatogramas de permeação em gel foram obtidas a massa molecular ponderal média e a numérica média, assim como o coeficiente de dispersão dos polímeros (Tabela 3).

Os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g 's) das borrachas não modificadas são apresentados na Tabela 4. Estes foram obtidos da maneira descrita na Seção 2.3.4.

TABELA 3

Valores de \bar{M}_n , \bar{M}_v e \bar{M}_v/\bar{M}_n dos elastômeros utilizados.

	\bar{M}_n	\bar{M}_v	\bar{M}_v/\bar{M}_n
SBR	90000	335000	3,7
NBR-15	40000	240000	6,0
NBR-28	54000	230000	4,3
NBR-45	55000	210000	3,8

TABELA 4

Temperaturas de Transição Vítrea das borrachas não modificadas, obtidas por extrapolação à velocidade de aquecimento nula.

	SBR	NBR-15	NBR-28	NBR-45
T_g (°C)	-59	-62	-49	-16

As razões de reatividade dos monômeros, nos respectivos copolímeros, a 5°C, são apresentadas na Tabela 5⁶⁴:

TABELA 5

Razões de reatividade para os monômeros dos copolímeros NBR e SBR a 5°C.

$M_1 - M_2$	r_1	r_2
estireno-butadieno	0,38-0,64	1,38-1,40
acrilonitrila-butadieno	0,02-0,03	0,18-0,28

A copolimerização da SBR ($M_1 =$ estireno; $M_2 =$ butadieno) aproxima-se da ideal ($r_1 \cdot r_2 \cong 1$) para várias temperaturas, isto é, a concentração molar relativa dos monômeros no copolímero e no meio reacional são semelhantes para qualquer razão de monômeros. Para a borracha nitrílica ($M_1 =$ acrilonitrila; $M_2 =$ butadieno) isso não ocorre ($r_1 \cdot r_2 \ll 1$) e os valores pequenos de r_1 e r_2 sugerem uma forte tendência à alternância. Em misturas de monômeros com baixa concentração de acrilonitrila, esta polimerizará primeiro dando seqüências alternadas do tipo $-M_2 M_1 M_2 M_1-$, porém em altas concentrações de M_1 , o butadieno polimerizará primeiro e blocos $-M_1 M_1 M_1 M_1-$ resultarão. A mistura azeotrópica da borracha nitrílica ocorre quando a relação M_1/M_2 é 37/63 (a 25°C)²⁵.

Assim, através das razões de reatividade podemos ter uma idéia da estrutura dos polímeros estudados. A tendência à alternância da borracha acrilonitrila-butadieno tem sido facilmente demonstrada por $^1\text{H-RMN}$ em misturas contendo <50% em mol de acrilonitrila²⁶.

A polaridade das borrachas nitrílicas aumenta com o teor de acrilonitrila levando a uma incompatibilidade com solventes apolares, o que é evidente pela insolubilidade da NBR-45 em tolueno. Como no caso da SBR, as NBR's são polimerizadas a baixa temperatura (polímeros frios)³⁴ e, portanto, possuem uma estrutura molecular mais regular do que aquelas obtidas a temperaturas altas (o grau de ramificação é menor).

Os elastômeros são polidispersos (altos coeficientes de dispersão e pesos moleculares), o que é comum em polímeros comerciais e apresentam curvas de distribuição de peso molecular bimodais. A curva bimodal deve-se, provavelmente, a combinação de dois fatores: ramificações não uniformes que ocorrem nas frações de maior peso molecular na etapa final do processo de copolimerização em emulsão e a limitação de resolução das colunas empregadas⁶⁵.

As temperaturas de transição vítrea obtidas são inferiores a temperatura ambiente, o que é característico de elastômeros. As borrachas nitrílicas possuem uma alta densidade que varia de 0,94 a 1,105 de acordo com o aumento do teor de acrilonitrila²⁵, conseqüentemente, o material torna-se mais rígido, o que é evidenciado pelos valores crescentes das Tg's (Tabela 4).

Em estudos sistemáticos a ocorrência de múltiplas transições vítreas em borrachas acrilonitrila-butadieno com menos de 37% em mol de acrilonitrila têm sido observada^{66,67,68}. Neste trabalho nas amostras NBR-15 e NBR-28, curvas de DSC alargadas abrangendo uma grande faixa de temperatura têm sido interpretadas como um sinal de múltiplas transições vítreas (figura 5). Esse fenômeno é uma conseqüência da incompatibilidade de copolímeros com composições de comonômeros muito diferentes, que ocorrem durante a copolimerização⁶⁶. Evidências de que múltiplas transições vítreas ocorrem somente a altas conversões foram descritas por Ambler⁶⁸.

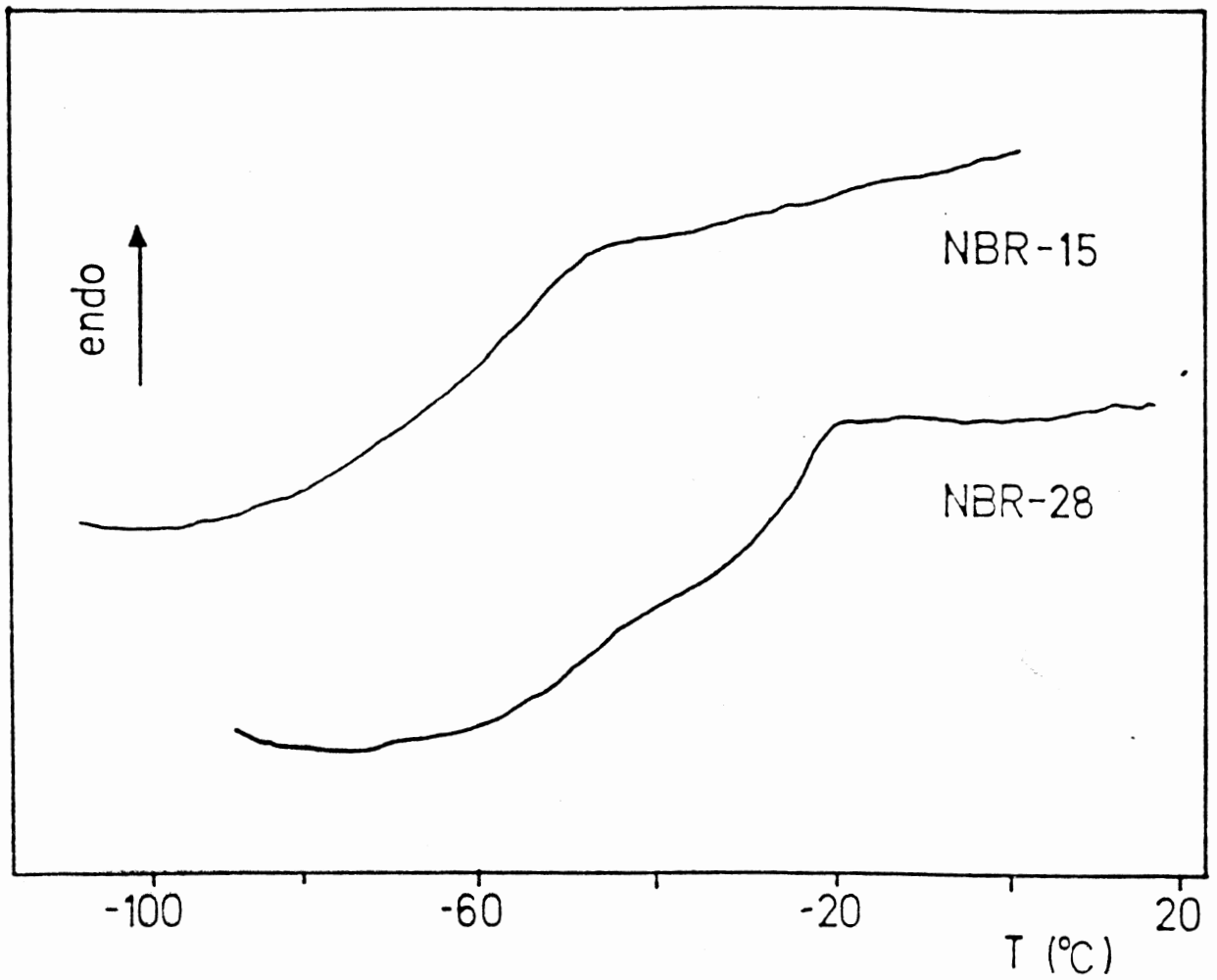


Figura 5 - Curvas de DSC das borrachas NBR-15 e NBR-28 a 20°C/min.

3.2 PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS MODIFICADOS

As borrachas SBR e NBR foram modificadas a 1, 2, 3 e 4% de comprometimento das ligações duplas e as viscosidades intrínsecas determinadas em THF e tolueno (Tabela 6).

TABELA 6

Viscosidades intrínsecas $[\eta]$ em l/g das borrachas modificadas, em tolueno e THF a 25°C.

% mod.	SBR		NBR-15		NBR-28		NBR-45
	Tol.	THF	Tol.	THF	Tol.	THF	THF
1	0,180	0,203	0,119	0,203	0,076	0,159	0,127
2	0,143	0,181	0,104	0,203	0,057	---	0,126
3	0,121	0,175	0,074	0,181	0,046	0,154	---
4	0,123	0,176	0,071	0,155	0,028	0,145	0,123

As análises de GPC (Cromatografia em Permeação em Gel) das borrachas a diferentes graus de modificação foram determinadas em THF a temperatura ambiente. Os cromatogramas das borrachas (estireno-butadieno) modificadas são mostrados na figura 6.

As temperaturas de transição vítrea das borrachas modificadas, obtidas por extrapolação à velocidade zero de aquecimento, estão reunidas na Tabela 7.

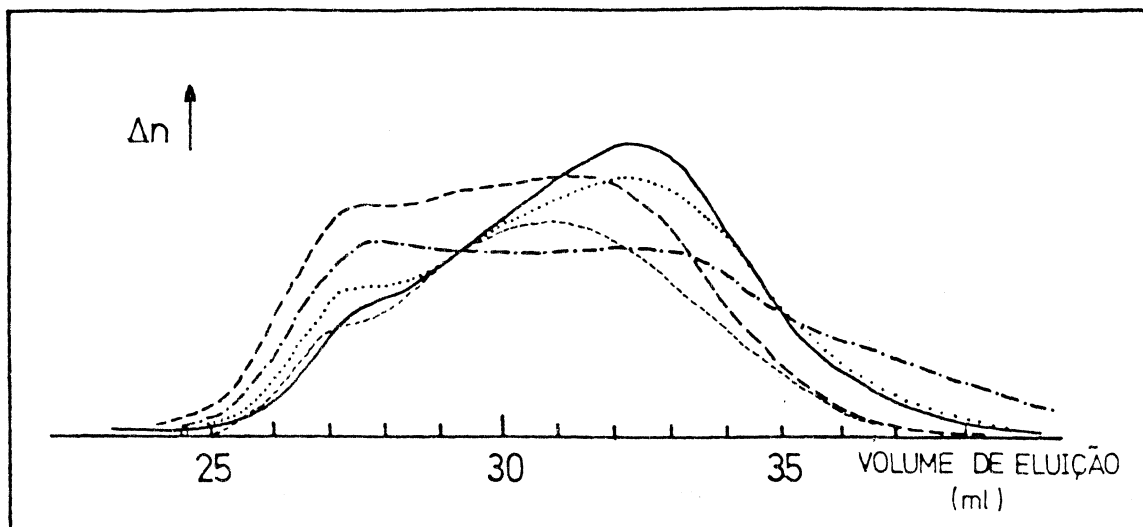


Figura 6 - Cromatogramas de permeação em gel para a SBR modificada: (.....) 0%; (—) 1%; (···) 2%; (---) 3% e (-.-) 4%.

TABELA 7

Valores de Tg's em °C das borrachas com diferentes graus de modificação.

	Grau de modificação em %mol			
	0	1	2	4
SBR	-59	-56	-48	-46
NBR-15	-62	-58	—	-50
NBR-28	-49	-48	—	-39
NBR-45	-16	-16	—	-14

Nos resultados mostrados anteriormente podemos notar que a presença de interações do tipo pontes de hidrogênio em polímeros exercem uma forte influência sobre as propriedades em solução (viscosidade e GPC) e na temperatura de transição vítrea.

O número de grupos urazolas por 100 átomos de carbono na cadeia polimérica das borrachas modificadas foi calculado e o resultado é apresentado na Tabela 8.

TABELA 8

Número de grupos urazolas por 100 átomos de carbono da cadeia polimérica.

% mod.	SBR	NBR-15	NBR-28	NBR-45
0	0	0	0	0
1	0,23	0,22	0,21	0,17
2	0,46	0,45	0,41	0,35
4	0,92	0,90	0,83	0,70

De acordo com os dados da Tabela 6 as amostras apresentaram o mesmo comportamento, diminuição da viscosidade intrínseca com o aumento do grau de modificação. Isto deve-se a formação de pontes de hidrogênio intramoleculares que provocam uma diminuição no volume do polímero em solução ("coil")³². Em geral, uma variação significativa na viscosidade intrínseca já ocorre a 1% de modificação. As cadeias dos polímeros modificados estão mais compactadas em solventes apolares, p.ex. tolueno, do que em sol-

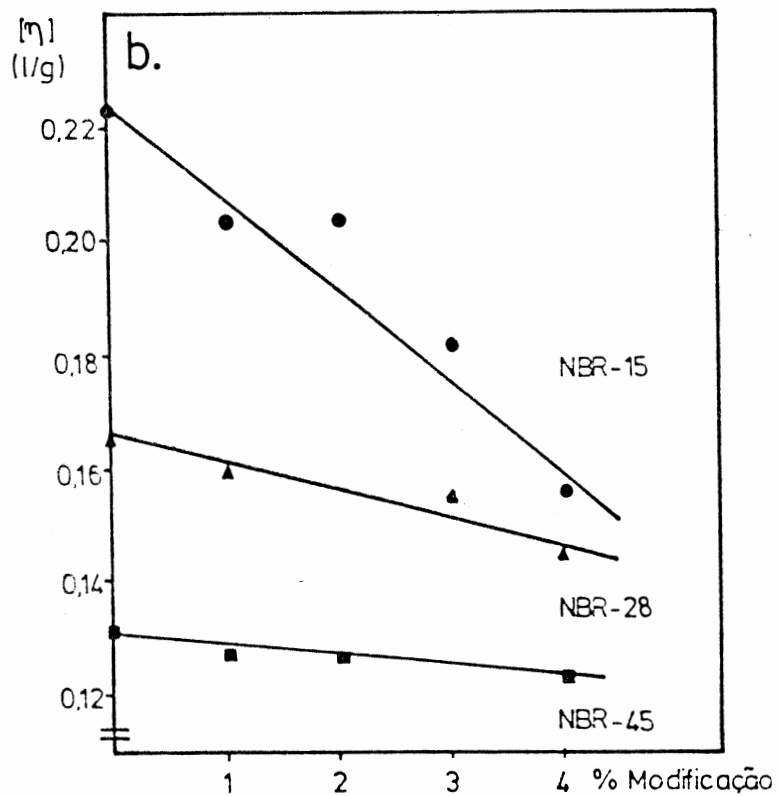
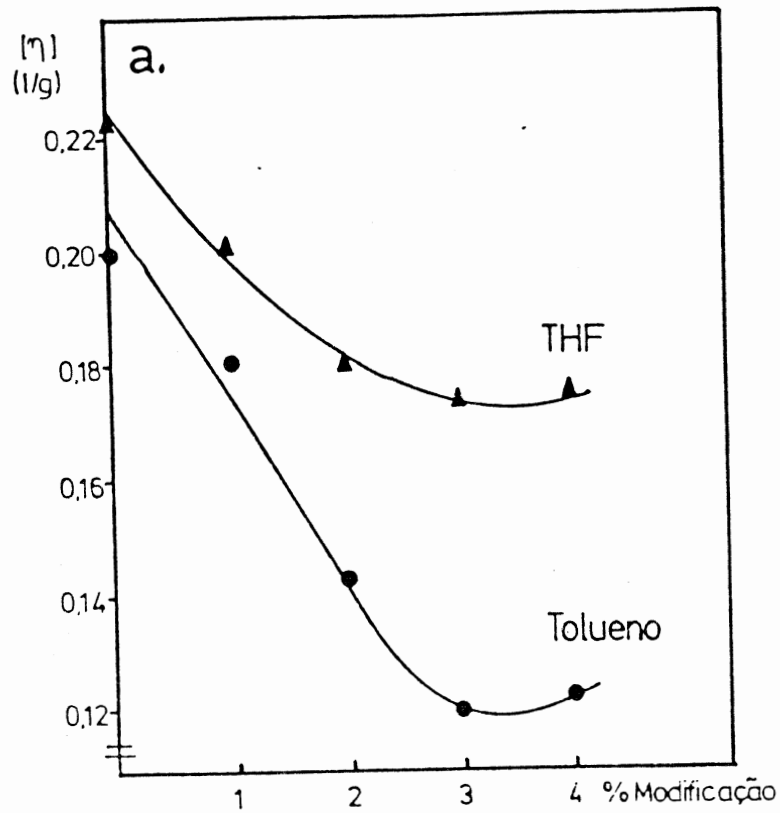
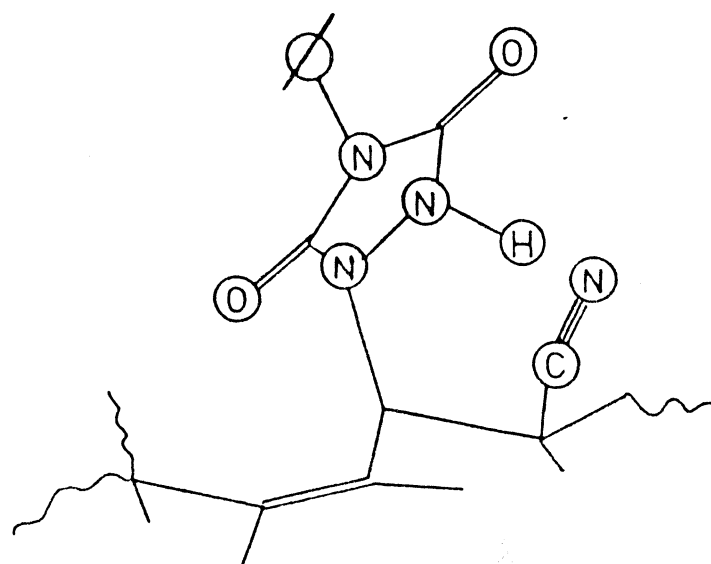


Figura 7 - Gráfico da viscosidade intrínseca em função do grau de modificação: (a) SBR, em tolueno e THF; (b) NBR's, em THF. Todas as medidas foram realizadas a 25°C.

ventes polares como o THF. Observa-se na figura 7a que em THF a redução da viscosidade intrínseca com a modificação é menos pronunciada, pois este sendo um aceitador de ligações de hidrogênio desestabiliza estas pontes entre os grupos urazolas e, consequentemente, as cadeias dos polímeros estão mais abertas que em solventes apolares.

Nas borrachas nitrílicas, a variação da viscosidade intrínseca (figura 7b) diminui com o aumento do teor de acrilonitrila, tornando-se quase nula para a NBR-45. Nessas borrachas além das interações via pontes-H entre as urazolas, podem existir interações dipolares associadas aos grupos $-CN$ presentes⁶⁹. Assim, à medida que aumenta o teor de acrilonitrila há maior probabilidade destas interações ocorrerem inibindo o efeito causado pela modificação.

Outra explicação dessa evidência está relacionada ao fato do grupo nitrila ($-CN$) poder atuar nas ligações de hidrogênio entre as urazolas originando ligações não efetivas. Isso pode ser melhor entendido considerando a NBR-45. De acordo com os parâmetros de copolimerização (r_1 e r_2) e 1H -RMN⁶⁰, há grande possibilidade do copolímero acrilonitrila-butadieno ser alternado e, consequentemente, uma unidade butadiênica ser vizinha a duas acrilonitrilas. Com a modificação, uma ligação de hidrogênio entre a urazola e o grupo $-CN$ da acrilonitrila vizinha deve estar favorecida. Estericamente isso é possível e pode ser visualizado na estrutura IV.



(IV)

Esse tipo de ligação não provocará quase nenhuma alteração nas propriedades do polímero modificado, sendo portanto, não efetiva. Maiores evidências deste tipo de interação serão discutidas posteriormente.

Como pode-se observar nos cromatogramas da figura 6, o volume de retenção das diferentes amostras independe do grau de modificação. As variações são desprezíveis contrariando os resultados publicados por Butler³², onde ocorria um aumento no volume de retenção com a modificação devido a diminuição do tamanho do polímero em solução, evidenciado através das medidas de viscosidade. Em adição a isso, o que provavelmente ocorre, p.ex. para a SBR, é um aumento no máximo dos cromatogramas a um volume de retenção menor que, segundo Stadler²⁹, deve-se a formação de agregados de polímeros de baixo peso molecular. Estes agregados são formados através de pontes de hidrogênio intermoleculares entre cadeias cujo número de grupos urazolas por molécula de polímero é pequeno.

Esse comportamento também observa-se na NBR-15, é menos pronunciado na NBR-28 e quase não se percebe na NBR-45. O menor número de ligações efetivas presentes, com o aumento do teor de acrilonitrila, pode servir de explicação para esses resultados.

A mesma influência das ligações de hidrogênio sobre as propriedades em solução foi observada, também, para frações da borracha (estireno-butadieno) com diferentes pesos moleculares e distribuição de pesos moleculares. Além disso, verificou-se que quanto menor é o coeficiente de dispersão, menos pronunciado é o efeito da diminuição da viscosidade intrínseca e o comportamento na cromatografia de permeação em gel com o grau de modificação (Apêndice III).

O aumento da Temperatura de Transição Vítrea com a modificação observado para a maioria das borrachas, exceto a NBR-45 (Tabela 7), ocorre devido a presença das interações intra e intermoleculares, as quais diminuem a liberdade de rotação da cadeia do polímero e o seu volume livre³². Além do aumento da T_g há um alargamento da região de transição vítrea à medida que o grau de modificação aumenta (figura 8).

Para NBR-45, o valor de T_g permaneceu aproximadamente constante com a modificação, o que pode ser uma evidência para a presença de ligações de hidrogênio não efetivas entre a urazola e o grupo -CN.

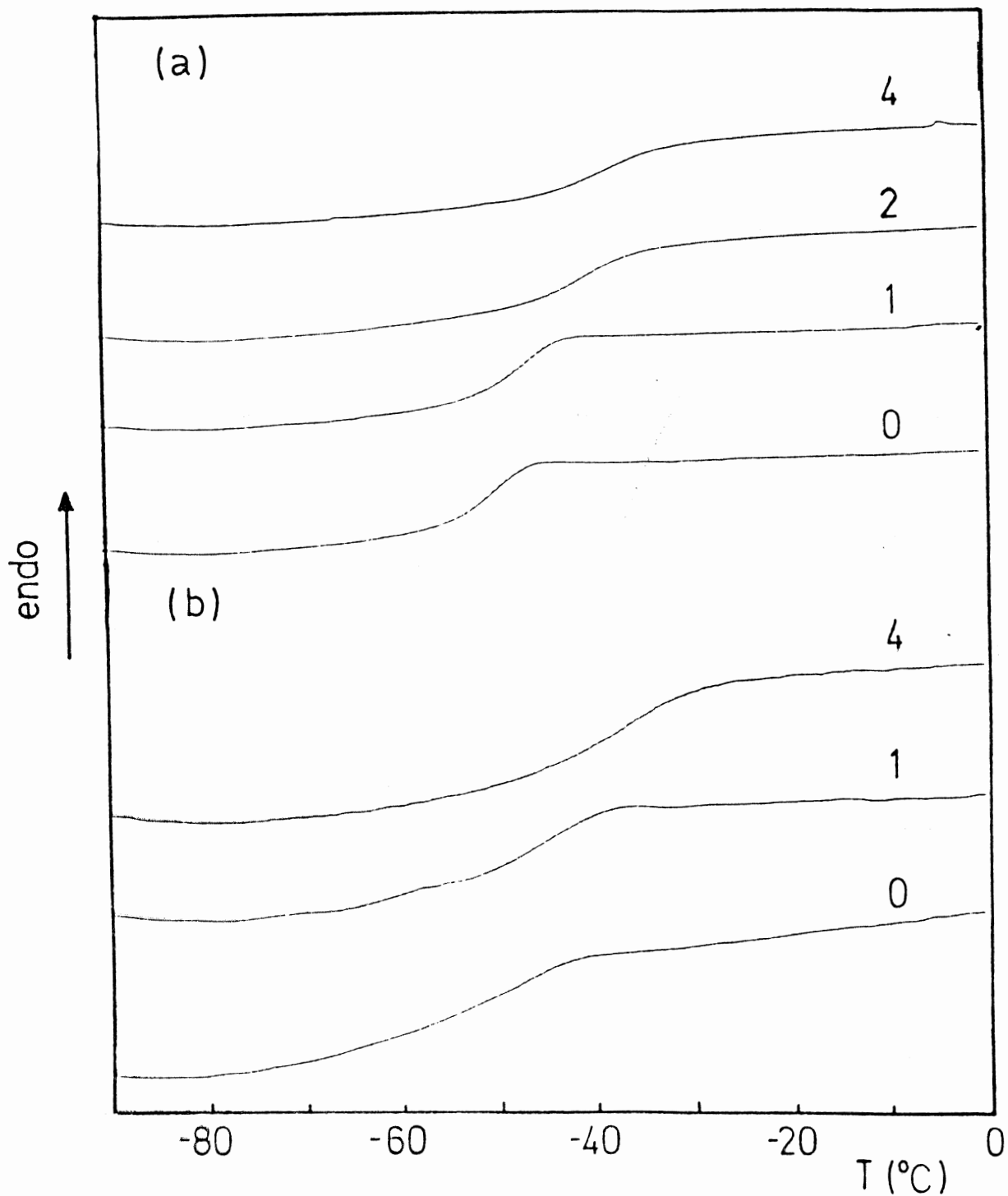


Figura 6 - Curvas de DSC a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para elastômeros com diferentes graus de modificação, indicado pelos números. (a)SBR ; (b)NBR-15.

3.3 PROPRIEDADES TENSÃO-DEFORMAÇÃO

As curvas de tensão-deformação das borrachas não modificadas e modificadas por comprometimento de 1, 2 e 4% mol das ligações duplas, utilizando uma elongação máxima de 300% do comprimento inicial, são apresentadas nas figuras 9, 10 e 11.

BORRACHAS NÃO MODIFICADAS E NÃO RETICULADAS

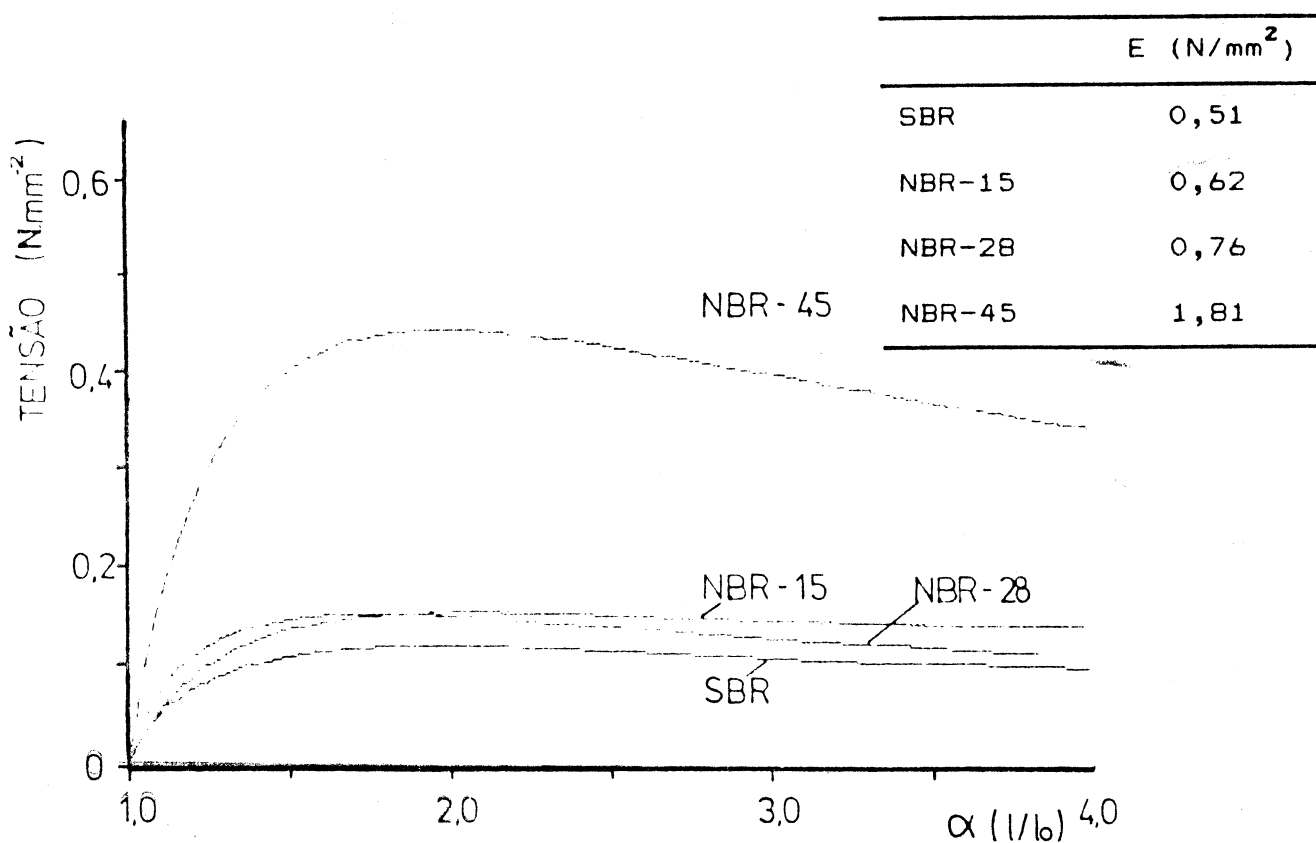


Figura 9 - Curvas tensão-deformação das borrachas não modificadas, a velocidade de deformação de 10mm/min e $\alpha = 4$. Os módulos de Young são apresentados na tabela ao lado.

Conforme a figura 9, todos os elastômeros apresentam resistência à deformação relativamente baixas. O módulo das borrachas nitrílicas aumenta com o teor de acrilonitrila, assim como a tendência ao escoamento a maiores deformações. O maior módulo apresentado pela NBR-45 está relacionado com a sua maior rigidez, que é evidenciada pelo alto valor de sua T_g (Tabela 4), provocado pela quantidade de acrilonitrila presente.

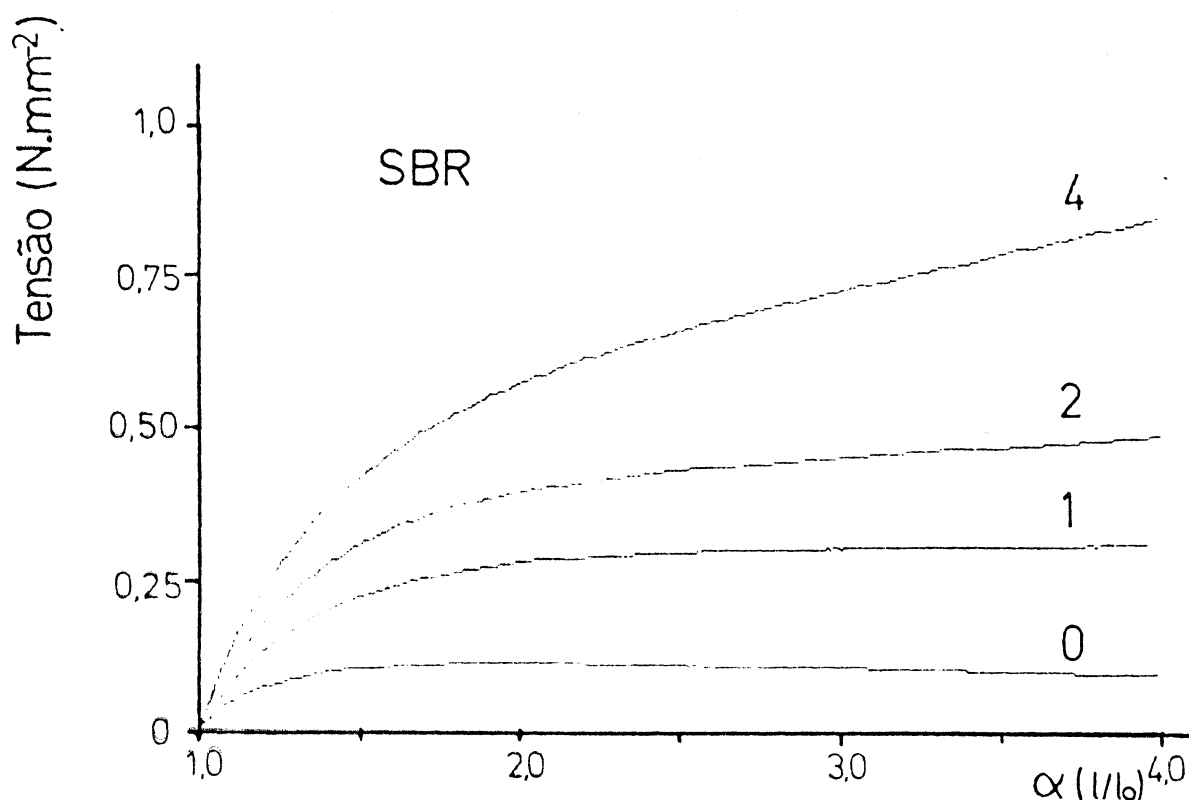


Figura 10 - Curvas tensão-deformação da SBR modificada a velocidade de deformação de 10mm/min e $\alpha = 4$. Os números representam o grau de modificação em % mol de ligações duplas.

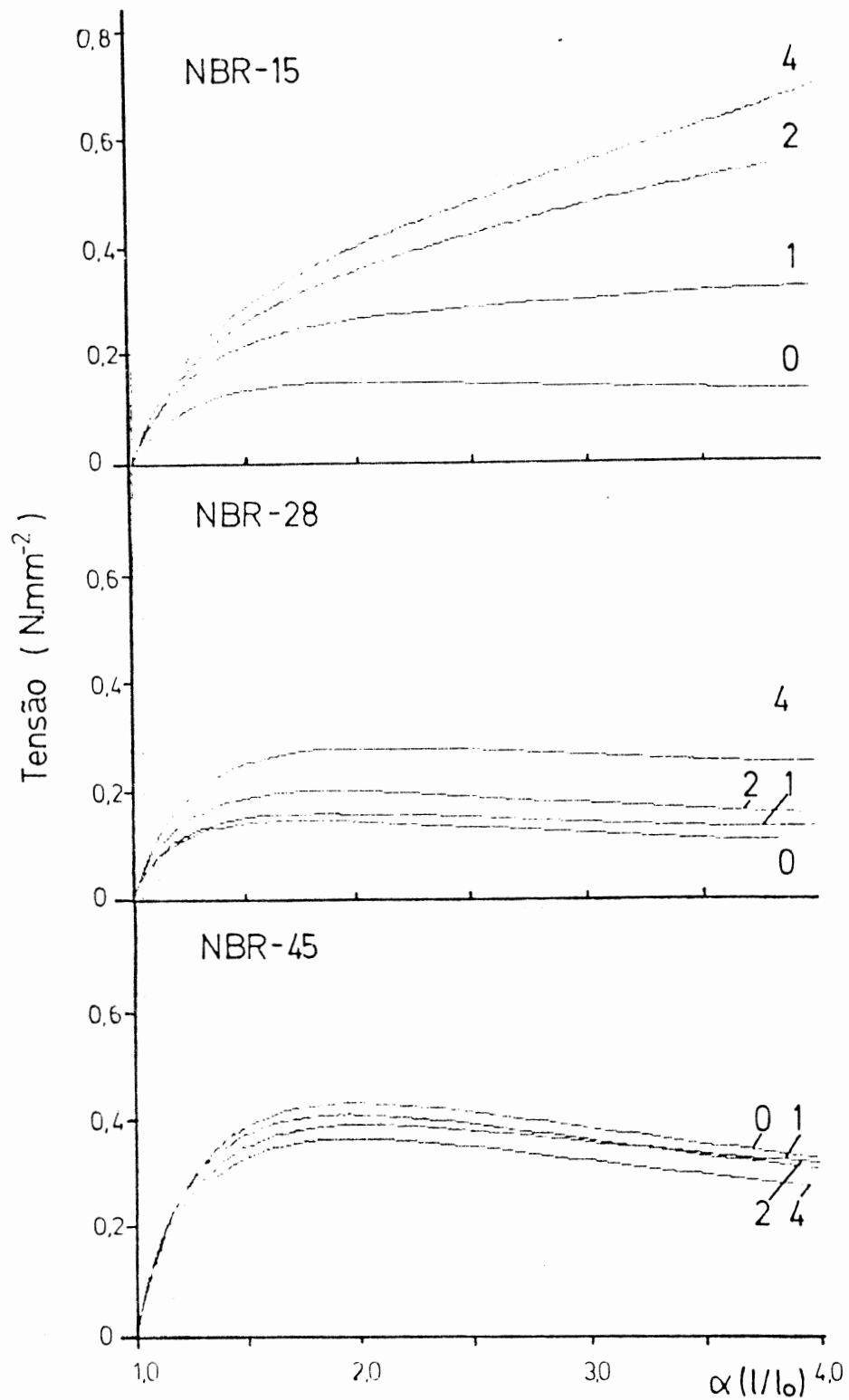


Figura 11 - Curvas tensão-deformação das borrachas nitrílicas modificadas (10mm/min e $\alpha = 4$). Os números representam o grau de modificação em % mol de ligações duplas.

Os resultados mostrados na figura 10 são semelhantes àqueles registrados por Butler³² e os obtidos para o polibutadieno⁷⁰. Com o aumento do grau de modificação, aumenta o número de complexos de urazolas ligados por pontes de hidrogênio, mudando o comportamento da SBR de um "melt" (não modificada) para uma borracha covalentemente reticulada (4% de modificação).

Para a série NBR-15 (figura 11a), as curvas de tensão deformação mostram comportamento semelhante, mas o aumento relativo do módulo é inferior ao da SBR modificada. No caso da NBR-28 este aumento é muito menor (figura 11b) e para a NBR-45 a variação ocorre, praticamente, dentro do erro experimental (figura 11c). Esse resultado é surpreendente porque se esperaria que o grupo nitrila atuasse como um aceitador adicional das ligações de hidrogênio interagindo com o próton ácido do grupo urazola. A hipótese de que deveriam ser formadas ligações de hidrogênio adicionais e um maior aumento do módulo deveria ser observado em relação ao módulo da SBR modificada não é válida. Isso é evidente para a NBR-45, copolímero com maior teor de acrilonitrila, onde a resistência à deformação (tensão) não aumenta com a modificação. Aparentemente, ou a formação de pontes de hidrogênio intermoleculares entre as urazolas não ocorrem nesse sistema ou essas ligações não exercem influência sobre as propriedades mecânicas quando há um número muito grande de aceitadores de ligação de hidrogênio, no caso, grupos -CN (ligações elasticamente não efetivas). Algumas evidências desse comportamento foram obtidas através de espectros no FT-IR e serão discutidas posteriormente.

Butler³² registrou este mesmo resultado para NBR (Polysciences, Inc.) com 45% de acrilonitrila, mas relacionou o fato de não ocorrer alteração no comportamento mecânico da borracha com as associações físicas já existentes entre as unidades de acrilonitrila (interações dipolo-dipolo).

3.3.1 HISTERESE

Um sólido elástico isotrópico ideal é reversível, isto é, recupera suas dimensões iniciais quando cessada a aplicação da força que causou determinada deformação. Sabemos, porém, que nos elastômeros reais essa reversibilidade não é total e o material não recupera totalmente suas dimensões iniciais depois de deformado. Esse fenômeno pode ser visualizado na figura 12 pelas curvas de histerese mecânica das borrachas não modificadas e modificadas. As medidas de histerese foram feitas para os componentes puros e para os modificados com 4% de comprometimento das ligações duplas a diferentes elongações ($\alpha = 2, 3$ e 4) e os resultados são mostrados em gráficos de $\alpha (l/l_0)$ em função da deformação permanente do material após aplicação da força (figura 13).

As frações de energia armazenada das borrachas, obtidas pela razão da área sobre a curva de deformação (energia elástica total) e a área da curva de histerese (energia dissipada na forma de calor), são apresentadas na Tabela 9 para $\alpha = 4$.

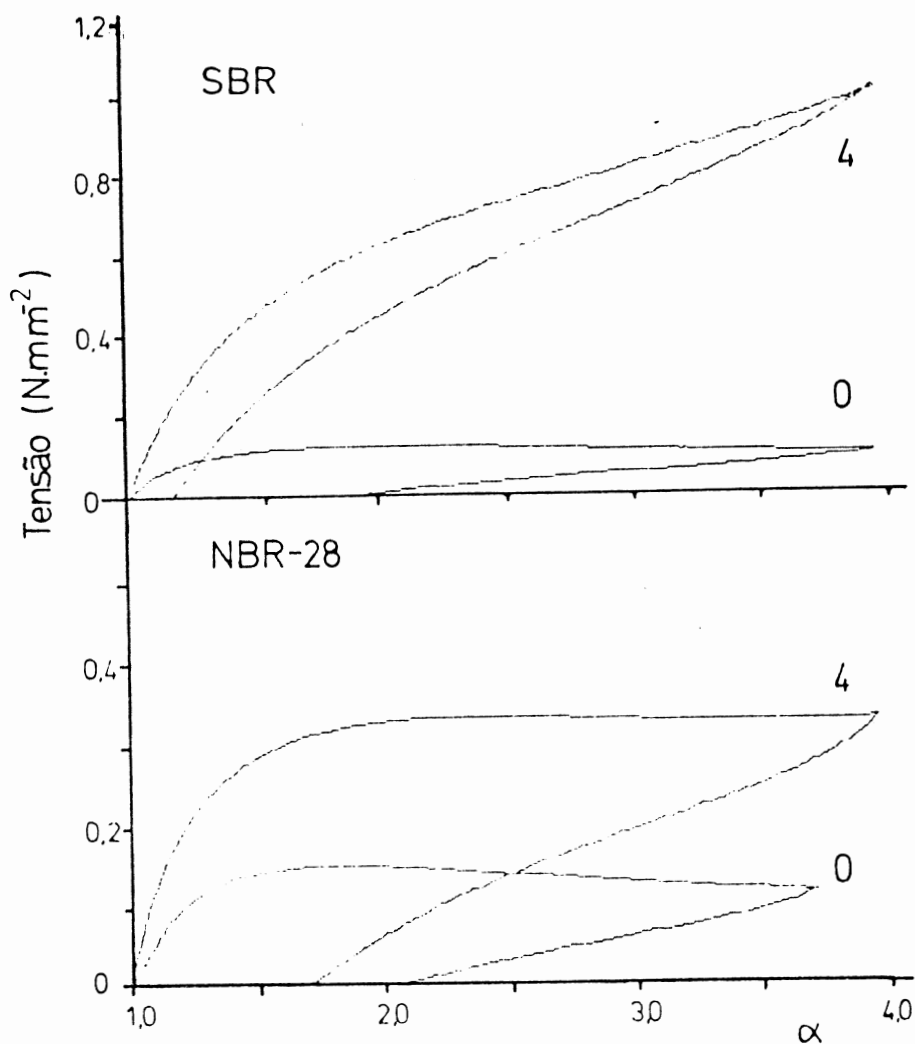


Figura 12 - Curvas de histerese da SBR e NBR-15 não modificadas e modificadas a 4%. Velocidade de deformação de 10mm/min e $\alpha = 4$.

TABELA 9

Fração de energia armazenada das borrachas obtida das curvas de histerese para $\alpha = 4$.

% mod.	SBR	NBR-15	NBR-28	NBR-45
0	0,36	0,40	0,27	0,34
4	0,83	0,82	0,46	0,37

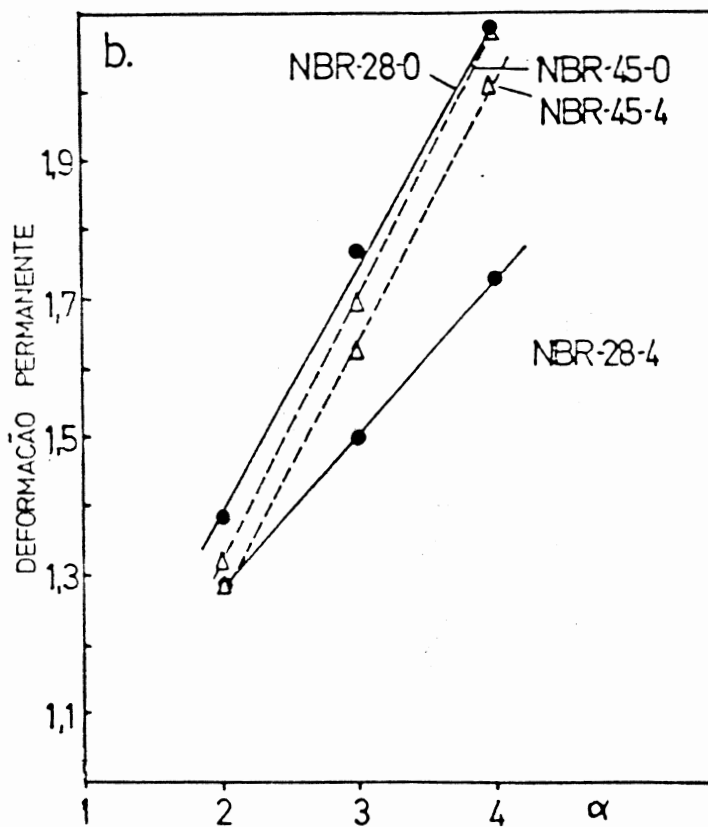
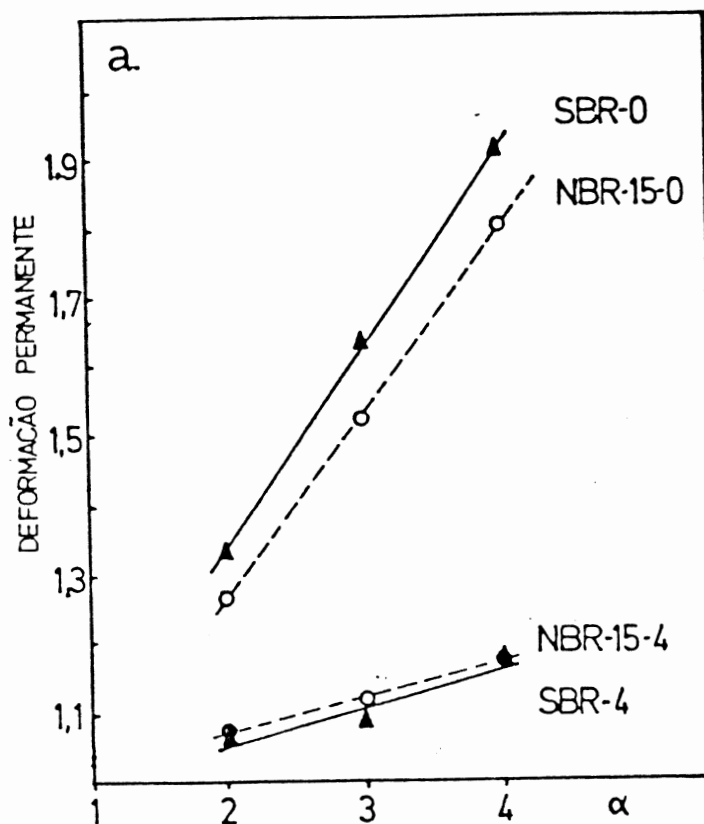


Figura 13 - Gráficos de α (1/l) X deformação permanente para as borrachas modificadas.

Assim como a resistência à deformação aumenta com a modificação, as curvas de histerese mostram um aumento na recuperação das dimensões iniciais depois da deformação. A melhoria nessa propriedade é bastante significativa para SBR e NBR-15 (figura 13a). Para NBR-28 a variação é menor e para NBR-45 quase não há alteração no comportamento com a modificação (figura 13b), provavelmente pelas mesmas razões expostas anteriormente. Idênticas observações podem ser feitas analisando os valores de energia armazenada das borrachas (Tabela 9). A energia dissipada na forma de calor diminui com a modificação, mostrando um comportamento semelhante às borrachas reticuladas.

3.3.1.1 Influência da velocidade de deformação

Na figura 14, o comportamento tensão-deformação da SBR com 1% de modificação é mostrado para diferentes velocidades de deformação. De acordo com o caráter transiente das junções termorreversíveis (pontes-H) observa-se uma dependência do comportamento tensão-deformação com a velocidade de deformação. A fração de energia armazenada não varia com a velocidade de deformação, assim como a deformação permanente. O resultado obtido para SBR 1% modificada serve para exemplificar essa influência e um estudo mais detalhado do comportamento de deformação de tais elastômeros termoplásticos tem sido realizado⁷⁰.

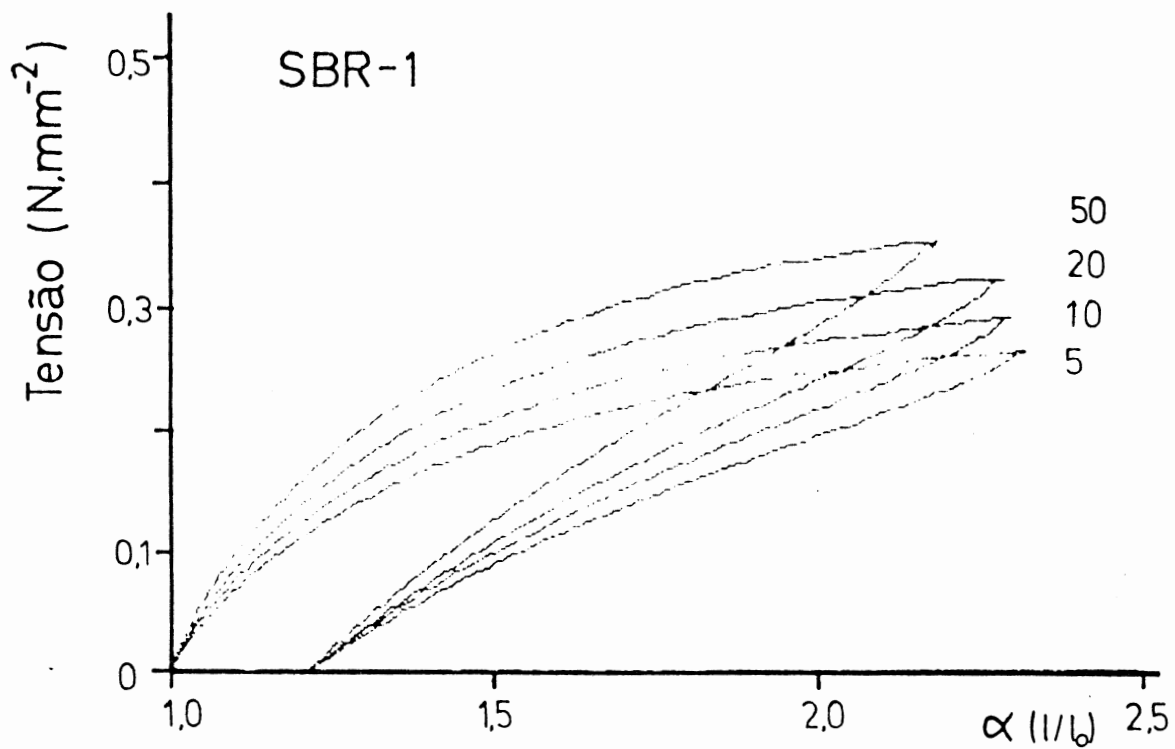


Figura 14 - Curvas de histerese para SBR 1% modificada a diferentes velocidades de deformação: 5, 10, 20 e 50 mm/min e elongação máxima de $\alpha = 2,5$.

3.4 PROPRIEDADES DAS LIGAS POLIMÉRICAS

Um número diferenciado de ligas SBR/NBR compreendendo modificação e não modificação e graus variados de modificação das ligações duplas, tanto da SBR quanto da NBR, foram preparadas e analisadas. Uma avaliação da influência das pontes de hidrogênio sobre a miscibilidade e o comportamento mecânico das ligas foram efetuadas através de análises de DSC e medidas de tensão-deformação.

3.4.1 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL - DSC

Define-se, mais comumente, que uma liga polimérica é compatível quando apresenta somente uma temperatura de transição vítrea (T_g), intermediária a dos componentes puros¹. Quando observa-se as T_g 's correspondentes aos componentes da liga, esta é dita incompatível e uma separação de fases deve existir. As seguintes ligas poliméricas foram analisadas, de acordo com esse critério, para cada uma das diferentes borrachas nitrílicas:

- NBR não modificada/SBR não modificada;
- NBR não modificada/SBR 4% modificada;
- NBR 4% modificada/SBR 4% modificada.

As análises foram realizadas mantendo-se a composição das ligas constante em 20% em peso de borracha nitrílica. Proporções menores não foram analisadas devido a dificuldade de detecção da temperatura de transição vítrea da borracha que estaria em menor proporção. As curvas de DSC dos componentes puros das ligas poliméricas são mostradas na figura 15.

NBR-15

Das curvas de DSC obtidas para as ligas da NBR-15 nada podemos afirmar a respeito da miscibilidade dos componentes, já que as T_g 's da SBR e da NBR-15 são muito próximas (Tabela 7). Pelas curvas de DSC das ligas NBR-15-0/SBR-0, NBR-15-0/SBR-4⁴ e NBR-15-4/SBR-4 (figura 16) e seus componentes (figura 15), pode-se comprovar esse fato. Uma análise qualitativa destas amostras por microscopia ótica permitiu a visualização de separação de fases.

NBR-28

As curvas de DSC para as ligas NBR-28/SBR são mostradas na figura 17. Para a liga NBR-28-0/SBR-0 observa-se duas T_g 's distintas, correspondentes aos componentes puros (figura 15), apesar da pouca diferença entre estas (cerca de 10°C). O aparecimento das duas T_g 's é uma evidência da incompatibilidade dos componen-

⁴NBR-15-0/SBR-4: significa uma liga polimérica constituída de: NBR-15, 0% modificada e SBR, 4% modificada.

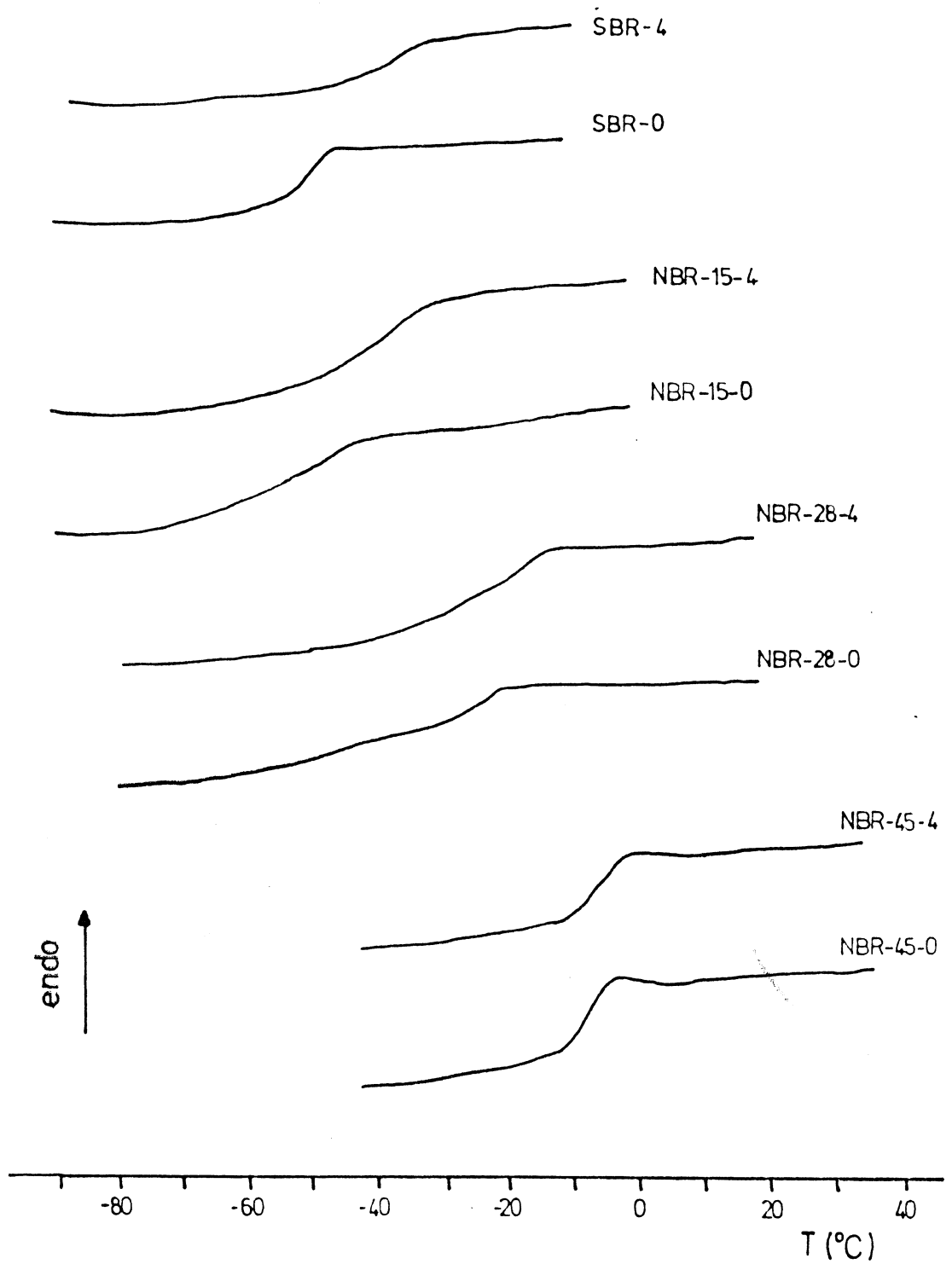


Figura 15 - Curvas de DSC dos componentes individuais das ligas poliméricas estudadas, a velocidade de 20°C/min.

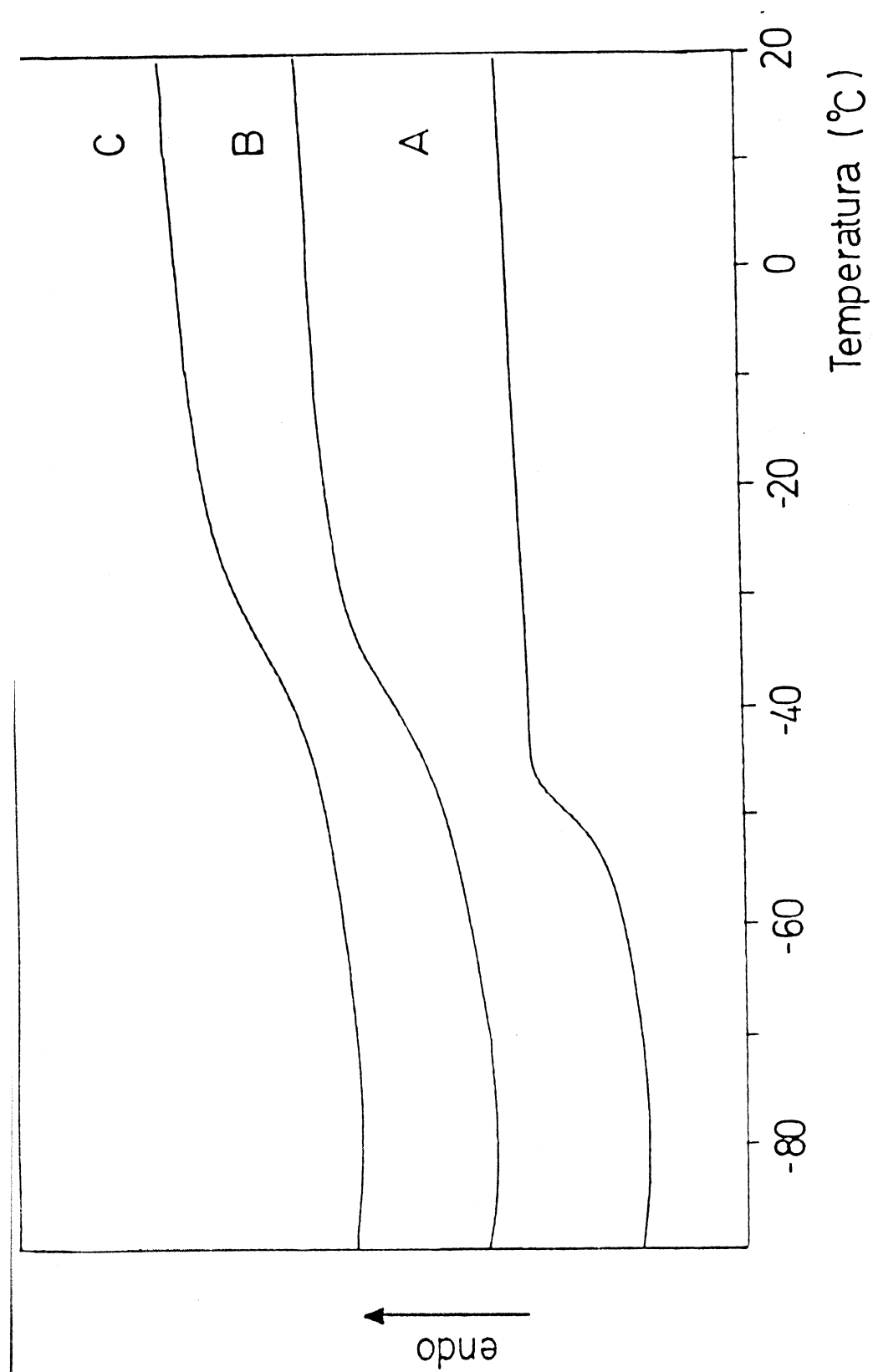


Figura 16 - Curvas de DSC das ligas poliméricas:
(a) NBR-15-0/ SBR-0; (b) NBR-15-0/SBR-4 e (c) NBR-15-4/SBR-4,
a velocidade de 20°C/min.

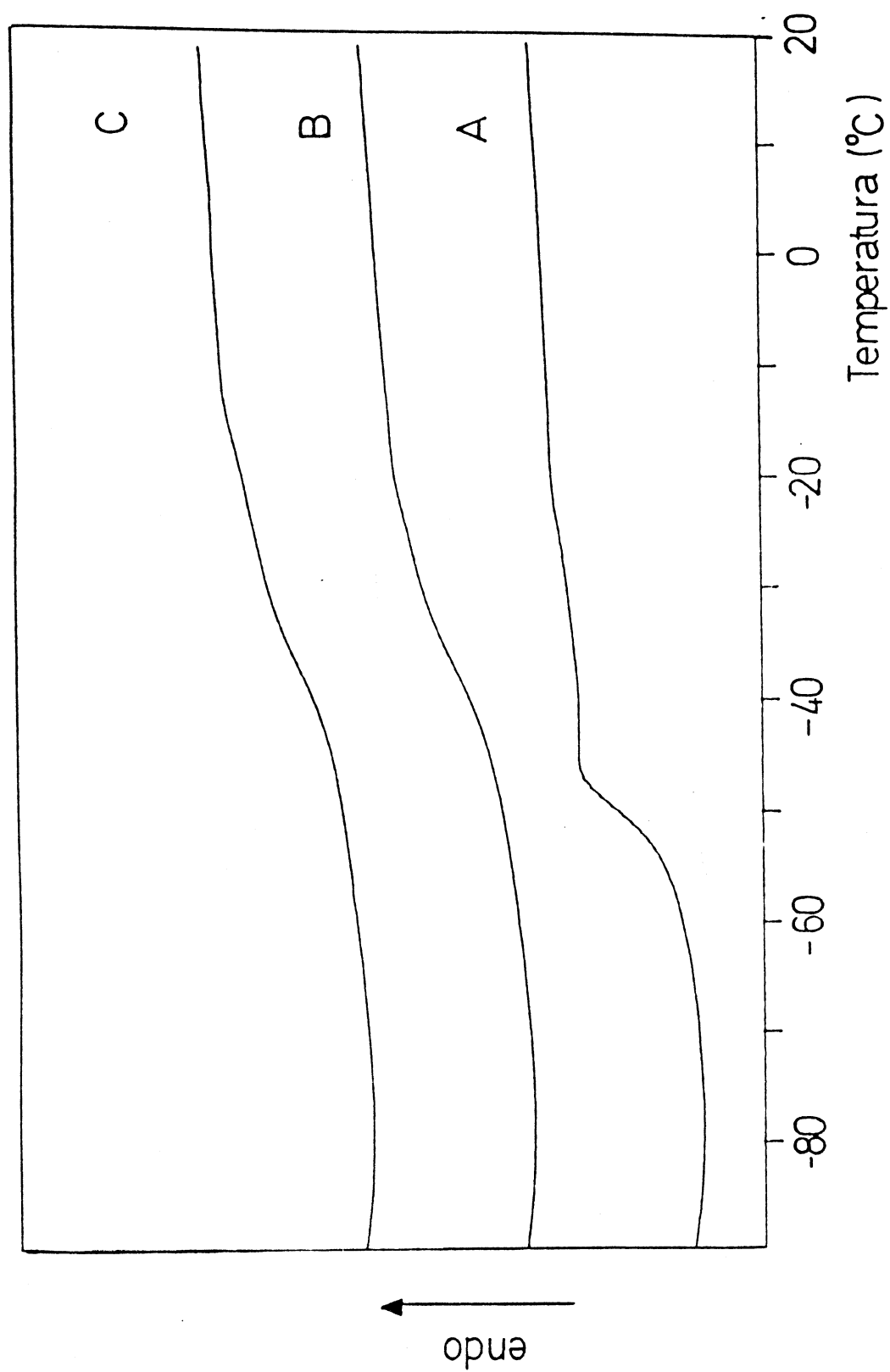


Figura 17 - Curvas de DSC das seguintes ligas poliméricas:
(a) NBR-28-0/SBR-0; (b) NBR-28-0/SBR-4 e (c) NBR-28-4/SBR-4,
a velocidade de 20°C/min.

tes. Na NBR-28-0/SBR-4 é difícil distinguir as duas Tg's, a curva, figura 17b, parece apresentar somente uma Tg alargada, mas isso não indica que o sistema tornou-se compatível, já que os valores de Tg dos componentes são aproximados (Tabela 7). Para NBR-28-4/SBR-4 observa-se novamente o aparecimento de duas Tg's, mais alargadas devido a modificação das borrachas (figura 17c).

NBR-45

Na figura 18 são apresentadas as curvas de DSC para as diferentes ligas poliméricas da NBR-45. Em todas ocorre o aparecimento das Tg's correspondentes aos componentes puros indicando a incompatibilidade do sistema, mesmo com a modificação.

Devido a pouca diferença entre as Tg's dos componentes das ligas e ao fato das borrachas NBR-15 e NBR-28 apresentarem múltiplas transições vítreas[∞], é difícil obter informações a respeito da compatibilidade dos componentes destas ligas através das curvas de DSC.

Entretanto, de acordo com as curvas de DSC mostradas anteriormente podemos verificar que há incompatibilidade entre os componentes puros não modificados das ligas, com exceção da NBR-15-0/SBR-0, onde as Tg's dos componentes se sobrepõem. Com a modificação de ambos componentes ou apenas da SBR, as regiões de transição vítrea tornam-se mais alargadas e a diferença de tempe-

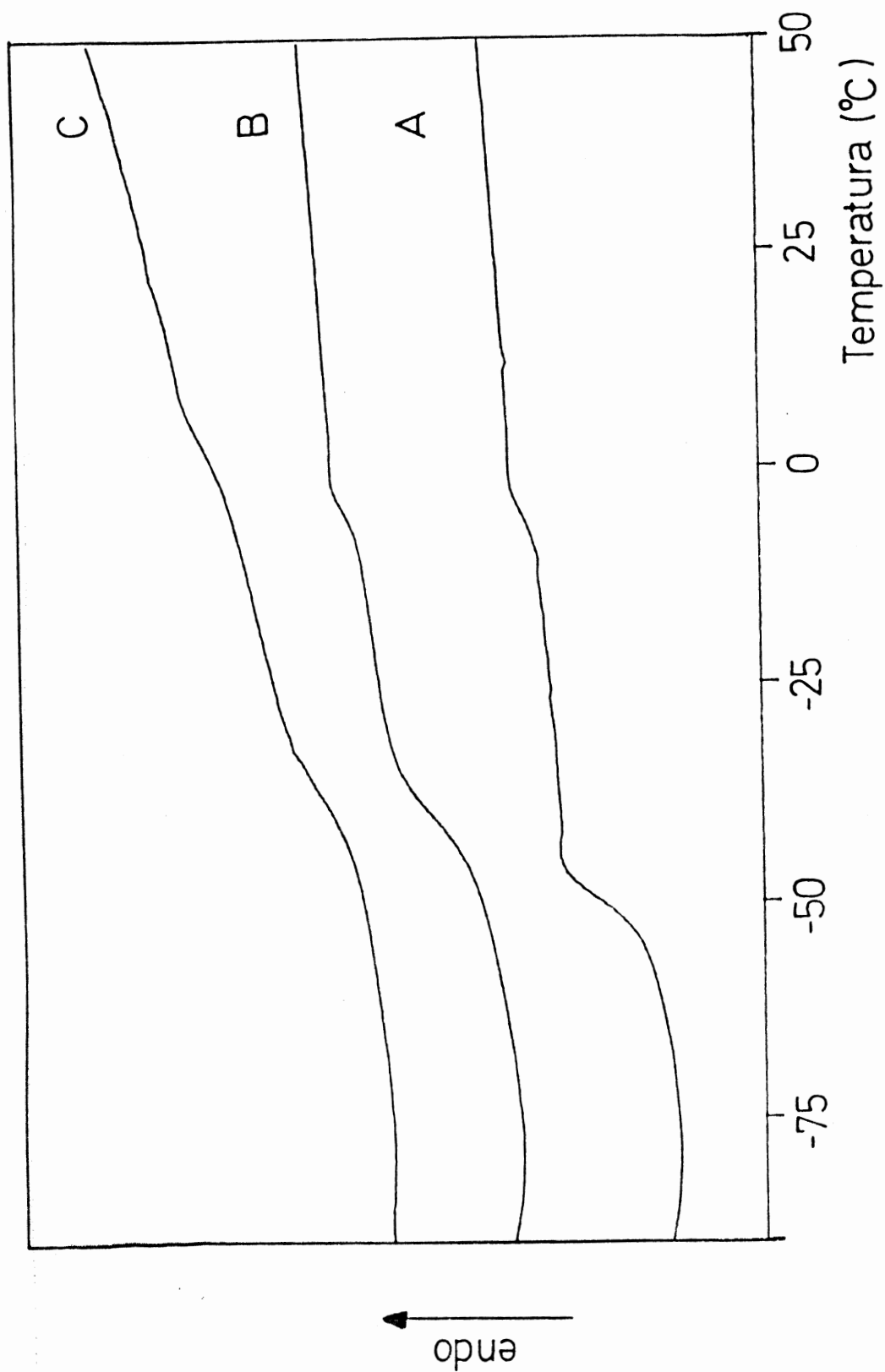


Figura 18 - Curvas de DSC das ligas, a velocidade de 20 °C/min:
(a) NBR-45-0/SBR-0; (b) NBR-45-4/SBR-4 e (c) NBR-45-0/SBR-4.

ratura diminui em alguns casos (NBR-28-0/SBR-4, NBR-45-0/SBR-4 e NBR-45-4/SBR-4). Esses resultados são concordantes com a consideração inicial de que as ligações de hidrogênio entre os grupos urazolas podem ser usadas para aumentar a compatibilidade entre polímeros imiscíveis.

Através da microscopia ótica pode-se visualizar separação de fases em todas amostras, mas informações mais precisas não foram obtidas devido os índices de refração das borrachas serem muito próximos.

3.4.2 PROPRIEDADES TENSÃO-DEFORMAÇÃO

As propriedades de tensão-deformação das diferentes ligas foram analisadas quanto a influência da composição e do grau de modificação dos componentes individuais da liga.

3.4.2.1 INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA LIGA

A influência da composição sobre as propriedades das ligas foi estudada levando em consideração: modificação ou não modificação e o teor de acrilonitrila presente na NBR. Amostras do seguinte tipo foram analisadas:

- NBR não modificada/SBR não modificada;
- NBR não modificada/SBR 4% modificada;
- NBR 4% modificada/SBR 4% modificada.

NBR-15

Nas figuras 19b e 19c, as curvas tensão-deformação para as misturas NBR-15-0/SBR-4 e NBR-15-4/SBR-4 constituídas, respectivamente, pelas borrachas NBR-15-0 com SBR-4 e NBR-15-4 e SBR-4 são mostradas juntamente com as de seus componentes puros. Nessas amostras, a SBR modificada apresenta uma maior resistência à deformação do que a NBR-15 modificada e não modificada. Mais surpreendente ainda, é o comportamento das misturas NBR-15-4/SBR-4 que, para determinadas composições mostram propriedades mecânicas superiores as da SBR-4. Semelhantemente, em misturas de NBR-15 não modificada com SBR 4% modificada (figura 19b), as propriedades tensão-deformação das ligas com menor quantidade de borracha nitrílica mostraram-se superiores ao que seria esperado para um simples comportamento aditivo. Misturas de NBR-15-0/SBR-0 não apresentaram variações significativas nas propriedades mecânicas em relação aos componentes puros, como mostrado na figura 19a.

Já nas ligas NBR-15-4/SBR-0 (figura 19d), um comportamento inferior ao da SBR-4 foi observado. Isso era esperado, já que interações fortes via pontes de hidrogênio entre os componentes não deveriam ocorrer. Devido a este resultado ligas do

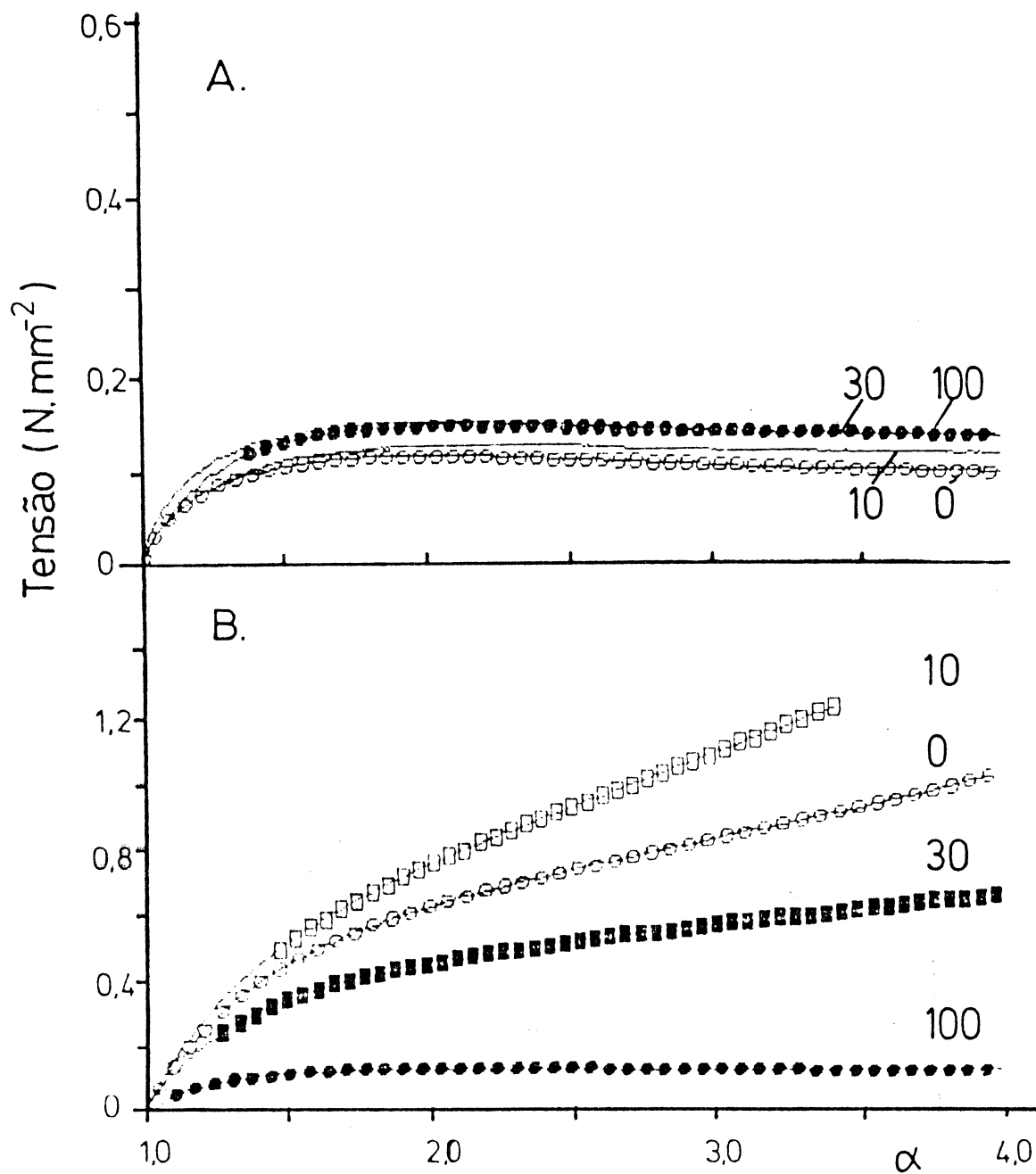


Figura 19 - Curvas de tensão-deformação das seguintes ligas e dos respectivos componentes a diferentes composições. Velocidade de estiramento 10mm/min ($l = 20$ mm). Números indicam a fração ponderal de borracha nitrílica na liga.

(a) NBR-15-0/SBR-0;

(b) NBR-15-0/SBR-4;

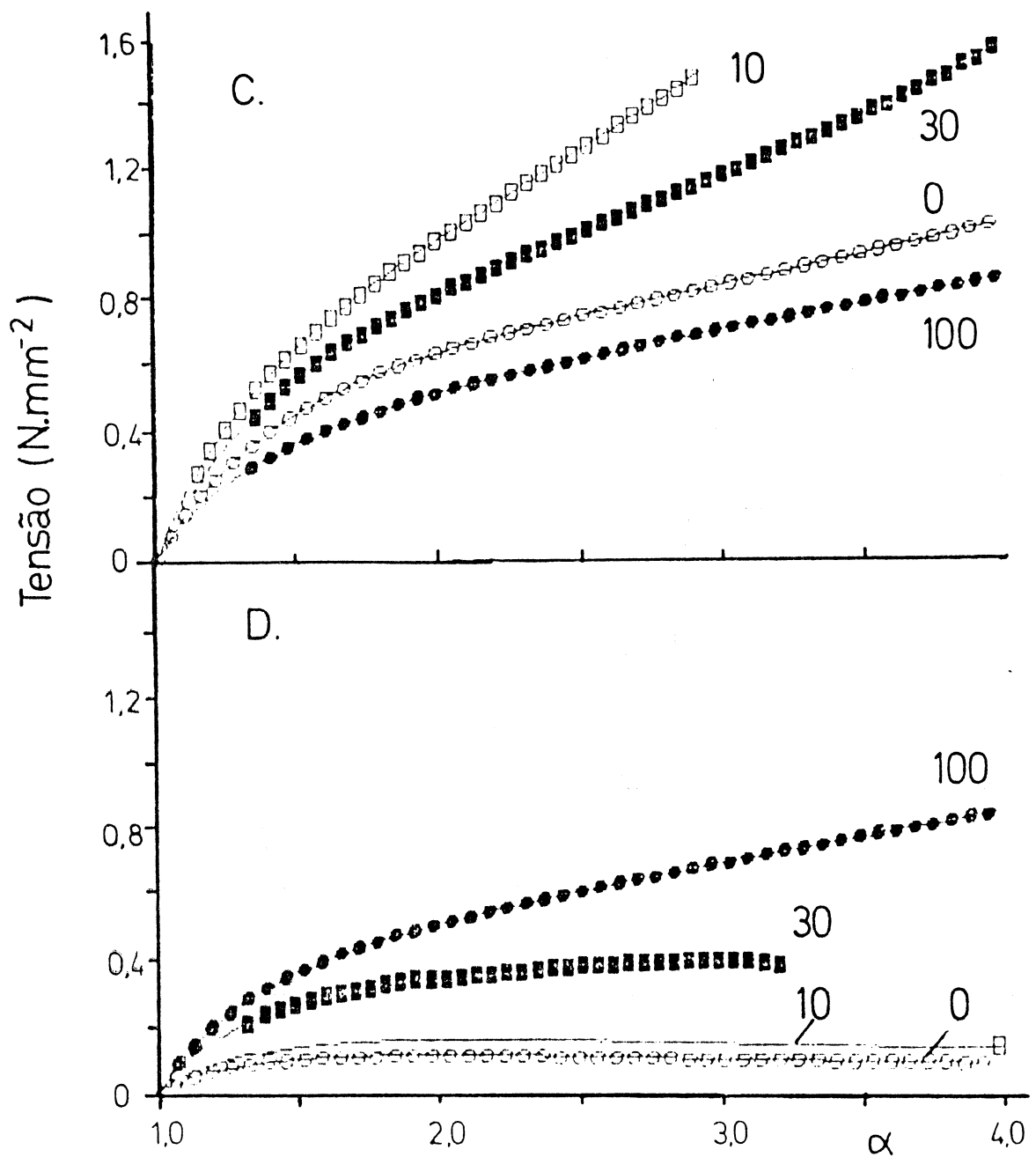


Figura 19 - Curvas de tensão-deformação das seguintes ligas e dos respectivos componentes a diferentes composições. Velocidade de estiramento 10mm/min ($l = 20\text{mm}$). Números indicam a fração ponderal de borracha nitrilica na liga.

(c) NBR-15-4/SBR-4;

(d) NBR-15-4/SBR-0.

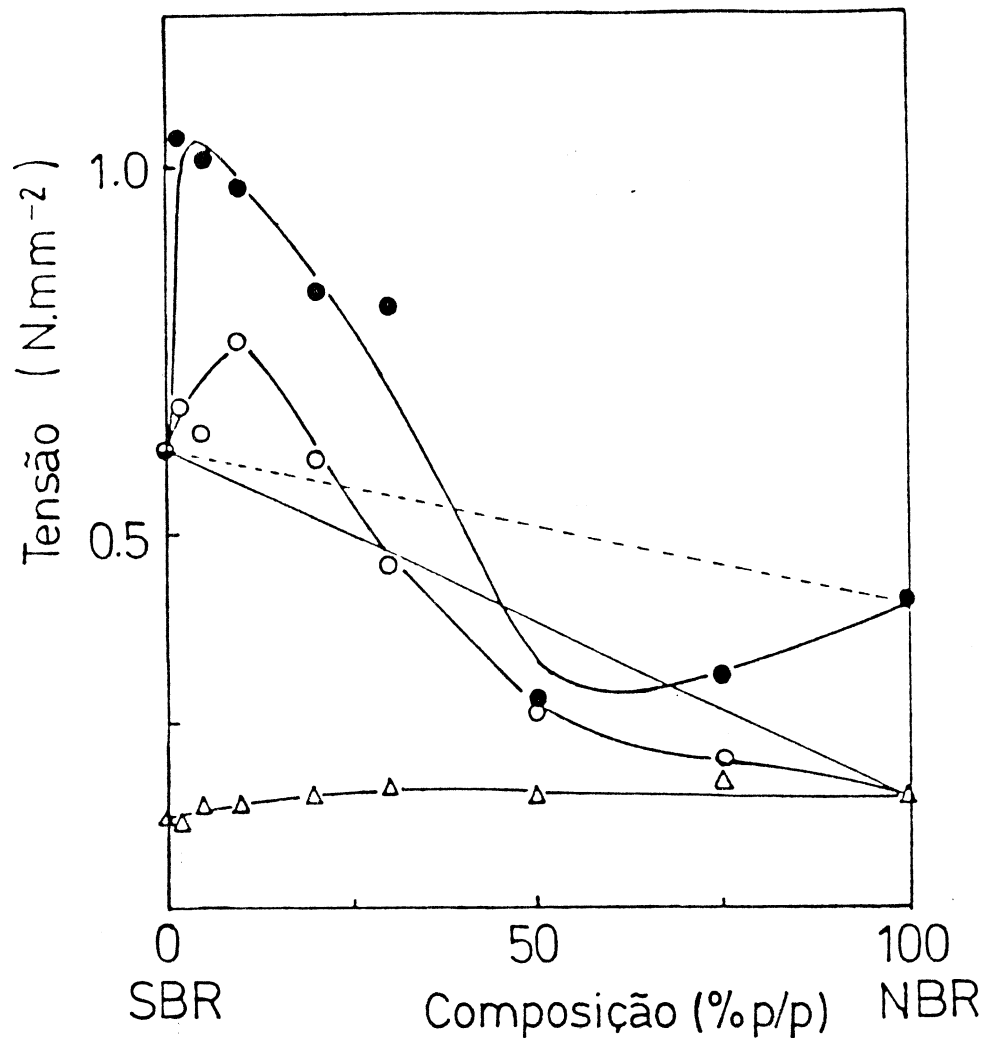


Figura 20 - Tensão a $\alpha=2$ (100% deformação) em função da composição da liga para:

- Δ NBR-15-0/SBR-0;
- NBR-15-0/SBR-4;
- NBR-15-4/SBR-4.

tipo NBR modificada/ SBR não modificada não serão analisadas para as demais borrachas nitrílicas.

Esse comportamento sinérgico (Seção 1.1.2) é mostrado mais explicitamente na figura 20, onde a tensão a 100% de deformação ($\alpha=2$) é plotada em função da composição para as ligas do tipo NBR-15-0/SBR-0, NBR-15-0/SBR-4 e NBR-15-4/SBR-4. Na liga

NBR-15-4/SBR-4, um máximo é obtido para a mistura contendo cerca de 5% em peso de NBR-15-4. Misturas em torno de até 30% em peso de NBR-15-4 apresentam tensões maiores que a SBR-4. Devido as T_g 's dos componentes puros serem muito próximas, nenhuma informação sobre a miscibilidade pôde ser obtida pela análise das curvas de DSC (Seção 3.4.1).

Nas ligas com maiores proporções de NBR-15-4, a tensão fica abaixo do esperado para um comportamento aditivo. Os mesmos efeitos são observados, porém menos pronunciados, para as ligas NBR-15-0/SBR-4 com o máximo um pouco deslocado para proporções maiores. Nas ligas NBR-15-0/SBR-0 as propriedades de tensão-deformação das misturas comportam-se aditivamente dentro do erro experimental.

NBR-28

Na figura 21 as curvas tensão-deformação para as misturas NBR-28-0/SBR-0 (figura 21a), NBR-28-0/SBR-4 (figura 21b) e NBR-28-4/SBR-4 (figura 21c) e os respectivos componentes puros são mostradas. Um comportamento aditivo é observado apenas na NBR-28-0/SBR-0. Nas ligas NBR-28-0/SBR-4 e NBR-28-4/SBR-4 propriedades superiores a da SBR-4 foram observadas para algumas composições.

O sinergismo apresentado por estas ligas pode ser visualizado na figura 22. Na NBR-28-4/SBR-4 o máximo ocorre a cerca de

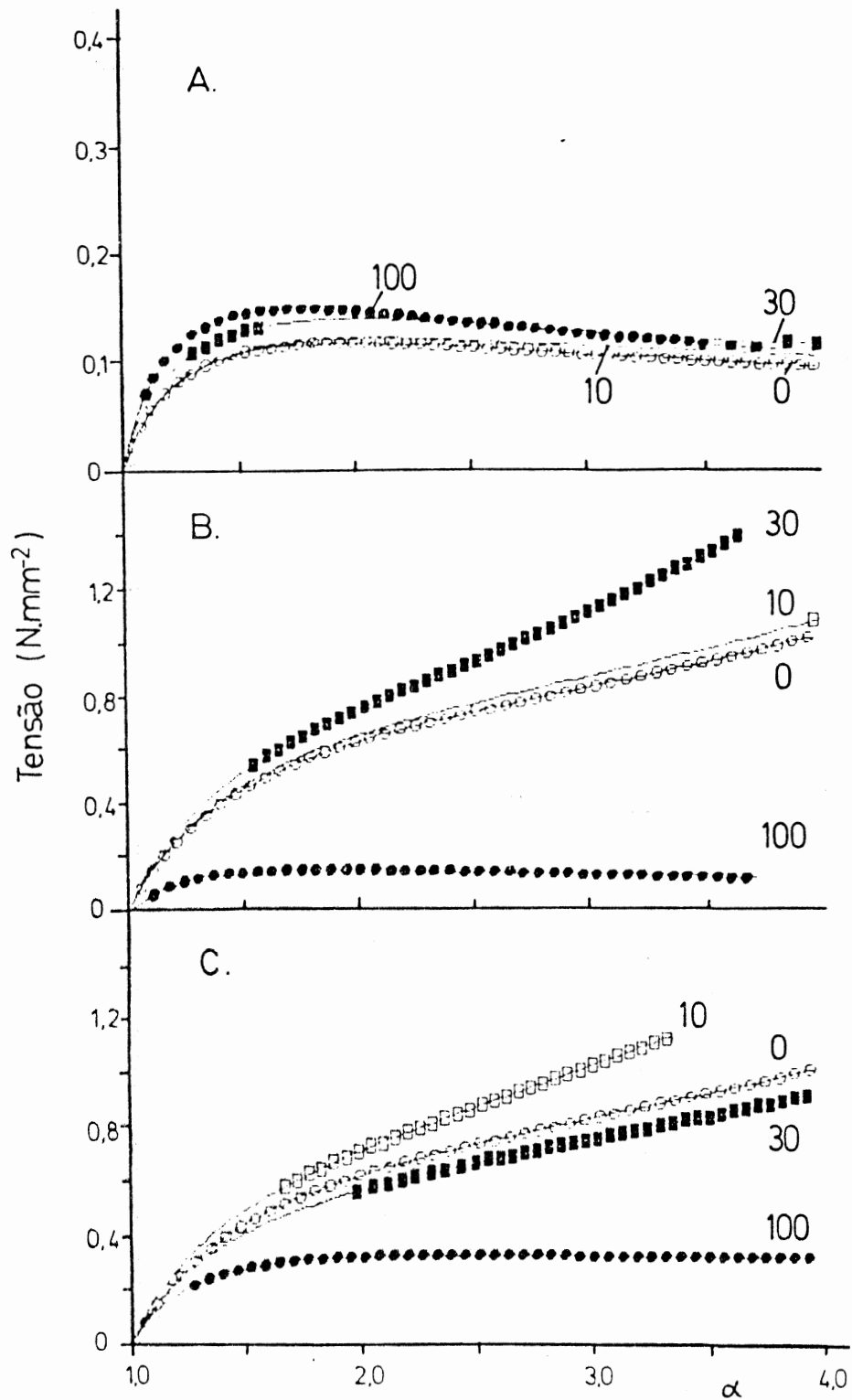


Figura 21 - Curvas de tensão-deformação para os componentes e ligas NBR-28/SBR de diferentes composições a velocidade de 10mm/min ($l_0 = 20\text{mm}$) Números indicam a fração ponderal de borracha nitrílica na liga:

- (a) NBR-28-0/SBR-0;
- (b) NBR-28-0/SBR-4;
- (c) NBR-28-4/SBR-4.

5% em peso de NBR-28-4, enquanto que na NBR-28-0/SBR-4 está deslocado para 20% em peso de NBR-28-0 com um efeito levemente inferior. O aumento da quantidade em peso da borracha nitrílica nas ligas faz com que as propriedades das mesmas sejam inferiores ao comportamento aditivo.

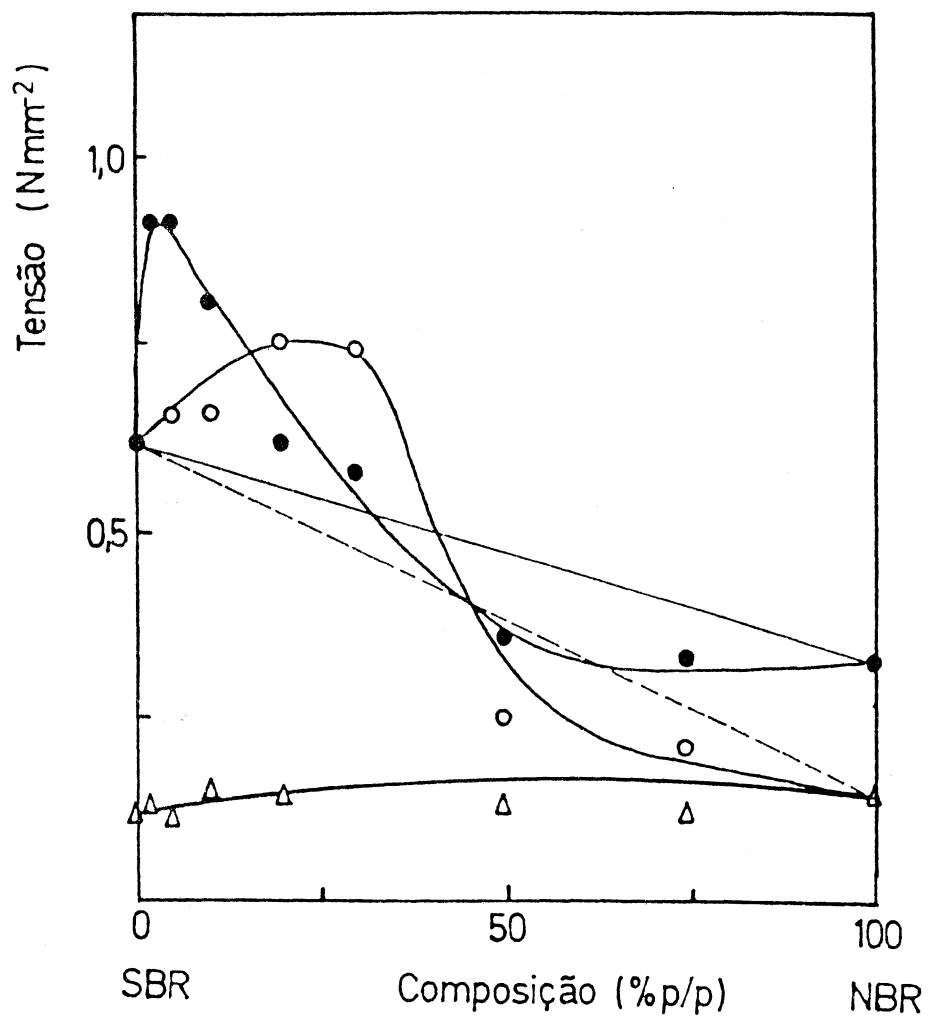


Figura 22 - Tensão a $\alpha=2$ (100% deformação) em função da composição das ligas:

- Δ NBR-28-0/SBR-0;
- NBR-28-0/SBR-4;
- NBR-28-4/SBR-4.

NBR-45

As mesmas análises foram efetuadas em ligas contendo a borracha nitrílica com 45% de acrilonitrila. As curvas tensão-deformação são mostradas na figura 23. O comportamento sinérgico observado para NBR-45-4/SBR-4 (figura 23c) é bastante menor do que o apresentado pelas demais borrachas nitrílicas, sendo que para as misturas NBR-45-0/SBR-4 nenhum aumento é observado (figura 23b).

De acordo com as curvas de DSC destas ligas sabe-se que os componentes são imiscíveis, mesmo com a modificação a 4% (figura 18). Um comportamento aditivo foi encontrado na liga NBR-45-0/SBR-0 (figura 23a).

Os efeitos anteriormente citados são melhores visualizados na figura 24, onde o gráfico da tensão a $\alpha=2$ versus composição da liga (%peso) é apresentado para os diferentes sistemas. Misturas de NBR-45-4/SBR-4 apresentam um máximo alargado em torno dos 20% em peso de NBR-45-4 e propriedades inferiores a dos componentes puros a proporções maiores. Contudo, a liga NBR-45-0/SBR-4 não apresenta melhoria nas suas propriedades mecânicas, ocorre somente um comportamento aditivo a menores proporções de borracha nitrílica e, à medida que a composição aumenta, propriedades inferiores aos componentes puros são observadas.

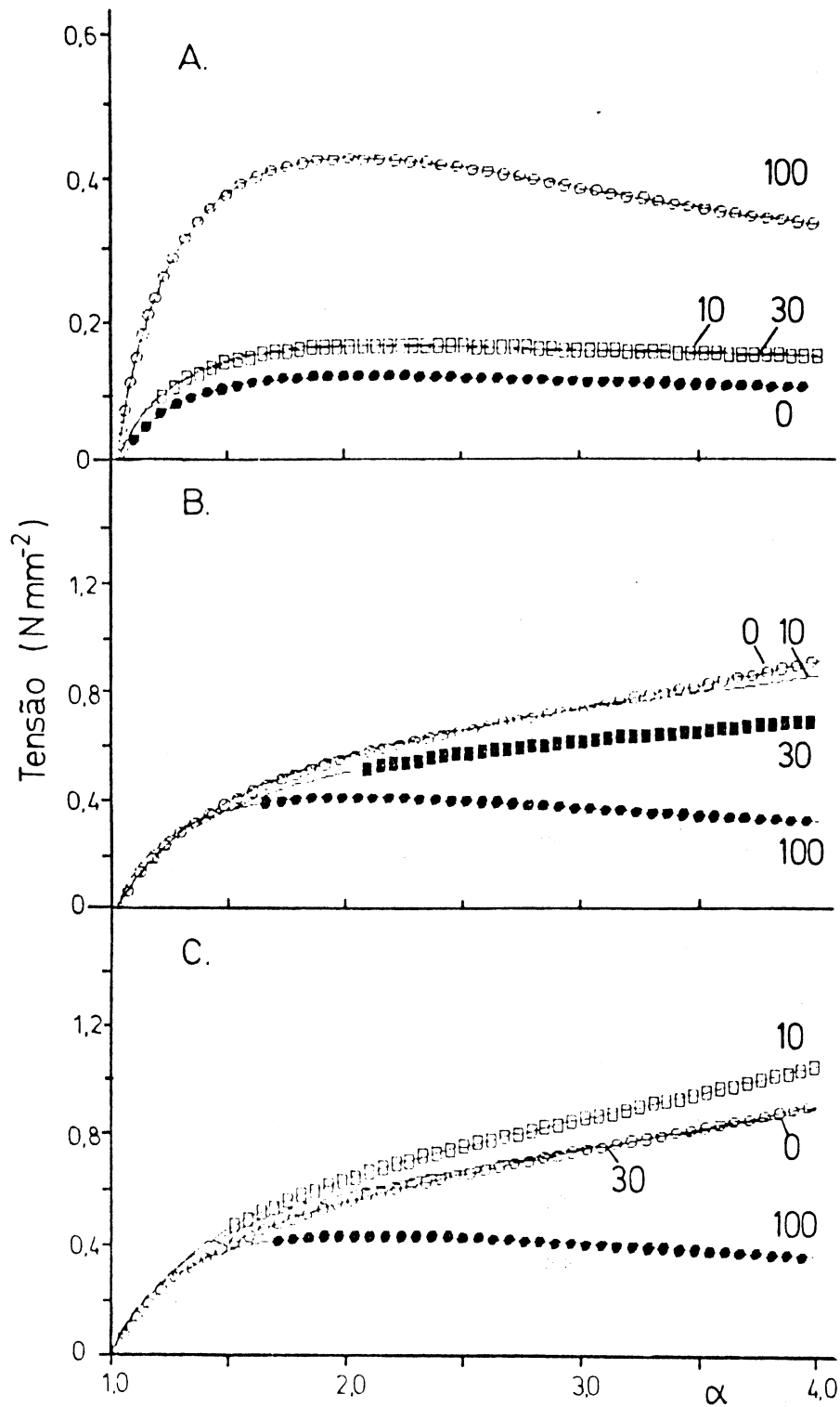


Figura 23 - Curvas tensão-deformação para os componentes e ligas NBR-45/SBR de diferentes composições, a velocidade de 10mm/min ($l_0 = 20\text{mm}$). Números indicam a fração em peso de borracha nitrílica.

- (a) NBR-45-0/SBR-0;
- (b) NBR-45-0/SBR-4;
- (c) NBR-45-4/SBR-4.

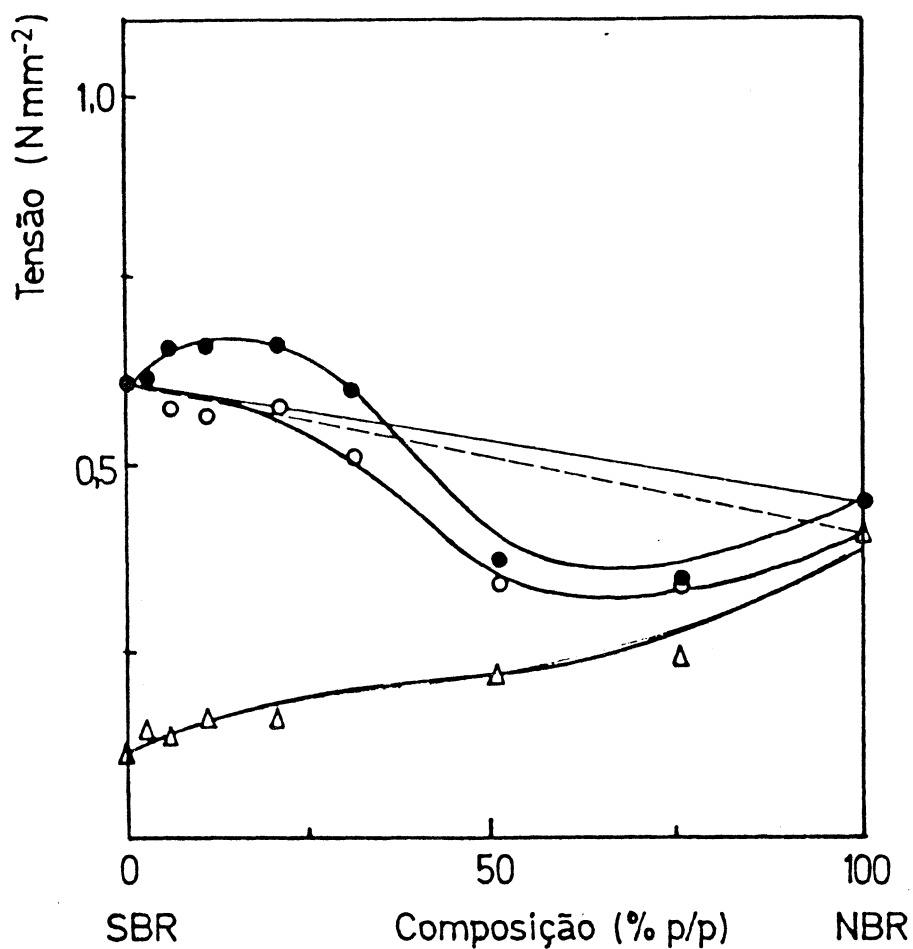
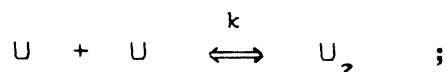


Figura 24 - Tensão a $\alpha=2$ (100% deformação) em função da composição das ligas:

- △ NBR-45-0/SBR-0;
- NBR-45-0/SBR-4;
- NBR-45-4/SBR-4.

O aumento nas propriedades mecânicas (sinergismo) apresentado nos sistemas NBR-4/SBR-4 para composições com quantidade de acrilonitrila inferior a 30% mostrado anteriormente, deve ocorrer provavelmente pela melhoria na adesão interfacial causada pela presença dos grupos urazolas interagindo via pontes de hidrogênio.

A formação de complexos de urazolas U:U mantidos por ligações de hidrogênio (Seção 1.2) está relacionada a uma reação de equilíbrio simples:



e a cinética de dissociação do complexo U_2 é mais lenta quanto mais apolar o meio⁴³. Assim, à medida que aumenta a quantidade de borracha nitrílica na liga polimérica (concentração de -CN maior) o meio torna-se mais polar facilitando a dissociação do complexo. A diminuição dos complexos diméricos urazolas causada pelo aumento da polaridade do meio explicaria a redução do efeito sinérgico, observado nas ligas com borrachas modificadas, à medida que aumenta a quantidade em peso de NBR. Esse argumento seria válido se o sistema fosse miscível.

As borrachas NBR e SBR são imiscíveis, porém se considerarmos que o comportamento descrito anteriormente ocorre na região interfacial da liga, poder-se-ia entender o fato do efeito sinérgico ser maior a pequenas proporções de borracha nitrílica, atingindo valores inferiores ao dos componentes puros a maiores proporções. Outro fator que estaria em concordância com isso é uma dispersão mais homogênea (domínios menores) que a liga apresenta a menores proporções, já que uma dispersão macroscópica das fases é observada a maiores quantidades de NBR na liga.

Contudo, seria esperado que os grupos urazolas não com-

plexados, presentes na cadeia da SBR modificada, interagissem com os grupos -CN da borracha nitrílica. Assim, a cadeia polimérica contendo um grande número de grupos aceitadores de ligação de hidrogênio atuaria como um reticulante multifuncional conferindo ao material propriedades semelhantes a da borracha vulcanizada. Porém, isso não se verifica, já que o sistema, não miscível, apresenta propriedades mecânicas bem inferiores à medida que aumenta a composição da NBR na liga. Este fato pode ser explicado devido a formação de pontes de hidrogênio intramoleculares entre o grupo -CN e a urazola vizinha, ou seja, da mesma cadeia carbônica.

O fato de algumas ligas NBR-0/SBR-4 apresentarem propriedades superiores as ligas NBR-0/SBR-0 e SBR-4 deve estar relacionado apenas com a melhoria na adesão das fases devido a interações via pontes de hidrogênio entre o hidrogênio ácido do grupo urazola presente na cadeia da SBR e o grupo aceitador -CN da NBR. A diminuição nas propriedades é observada com o aumento da concentração de grupos nitrilas (aumento da polaridade do sistema).

As ligas NBR-0/SBR-0 não apresentaram alteração significativa em suas propriedades mecânicas em relação aos componentes puros com a variação da composição, resultado que está de acordo com a literatura^{24,25}.

3.4.2.2 INFLUÊNCIA DO GRAU DE MODIFICAÇÃO DOS COMPONENTES

Para avaliar as propriedades da liga polimérica em relação ao grau de modificação dos componentes foram estudadas amostras, de composição a 10% em peso de borracha nitrílica, com as seguintes características:

a - modificação da SBR variando de 0 a 4% de comprometimento de ligações duplas com NBR não modificada (0%);

b - modificação da SBR constante (4%) com NBR variando de 0 a 4% de comprometimento de ligações duplas.

a. Modificação na SBR

Como mostrado na figura 25, todas as ligas obtidas pela misturas de borrachas nitrílicas com SBR modificada apresentam o mesmo comportamento, isto é, uma melhoria nas propriedades mecânicas com o aumento do grau de modificação da SBR. Isso é explicado pelo aumento dos grupos urazolas interagindo entre si e, também, com os grupos ciano da NBR, já que as propriedades da liga são superiores ou semelhantes as da SBR com mesmo grau de modificação.

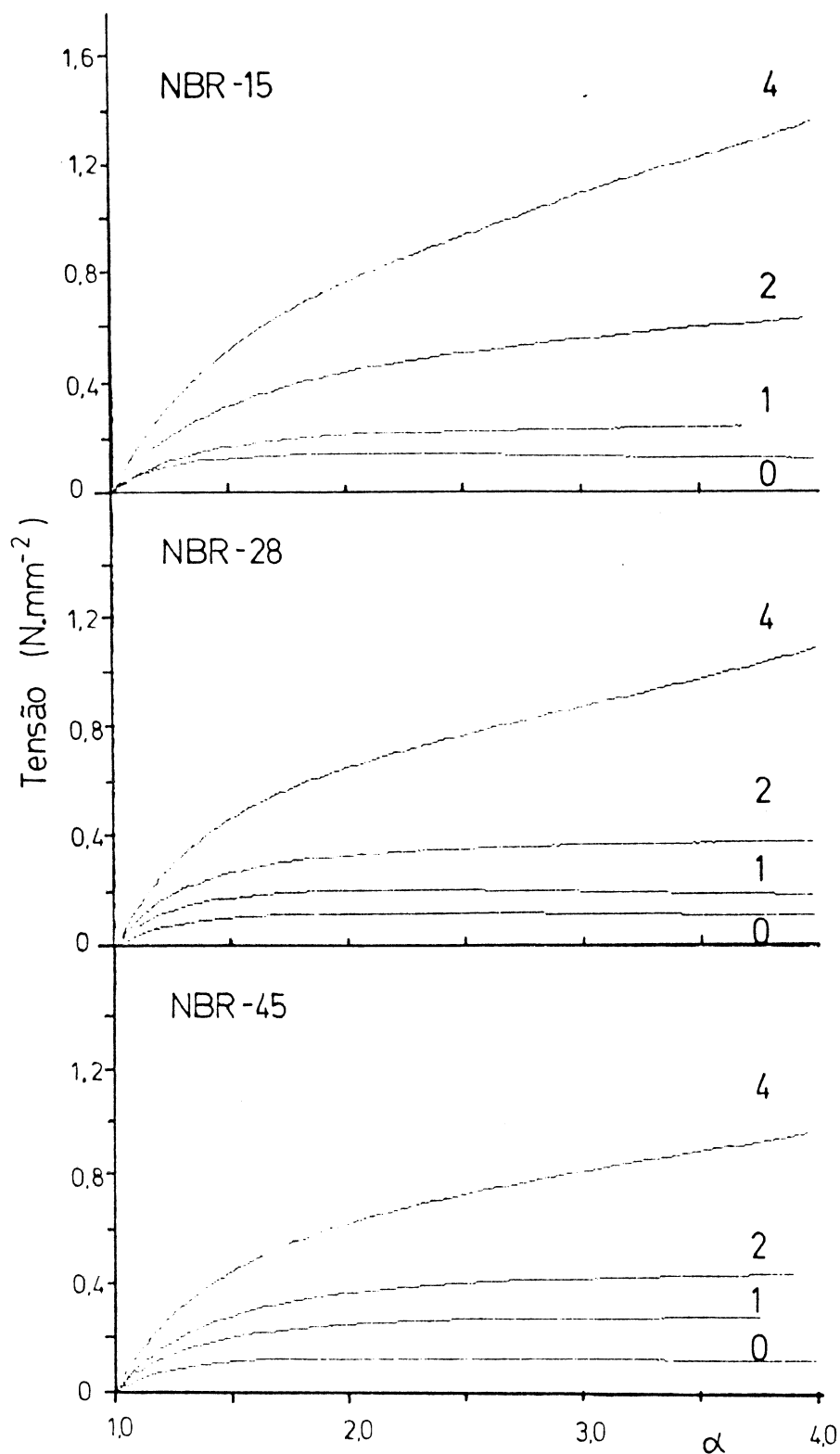


Figura 25 - Curvas tensão-deformação para ligas NBR-0/SBR modificada com composição constante de 10% em peso de borracha nitrílica. Velocidade de 10mm/min e $l_0 = 20\text{mm}$. Números indicam o grau de modificação da SBR na liga.

(a) NBR-15-0; (b) NBR-28-0; (c) NBR-45-0.

b. Modificação na NBR

As curvas tensão-deformação das ligas constituídas por borrachas nitrílicas com diferentes graus de modificação e SBR-4 são apresentadas na figura 26. Manteve-se a composição constante em 10% em peso de NBR.

A variação do grau de modificação da NBR provoca um efeito semelhante nas ligas com NBR-15 e NBR-28, ocorrendo uma pequena alteração nas ligas com NBR-45.

Os dados experimentais qualitativos mostram que a presença de um pequeno número de grupos urazolas na NBR provoca uma diminuição nas propriedades mecânicas da liga, em relação à mistura SBR-4/NBR não modificada, enquanto que, a um maior grau de modificação melhora as mesmas.

Cada borracha nitrílica apresenta um comportamento característico, com uma modificação específica gerando as melhores propriedades. Na NBR-15 o melhor efeito é observado para a liga NBR-15-4/SBR-4. Na NBR-28 não há diferença apreciável entre a NBR 2% e 4% modificada, com a composição de 10% em peso de NBR e 90% em peso de SBR. Já a liga preparada com NBR-45 apresenta o melhor resultado na liga com grau de modificação intermediário da NBR, ou seja, a 2%.

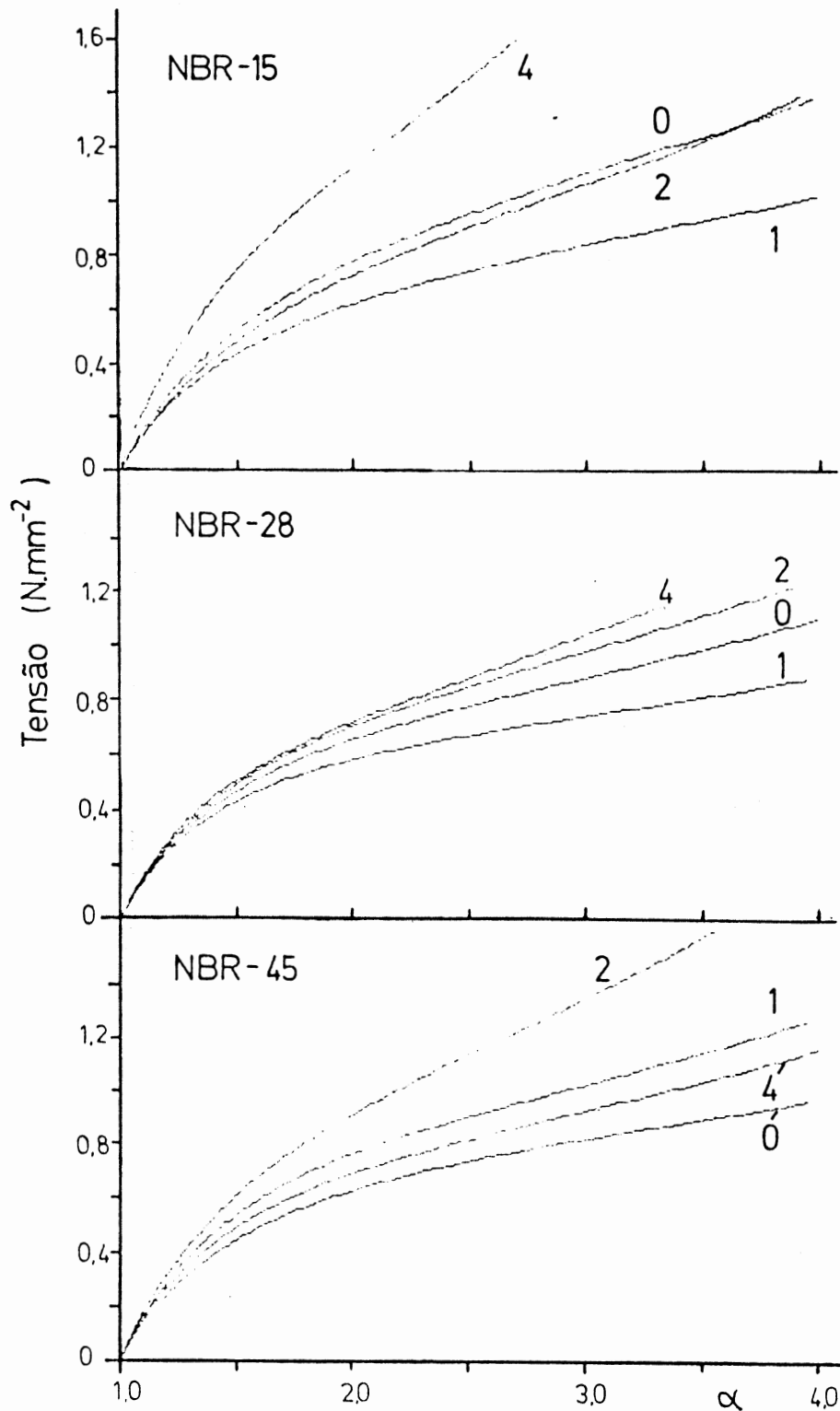


Figura 26 - Curvas tensão-deformação para ligas NBR modificada/SBR=4 com composição constante de 10% em peso de borracha nitrílica. Velocidade de deformação de 10mm/min e $l_0 = 20\text{mm}$. Os números indicam o grau de modificação da NBR na liga.

(a) NBR-15; (b) NBR-28; (c) NBR-45.

A análise destes resultados é bastante difícil, principalmente, pelo fato de não entendermos completamente o comportamento do equilíbrio de formação dos complexos urazolas (U_2) na presença de um número muito grande de aceitadores de ligações de hidrogênio (o grupo nitrila: -CN). Espera-se que os grupos -CN possam estabelecer ligações com um grupo urazola vizinho, com os presentes na cadeia polimérica da SBR modificada ou mesmo sofrer rearranjos constantes entre um e outro, num equilíbrio dinâmico.

Para a análise das curvas de tensão-deformação da figura 26, deve-se salientar que nas ligas NBR-0/SBR-4 não deve haver a formação de complexos intramoleculares da urazola com o grupo -CN, isto é, interações elasticamente não efetivas, espera-se que existam apenas ligações de hidrogênio entre o grupo -CN da NBR e a urazola presente na cadeia da SBR. À medida que a NBR é modificada deve haver um comprometimento de um determinado número de urazolas com aquele tipo de ligação diminuindo o número de grupos -CN e de urazolas disponíveis para formar ligações elasticamente efetivas.

Na NBR-15 (figura 26a), borracha com menor teor de acrilonitrila, verifica-se que a NBR-15-1/SBR-4 apresenta um comportamento mecânico inferior ao da liga NBR-15-0/SBR-4, melhorando com o aumento da modificação na NBR (2%) e sendo superior para NBR-15-4/SBR-4. Se considerarmos que a 1% de modificação a maioria das urazolas introduzidas na cadeia estarão ligadas intramolecularmente com os grupos -CN, o comportamento inferior observado poderia ser entendido, já que teríamos poucas ligações intermo-

leculares. Com o aumento do grau de modificação esse tipo de ligação continuaria existindo, mas a probabilidade de termos grupos urazolas interagindo com os da cadeia da SBR seria maior, provocando uma melhoria nas propriedades e justificando o efeito observado na NBR-15-2 e NBR-15-4.

É importante citar que o número de grupos urazolas é sempre inferior ao de grupos -CN para qualquer grau de modificação das borrachas, contudo a probabilidade de termos uma urazola vizinha a uma acrilonitrila é menor para as borrachas com pouco teor de acrilonitrila dificultando a existência deste tipo de ligações intramoleculares, mas não descartando a possibilidade da presença de ligações entre o grupo -CN e a urazola entre unidades monoméricas mais distantes.

No caso da NBR-28 (figura 26b) o mesmo comportamento é observado, porém menos pronunciado. Isto poderia ocorrer porque os grupos nitrilas estão presentes em maior quantidade e, conseqüentemente, o número de grupos urazolas disponíveis para interação intermolecular é menor.

Pelo exposto anteriormente, para NBR-45 modificada, borracha nitrílica com maior teor de acrilonitrila e menor número de grupos urazolas (Tabela 8), esperava-se um comportamento inferior ao da NBR-45-0/ SBR-4 para os diferentes graus de modificação da NBR, se apenas o fator interação intra e intermolecular existisse. A alta polaridade do meio pode fazer com que o equilíbrio do complexo U_2 esteja bastante deslocado no sentido das urazolas livres,

explicando as piores propriedades apresentadas pela liga NBR-45-4 SBR-4.

O fato das melhores propriedades serem observadas com o grau de modificação da NBR a 2% ainda não pode ser explicado com o número de dados disponíveis até o momento.

Como será mostrado na seção seguinte, análises preliminares no infravermelho, confirmam um comportamento diferenciado da NBR-45, o que só pode ser atribuído ao seu alto teor de acrilonitrila e a sua estrutura molecular alternada.

De acordo com os parâmetros de copolimerização do sistema butadieno-acrilonitrila constata-se que há uma alta tendência à alternância e, conseqüentemente, uma grande probabilidade da formação de pontes de hidrogênio intramoleculares entre a urazola e a nitrila vizinha, principalmente para NBR-45 (estrut. IV, pg.65). Esses complexos de ligação de hidrogênio não formam junções elasticamente efetivas.

Outra maneira de explicar os diferentes comportamentos mecânicos observados nas borrachas modificadas, pode estar relacionado ao diferente comportamento dinâmico das ligações de hidrogênio. Na SBR-4, um grupo urazola polar move-se através de uma matriz apolar após dissociação do complexo. Na NBR, à medida que aumenta o teor de acrilonitrila, um número cada vez maior de grupos -CN são capazes de complexar com o grupo urazola. Assim, a cadeia com grupos de urazolas num ambiente polar (p.ex. NBR-45) pode relaxar mais facilmente comparado com o caso da matriz apolar.

3.5 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA

Um estudo preliminar utilizando a espectroscopia no infravermelho foi realizado para tentar elucidar a influência das interações do grupo urazola sobre as propriedades mecânicas do sistema.

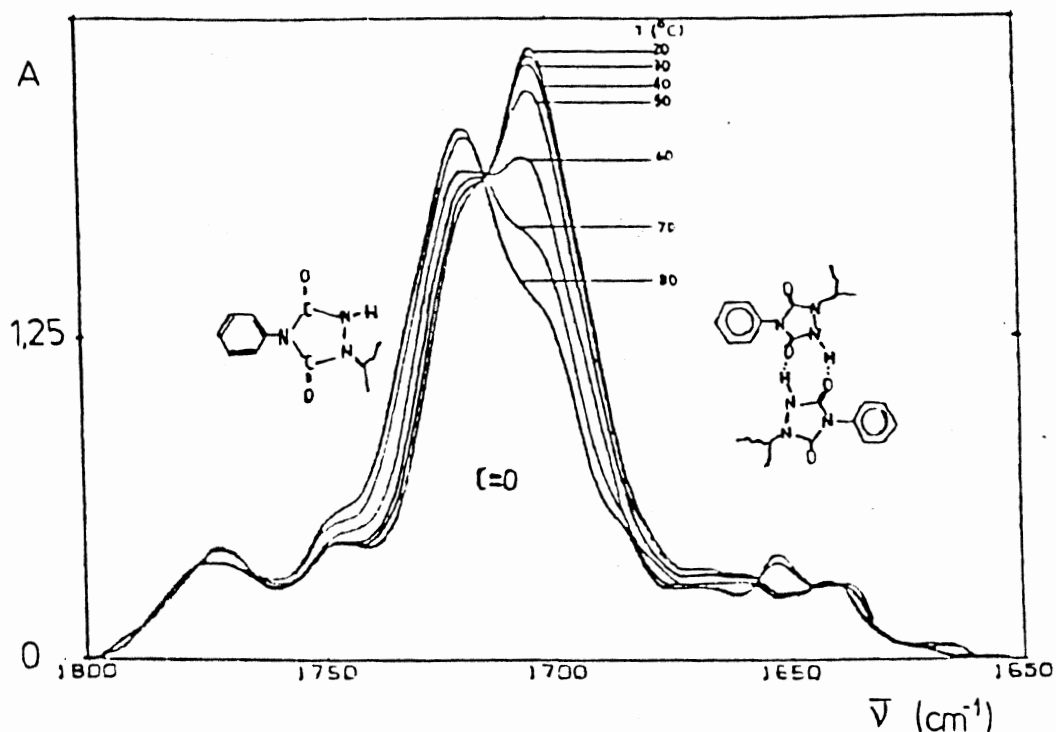


Figura 27 - Espectro de IV dependente da temperatura, na região de estiramento da carbonila (C=O), do polibutadieno 2% modificado⁷⁰.
grupo urazola livre: 1720 cm^{-1}
grupo urazola complexado: 1702 cm^{-1}

Têm sido descrito na literatura por Stadler et al.⁴⁴ que informações quantitativas sobre a força do complexo U:U, formado por pontes de hidrogênio, podem ser obtidas pela análise da vi-

bração da carbonila (C=O) na região de $1800-1600\text{ cm}^{-1}$. A vibração assimétrica da urazola livre é observada a $1721-1724\text{ cm}^{-1}$. Para o complexo U:U, essa vibração assimétrica é deslocada para $1700-1702\text{ cm}^{-1}$ (figura 27). Este deslocamento tem sido atribuído a uma mudança na constante de força da carbonila (C=O) depois da formação da ligação de hidrogênio.

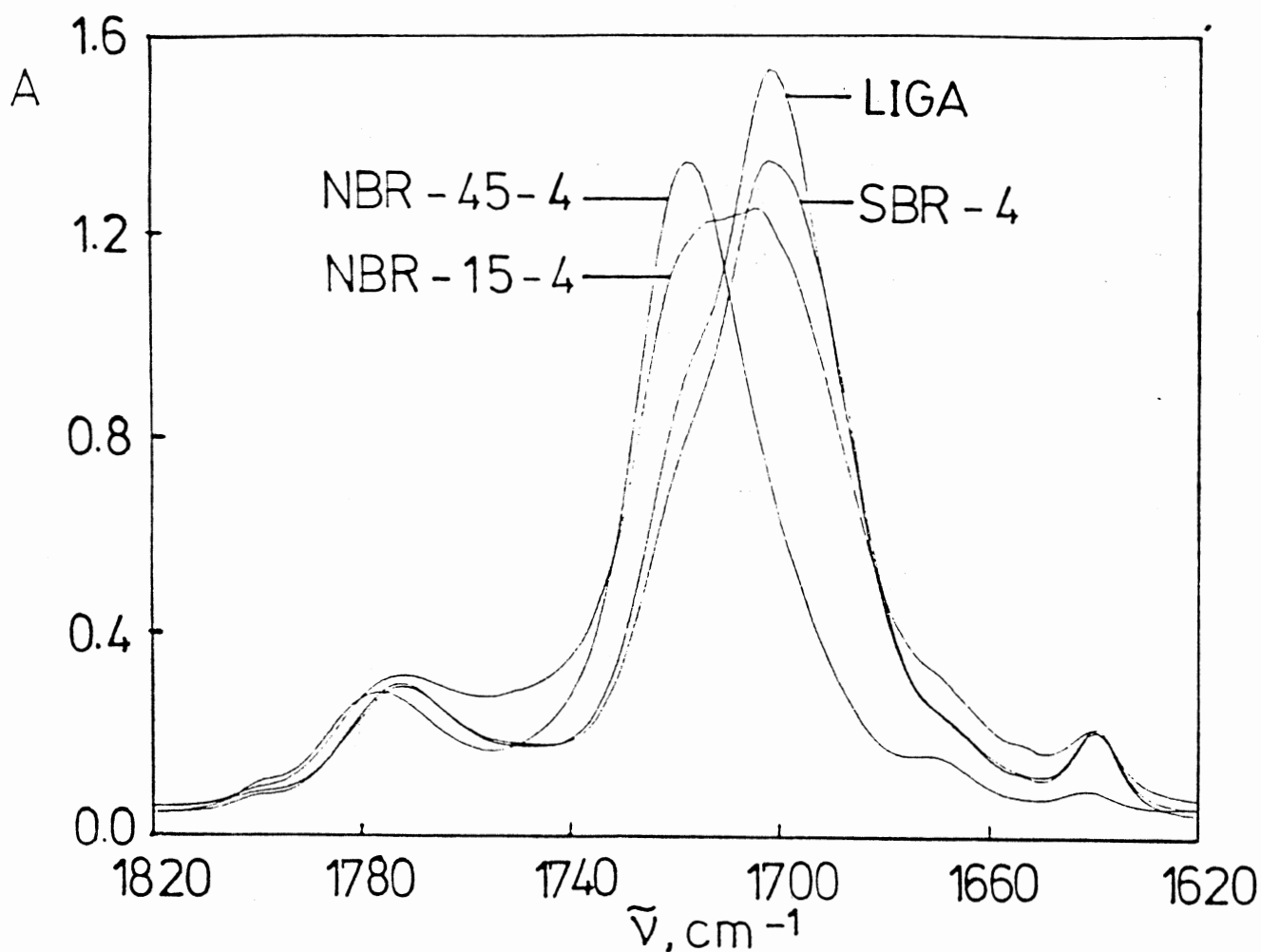


Figura 28 - Espectros IV das borrachas modificadas na região de estiramento da carbonila obtidos de filmes sobre NaCl a temperatura ambiente. (a) SBR-4; (b) NBR-15-4; (c) NBR-45-4; (d) Liga NBR-15-4/SBR-4 (20% peso NBR-15-4).

Este fenômeno observado para polibutadienos ocorre também na SBR-4 (figura 28). Na NBR-45 modificada a 4%, a forte absorção a 1702 cm^{-1} não ocorre, somente um pequeno ombro parece indicar a presença de alguns complexos diméricos urazolas. O máximo de absorção ocorre a $1717\text{--}1719\text{ cm}^{-1}$, levemente deslocado para números de onda menores quando comparado com a absorção da urazola livre ($1721\text{--}1724\text{ cm}^{-1}$). Isto é interpretado como um indício de que muitos grupos urazolas estariam ligados via pontes de hidrogênio com a nitrila, tendo pouco efeito sobre as propriedades mecânicas finais do sistema.

No espectro da NBR-15-4, mesmo com um número menor de grupos -CN , podemos observar a existência do máximo de absorção a $1717\text{--}1719\text{ cm}^{-1}$, assim como o máximo a $1700\text{--}1702\text{ cm}^{-1}$ correspondente aos complexos diméricos U:U, comprovando a existência dos dois tipos de interações via pontes de hidrogênio no mesmo sistema.

Tentou-se estudar o efeito sinérgico apresentado pelas ligas através do espectro de IV da NBR-15-4/SBR-4 com 20% em peso de borracha nitrílica. Como pode-se observar na figura 28, este é muito semelhante ao espectro da SBR-4. Uma análise semi-quantitativa mostrou que a fração de dímeros urazolas não aumenta significativamente em relação ao SBR-4.

Fatores experimentais como a preparação das amostras e espessuras dos filmes tornam a análise espectroscópica trabalhosa e difícil. Mesmo operando-se com subtração de espectros normalizados, a análise apresentou-se bastante sensível a fatores externos

(p.ex. temperatura) que, facilmente, mascaravam o resultado não permitindo um estudo preciso a respeito do efeito sinérgico observado.

4. CONCLUSÃO

Reticulados termorreversíveis podem ser obtidos pela reação de uma triazolinadiona com um polímero diênico contendo hidrogênios alílicos. A borracha (estireno-butadieno) - SBR e as borrachas (acrilonitrila-butadieno) - NBR com diferentes teores de acrilonitrila (15%, 28% e 45%) foram modificadas, em solução, com 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona e suas propriedades estudadas. As mudanças nas propriedades em solução e mecânicas observadas deve-se, principalmente, a formação de complexos via pontes de hidrogênio entre os grupos urazolas.

A diminuição da viscosidade intrínseca com o grau de modificação, apresentada pelas borrachas, ocorre devido a pontes de hidrogênio intramoleculares que provocam a diminuição do volume do polímero em solução. A presença de pontes de hidrogênio intermoleculares é evidenciada através da cromatografia de permeação em gel, onde o aumento no máximo a um volume de retenção menor observado nos cromatogramas deve-se, segundo Stadler²⁹, a formação de agregados de polímeros com baixo peso molecular, cujo número de grupos urazolas por molécula de polímero é pequeno.

O aumento da temperatura de transição vítrea com a modificação mostrado pela maioria das borrachas, com exceção da NBR-45, ocorre devido a presença das interações inter e intramoleculares entre os grupos urazolas que diminuem a liberdade de rotação da cadeia do polímero e o seu volume livre³².

As propriedades tensão-deformação da SBR apresentaram uma melhora razoável com a modificação quando comparadas com a borracha não modificada. Isto ocorre, provavelmente, pela formação dos complexos de ligações de hidrogênio intermoleculares. Esse comportamento é menos pronunciado para as borrachas nitrílicas, sendo que para NBR-45 praticamente não ocorre. Este resultado não era esperado, já que pela presença de um grande número de grupos -CN (aceitadores) deveriam ser formadas ligações de hidrogênio adicionais ocasionando um aumento nas propriedades mecânicas maior que o verificado para a SBR modificada. Aparentemente, ou as ligações de hidrogênio não ocorrem nesse sistema ou estas não exercem influência sobre as propriedades mecânicas quando há uma grande quantidade de aceitadores de ligação de hidrogênio.

Através da espectroscopia infravermelha, pode-se evidenciar que nas borrachas nitrílicas, principalmente a com maior teor de acrilonitrila, grande parte dos grupos urazolas deve estar comprometida com ligações de hidrogênio via nitrila, com pouco efeito sobre as propriedades mecânicas. Estas pontes de hidrogênio podem ocorrer diretamente entre a urazola e o grupo -CN de uma acrilonitrila vizinha, considerando o copolímero alternado, o que é estericamente possível, ou a urazola pode-se complexar com diferentes grupos -CN, considerando o comportamento dinâmico da ligação de hidrogênio através de uma matriz polar, por exemplo a NBR-45.

A presença de grupos polares na cadeia polimérica, capazes de interagir especificamente entre si, aumenta a miscibilidade deste polímero modificado com outros materiais. Desta maneira, diferentes tipos de ligas poliméricas de NBR/SBR foram obtidas.

As ligas NBR/SBR não modificadas são imiscíveis em todas as proporções, porém não apresentam muita alteração no seu comportamento mecânico com a variação da composição. Com a modificação de um ou ambos componentes da liga com PTD, há um aumento na miscibilidade do sistema, mas não total e, como consequência da formação de ligações de hidrogênio, as ligas de SBR/NBR modificadas apresentaram propriedades mecânicas superiores aos componentes puros modificados (sinergismo), podendo ser classificadas como mecanicamente compatíveis.

As ligas de NBR-15 foram as que apresentaram maior efeito sinérgico, o qual diminuiu para as ligas de NBR-28 e quase não ocorre para as ligas de NBR-45, provavelmente devido a maior probabilidade da formação de ligações de hidrogênio elasticamente não efetivas entre a urazola e o grupo -CN.

Estudo das propriedades mecânicas do material com a variação da composição mostraram que um efeito sinérgico máximo ocorre a pequenas proporções de NBR em SBR, isto é, quando o meio é menos polar e, provavelmente, haja uma maior miscibilidade entre as fases presentes.

Nas ligas de SBR modificada/NBR não modificada, o aumento do grau de modificação da SBR causou uma melhora nas propriedades mecânicas da liga em relação aos componentes puros, indicando que ligações intermoleculares elasticamente efetivas entre a urazola e o grupo -CN devem ocorrer.

Estes resultados preliminares mostram que a formação de ligações de hidrogênio e, principalmente, as propriedades mecânicas de elastômeros e ligas elastoméricas estão relacionadas de maneira complexa. O sinergismo observado por alguns sistemas é de interesse geral para as propriedades mecânicas de complexos polímero-polímero com grupos funcionais específicos interagindo. Uma análise experimental mais detalhada, incluindo outras técnicas de caracterização e utilizando polímeros com propriedades mais semelhantes, p. ex. peso molecular e dispersão, deve ser realizada para entender melhor o comportamento aqui descrito.

5. REFERÊNCIAS

1. Paul, D.R.; Newman, S. Eds. *Polymer Blends*. vols. 1 e 2, Academic Press Inc., NY, 1978.
2. Han, C. Adv.Chem.Ser. 206 (Polym. Blends and Comp. in Multiph. Syst.), 3 (1984).
3. Rudin, A. J.Macromol.Sci.-Rev.Macromol.Chem. C19, 267 (1980).
4. Manson, J.A.; Sperling, L.H. *Polymer Blends and Composites*. 3^a ed., Plenum Press, NY, 1976.
5. Martuscelli, E.; Palumbo, R.; Kryszewski, M. Eds., *Polymer Blends*. Plenum Press, NY, 1979.
6. Olabisi, D.; Robeson L.M.; Shaw M.T. *Polymer-Polymer Miscibility*. Academic Press, 1979.
7. Krause, S. J.Macromol.Sci.-Rev.Macromol.Chem. C7, 251 (1972).
8. Paul, D.R.; Barlow, J.W. J.Macromol.Sci. - Rev.Macromol.Chem. C18, 109 (1980).
9. Scott, R.L. J.Chem.Phys. 17, 279 (1949).
10. Painter, P.C.; Park, Y.; Coleman M.M. *Macromolecules* 21, 66 (1988).
11. Wang, C.B.; Cooper, S.L. J.Polym.Sci.-Polym.Phys.Ed. 21, 11 (1983).
12. Schurer, J.W.; De Boer, H.A.; Challa, G. *Polymer* 16, 201 (1975).
13. Yoshimura, N.; Fujimoto, K. *Rubb.Chem.Technol.* 42, 1009 (1969).
14. Corish, P.J. *Rubb.Chem.Technol.* 40, 324 (1967).
15. Sperling, L.H. Ed. *Recent Advances In Polymer Blends. Grafts and Blocks*. Plenum Press, NY, 1974.
16. Pearce, E.M.; Kwei T.K.; Min, B.Y. J.Macromol.Sci. A21, 1181 (1984).
17. Kwei, T.K.; Pearce, E.M.; Min, B.Y. *Macromolecules* 18, 2326 (1985).
18. Schneider, H.A.; Cantow, H.J.; Lutz, P.; Northfleet Neto, H. *Macromol.Chem.Suppl.* 8, 89 (1984).
19. Feldman, D.; Rusu, M. *Eur.Polym.J.* 10, 41 (1974).

20. Fried, J.R.; MacKnight, W.J.; Karasz, F.E. Poly.Sci.Technol. (Polymer Alloys II) 11, 215 (1979).
21. Lee, B.L.; Singleton, C.J. J.Macromol.Sci.- Phys. B22, 586 (1983-84).
22. Woods, M.E.; Mass, T.R. Adv.Chem.Ser. 142 (Copolym., Polyblends and Comp.), 386 (1975).
23. Braun, H.G.; Rehage, G. Angew.Makromol.Chem. 131, 107 (1985).
24. Morrill, J.P. *Rubber Technology*. 2a ed., Maurice Morton Ed., Van Nostrand Reinhold, NY, 1973, pg. 302.
25. Hofmann, W. *High Polymers Vol. XXIII (Polym. Chem. of Synt. Rubbers - Elastomers Part I)* Kennedy, J.P.; Tornquist, G.M. Eds., John Wiley & Sons, London, 1968, pg. 185.
26. Marsh, P.A.; Voet, A.; Price, L.D.; Mullens, T.J. Rubb.Chem. Technol. 40, 359 (1967).
27. Marsh, P.A.; Voet, A.; Price, L.D. Rubb.Chem.Technol. 41, 344 (1968).
28. Lee, B.L. J.Rheol. 28, 307 (1984).
29. Stadler, R.; Burgert, J. Makromol.Chem. 187, 1681 (1986).
30. Eirich, F Ed. *Science and Technology of Rubber*. Academic Press Inc., London, 1978.
31. Butler, G.B.; Williams, G.B. J.Polym.Sci.-Chem.Ed. 17, 1117 (1979).
32. Butler, G.B.; Leong, K.W. J.Macromol.Sci. A14, 287 (1980).
33. Butler, G.B.; Chen, T.C.S. J.Macromol.Sci. A16, 757 (1981).
34. Ohashi, S.; Butler, G.B. J.Org.Chem. 45, 3472 (1980).
35. Ohashi, S.; Leong, K.; Matyjaszewski, K; Butler, G. J.Org.Chem. 45, 3467 (1980).
36. Hoffmann, H.M.R. Angew.Chem.Int.Ed.Eng. 4, 711 (1969).
37. Butler, G.B.; Rout, S.P. Polym.Bull. 2, 513 (1980).
38. Stadler, R.; Jacobi, M.M.; Gronski, W Makromol.Chem.,Rap.Commun. 4, 129 (1983).
39. de Lucca Freitas, L.L. *Estudo Cinético da Reação de Formação de Reticulados Tridimensionais*. Dissertação de Mestrado, PPGEEMM, 1985.

40. Bica, C.I.D. *Estudo da Transição de Fase Sol-Gel em Reti-
culados de Polibutadieno*. Dissertação de Mestrado, PPGCEMM,
1986.
41. Stadler, R.; Freitas, L.L. *Coll. Polym. Sci.* 264, 773 (1986).
42. Freitas, L.L.; Stadler, R. *Macromolecules*, 20, 2478 (1987).
43. Stadler, R.; Abetz, V.; Freitas, L.L.; Auschra, C. *Ber. Bunsen-
ges. Phys. Chem.*, submitted for publication.
44. Stadler, R.; Freitas, L.L.; Burgert, J. *Polym. Bull.* 17, 431
(1987).
45. Burchard, W. *Br. Polym. J.* 17, 154 (1985).
46. Painter, P.C. *Macromolecules* 21, 59 (1988).
47. Ward, I.M. *Mechanical Properties of Solid Polymers*. John Wiley
& Sons, London, 1971.
48. Sperling, L.H. *Introduction to Physical Polymer Science*. John
Wiley & Sons, 1986.
49. Treloar, L.R.G. *The Physics of Rubber Elasticity*. 3a ed.,
Clarendon Press, Oxford, 1975.
50. Queslel, J.P.; Mark, J.E. *Adv. Polym. Sci.* 65, 135 (1984).
51. Agarwal, P.K.; Makowski, H.S.; Lundberg, R.D. *Macromolecules* 13,
1679 (1980).
52. Kresge, E.N. *J. Appl. Polym. Sci.-Appl. Polym. Symp.* 39, 37 (1984).
53. Kleiner, L.W.; Karasz, F.E.; MacKnight, W.J. et al. *Polym. Eng.
Sci.* 19, 519 (1979).
54. Nielsen, L.E. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*.
Marcell Dekker Inc., NY, 1974, pg. 401.
55. Literatura Técnica fornecida pela NITRIFLEX S.A. Ind. e Com. -
São Paulo - 20/06/86.
56. Bauer, R.G. *Styrene-Butadiene Rubber* Goodyear Tyre Rub. & Co.
57. Assumpção, R.M.V.; Morita, T. *Manual de Soluções. Reagentes e
Solventes*. Edgard Blüchner, 1968.

Becker, H. et al. *ORGANIKUM - Química Orgânica Experimental*.
5ª ed., Fundação Calouste-Gulbekian, 1965.
58. Cookson, R.C.; Gupte, S.S. *Organic Synthesis* 51, 121 (1971).

59. Allen,G.; Sardelis,K.; Michels,H.J. *Polymer* 25, 1011 (1984).
60. Patnaik,B.; Takahashi,A.; Gaylord,N.G. *J.Macromol.Sci.-Chem. Ed. A4*, 143 (1970).
61. Braun,D.; Chendron,H.; Kern,W. *Praktikum der macromolekularen organischen Chemie*. 3a ed., Hüntig Verlag, Heidelberg, 1979.
62. Billmeyer,F.W. *Textbook of Polymer Science*. 3a ed., Wiley-Interscience, NY, 1984.
63. Santos,R. *Poliisobutilenos telequéricos por binifers estericamente impedidos*. Dissertação de Mestrado - IQ (UFRJ) - 1985.
64. Brandup,J.; Immergut,E.H. Eds. *Polymer Handbook*. 2a ed., Wiley-Interscience, 1975.
65. Uraneck,C.A. *Rubb.Chem.Technol.* 49, 610 (1976)
66. Chandler,L.A.; Collins,E.A. *J.Polym.Sci.* 13, 1585 (1969).
67. Cheng,F.S.; Kardos,J.L. *Polym.Prep.* 10, 615 (1969).
68. Ambler,M.R. *J.Polym.Sci.-Polym.Chem.Ed.* 11, 1505 (1973).
69. Saum,A.M. *J.Polym.Sci.* XLII, 57 (1960).
70. Stadler,R., de Lucca Freitas,L.L.; Burgert,J. *Integration of Fundamental Science and Technology*. Lemstra,P.; Kleintjens,L. Eds., Elsevier Appl. Sci. Publishers, 1988, pg.472.

6. APÉNDICES

APÊNDICE I - ESPECTROS DE ^1H -RMN DAS BORRACHAS NÃO MODIFICADA



Figura 1 - Espectros ^1H -RMN dos diferentes tipos da borracha (acrilonitrila-butadieno) - NBR.

SBR

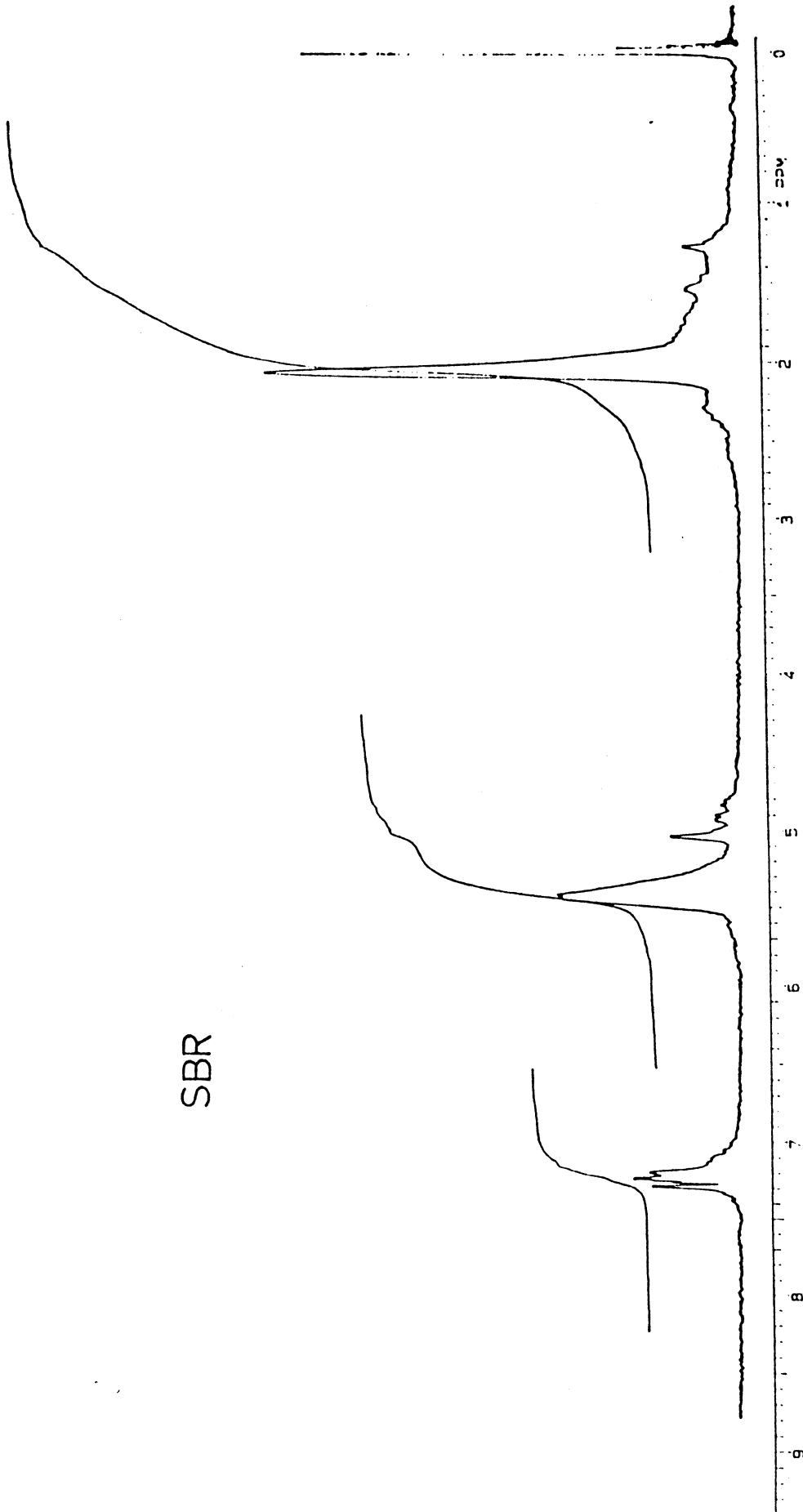


Figura 2 - Espectro ¹H-RMN da borracha (estireno-butadieno) - SBR.

APÊNDICE II - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA SBR

Borracha estireno-butadieno comercial (SBR1502) foi fracionada segundo técnica de fracionamento precipitacional⁶¹.

Método

Determinada quantidade de borracha (20g) foi dissolvida em 1ℓ de tolueno. A esta solução foi adicionado, lentamente (gota a gota) e sob forte agitação magnética, certo volume de não solvente (metanol) até a solução tornar-se levemente turva. Após, a solução foi aquecida, até tornar-se novamente límpida, e transferida rapidamente para uma pera de decantação, deixando-se em repouso, a temperatura de 25°C, até ocorrer a separação de fases. A fase inferior, que contém o polímero fracionado, foi separada, precipitada em etanol, seca a vácuo e armazenada a 5°C. A parte superior sofreu nova adição de não solvente até turvação e obtenção de outra fração. Este procedimento foi repetido até que não ocorresse mais a turvação da solução com a adição do metanol. Foram obtidas várias frações cujos coeficientes de dispersão variaram entre 1,3 e 1,8.

O peso molecular viscosimétrico médio destas frações foi obtido através dos dados de viscosidade intrínseca da maneira descrita na seção 2.3.3.1. Os volumes de eluição (V_E) das amostras obteve-se da cromatografia de permeação em gel. De posse destes dados contruiu-se a curva de calibração $\log \bar{M}_v \times V_E$, necessária para obtenção dos valores de peso molecular e distribuição de peso molecular das amostras analisadas.

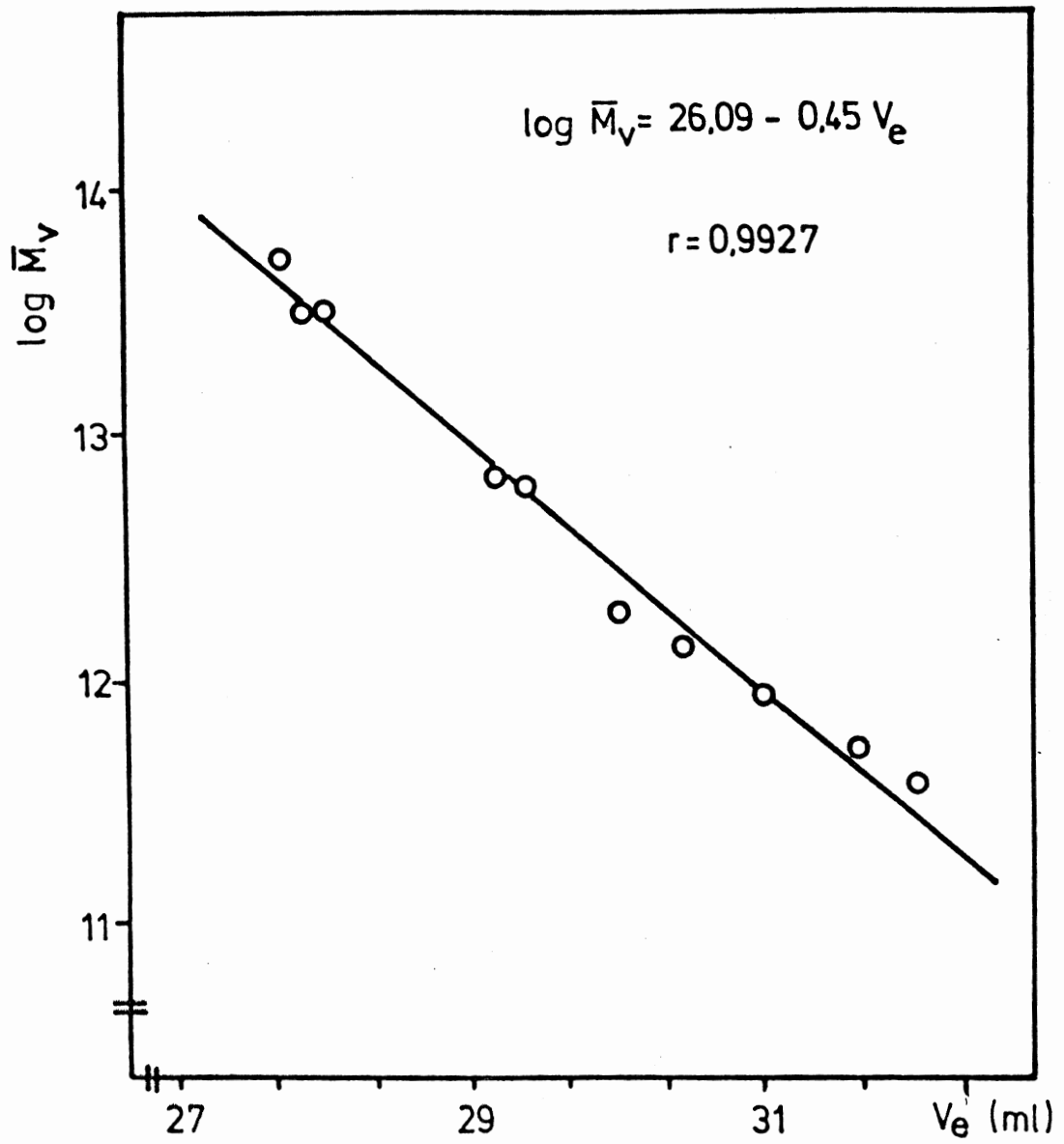


Figura 1 - Curva de calibração $\log \bar{M}_v \times V_e$, utilizando frações da borracha estireno-butadieno.

APÊNDICE III - INFLUÊNCIA DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO SOBRE AS PROPRIEDADES EM SOLUÇÃO DE ELASTÔMEROS.

Com os dados de fracionamento precipitacional utilizados para a curva de calibração, obteve-se três frações da borracha estireno-butadieno em quantidade suficiente para realizar medidas de viscosidade e GPC. Os valores de peso molecular destas frações são dados abaixo.

	\bar{M}_n	\bar{M}_v / \bar{M}_n
F2	200000	2,2
F3	120000	1,5
F4	50000	1,3

Tabela 1 - Peso molecular numérico médio e coeficientes de dispersão das frações.

Estas frações foram modificadas com PTD a 1, 2, 3 e 4% de comprometimento de ligas duplas e as viscosidades intrínsecas destas foram obtidas. O gráfico da viscosidade intrínseca $[\eta]$ em relação ao grau de modificação é mostrado na figura 1.

A diminuição da viscosidade intrínseca com a modificação, devido a presença de interações intramoleculares entre os grupos urazolas, é observada. Para as amostras com distribuição de peso molecular menor, esta variação é menos pronunciada.

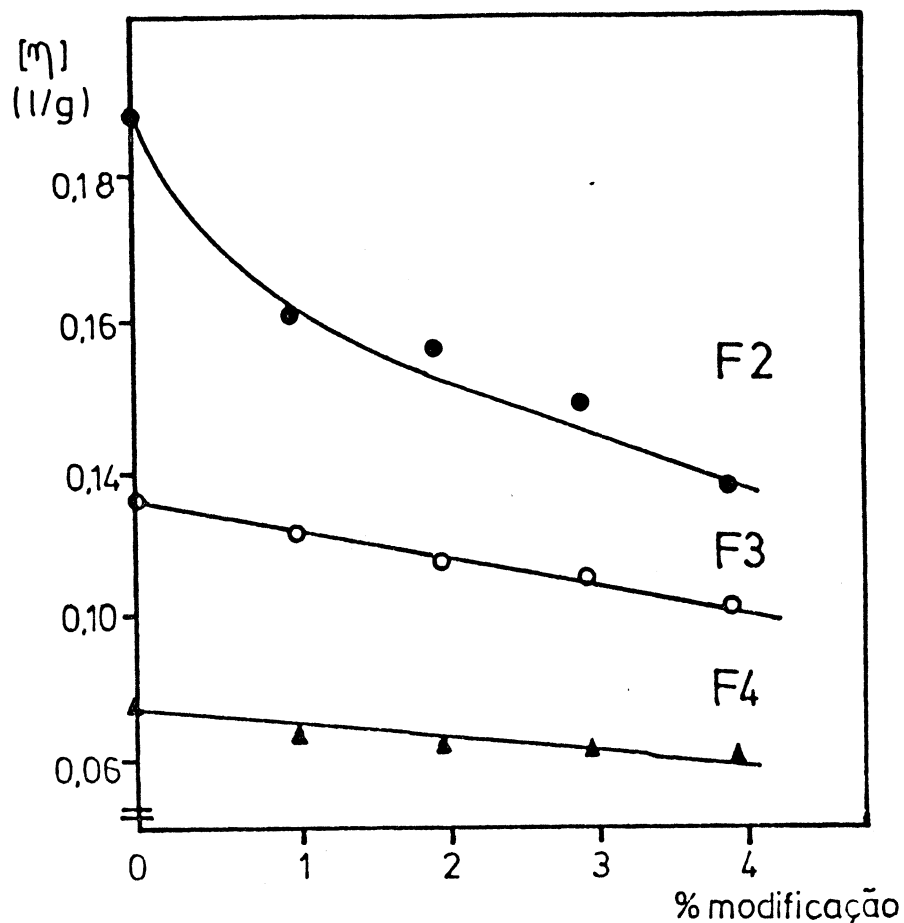


Figura 1 - Dependência da $[\eta]$ (l/g) em relação ao grau de modificação das frações, usando PTD como modificante em solvente apolar (toluêno).

Os cromatogramas das frações modificadas (F2 e F3) apresentaram o mesmo comportamento da borracha não modificada, um segundo máximo devido a formação de agregados intermoleculares, mas o efeito é menos pronunciado. Para a fração F4 este máximo não é observado, somente ocorre um aumento acentuado na dispersão da amostra quando o grau de modificação é maior (10%), como mostrado na figura 2. Isto pode significar que o número de grupos urazolas/molécula de polímero é mais ou menos constante nesta fração, não existindo moléculas com poucos ou com muitos grupos capazes de

formar agregados intermoleculares. O não aparecimento do segundo máximo pode estar relacionado ao aparelho não possuir resolução suficiente.

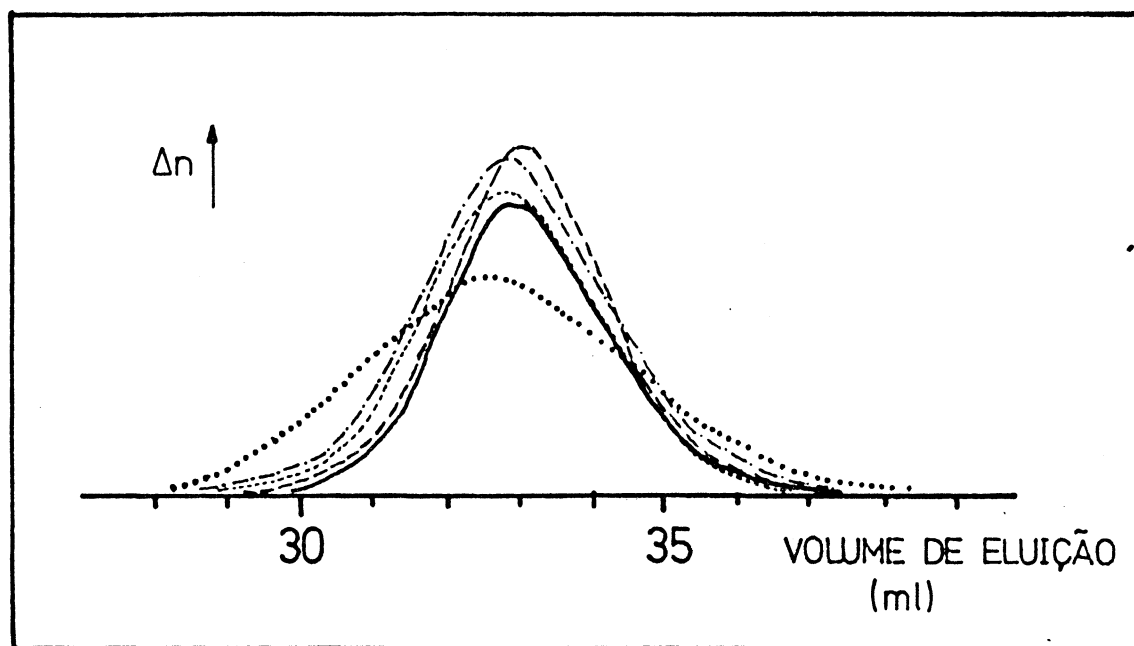


Figura 2 - Cromatogramas da Fração 4, eluídos em THF, com diferentes graus de modificação:
(—) 1%; (---) 2%; (.....) 3%; (-.-) 4% e (····) 10%.