

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

Obtenção e propriedades de borrachas de polibutadieno epoxidado

INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRS
BIBLIOTECA

CRISTIANE KRAUSE SANTIN
Química

Dissertação para obtenção do título de mestre em química
Porto Alegre
2001

INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRS
BIBLIOTECA

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no período de outubro de 1999 a outubro de 2001, sob orientação da Prof.^a Dr.^a Marly Maldaner Jacobi.

Comissão Examinadora

Esta dissertação foi considerada adequada para obtenção do título de Mestre em Química pela banca examinadora a seguir relatada:

Prof. Dr. Regina Celia Reis Nunes

Instituto de Macromoléculas –IMA -Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. César L. Petzhold

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. José Ribeiro Gregório

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo apoio, carinho, incentivo e paciência.

Ao meu irmão, que mesmo longe, fica torcendo para que eu alcance meus sonhos.

À professora e orientadora Marly Maldaner Jacobi que acreditou desde o primeiro instante na minha capacidade e vontade de crescer. Pelo seu carinho de amiga, paciência e orientação.

Ao professor Dr. Robert Schuster do DIK (Deutsches Institut für Kautschuktechnologie) Hannover, Alemanha pelo interesse e sugestões.

À professora Dr. Liane de Lucca pela sua ajuda e colaboração nas análises dinâmico-mecânicas

Aos meus colegas de laboratório, em especial Débora e Tatiana Campos (Teythy) pela ajuda nas horas de correria, pela torcida para que eu alcançasse o meu sonho e pelo colo quando tudo parecia grande e difícil demais para vencer.

Aos alunos de Iniciação Científica Eunice Vigânico pela colaboração nas reações de epoxidação e nas medidas viscosimétricas. Ao aluno de iniciação científica Gilson Rigo pela colaboração nas medidas de inchamento.

Aos meus amigos de corredor, em especial Ursula, Olga, João e Olyr que festejaram comigo cada vitória e nunca deixaram com que o estímulo e a garra acabassem. Pelo carinho e ensinamentos não só químicos, mas pessoais que me proporcionaram.

Aos colegas e amigos do SENAI-CETEPO pela realização das curvas reométricas e disponibilidade de ajuda sempre que solicitada

A minha grande amiga Patrícia Krey que me agüentou nas melhores e piores horas, pelo seu colo, consolo e incentivo para que eu prosseguisse.

A todos os meus amigos, em especial Adriana Salani e Márcia Echevest pela sua paciência, companheirismo, ajuda e, principalmente, amizade e carinho.

Aos funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, em especial a Joice pela realização dos espectros de RMN e a Elga e Antonieta por toda a ajuda e torcida.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho o meu sincero muito obrigado.

Dedico aos meus pais, ao meu irmão e ao meu lindo afilhado que sempre me incentivaram e apoiaram em todas as etapas da minha vida, sendo meu ombro amigo e meu escudo .

Partes desta dissertação foram apresentadas em congressos, constando em Anais como:

* Jacobi, M. M.; Pedrini, C.; Santin, C.K.; Schneider, C. G.; Azambuja, G.; **“Epoxyzidized Commercial Polybutadiene and poly(Styrene-Butadiene) Rubbers”**. WARC- Worldwide Amazon Rubber Conference. 31 outubro-4 novembro de 1999. Manaus –Brazil.

* Jacobi, M. M.; Pedrini, C.; Santin, C.K.; Schneider, C. G.; Azambuja, G.; **“Estudo do efeito da microestrutura sobre a epoxidação de borrachas de SBR e PB”**. 5º ABPOL. 7-10 Novembro de 1999, Águas de Lindóia- MG

* Vigânico, E.M.; Santin, C.K.; Jacobi, M. M.; **“Epoxidação de borrachas de polibutadieno: influência da microestrutura”**. XII Salão de Iniciação Científica. 11-15 Setembro de 2000, Porto Alegre- RS.

* Vigânico, E.M.; Santin, C.K.; Jacobi, M. M.; **“A Epoxidação e sua influência na microestrutura de borrachas de polibutadieno”**. VIII Encontro de Química da Região Sul. 8-10 Novembro de 2000, Santa Cruz do Sul- RS.

* Jacobi, M. M.; Santin, C.K.; Vigânico, E.M.; **“Epoxidação de polibutadienos comerciais”**. 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). 28 a 31 de maio de 2001, Poços de Caldas -MG,

* Santin, C.K.; Jacobi, M. M.; Vigânico, E.M.; Schuster, R.; **“Epoxidation of Polybutadiene rubber’s – kinetic behavior and mechanical properties”**. 6º Congresso Brasileiro de Polímeros e IX International macromolecular Colloquium. 11 a 15 de novembro de 2001, Gramado –RS.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A_0 – área inicial da seção transversal

A_ϕ - fator de estrutura

BR – borracha de polibutadieno

BR47 – borracha de polibutadieno 47% vinílico

BR70 – borracha de polibutadieno 70% vinílico

BR80 – borracha de polibutadieno 80% vinílico

BR4728 – borracha de polibutadieno 47% vinílico epoxidada 28%

BRn – borracha de polibutadieno não epoxidada

BRcis – borracha de polibutadieno cis

C_1 e C_2 – constantes

CBS – N-ciclohexilbenzotiazol 2-sulfenamida

C_p – capacidade calorífica a pressão constante

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

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier

G – módulo de cisalhamento

G' – módulo de armazenamento de energia

G'' – módulo de perda de energia

GPC – Cromatografia de Permeação em Gel

IR – Índice de refração

IV -Infravermelho

k –Constante de Boltzmann

k' – Coeficiente de Huggins

L₀ - Comprimento inicial

L - Comprimento final

ln – logaritmo natural

Mc – Massa molar média das cadeias do reticulado

MCPBA - ácido metacloroperbenzóico

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MH –Torque máximo

ML –Torque mínimo

Mn – massa molecular numérica média

Mt – Torque no tempo t

N_A – número de Avogrado

Nc - número de cadeias reticuladas originadas da reticulação química

Ne- número de cadeias reticuladas originadas dos entrelaçamentos

NR – Borracha natural

phr- partes por cem de borracha

ppm –partes por milhão

Q – Grau de inchamento

R – Constante universal dos gases (8,314 J/mol.K)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

T – temperatura absoluta

t- tempo

t₉₀ –Tempo necessário para atingir 90% do torque máximo

T_g- Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão cristalina

V – volume

V₀ – volume molar do solvente

V₁ – volume do solvente

V₂ – volume do polímero

V_r – fração volumétrica do polímero na amostra inchada

V_s- volume do solvente

ε - deformação em elongação uniaxial

δ - tan delta

φ - funcionalidade do retículo

η - viscosidade intrínseca

μ / V – densidade de reticulação

v - número de cadeias do retículo

v/V – número de cadeias do reticulado por unidade de volume

ρ - densidade da borracha vulcanizada

INSTITUTO DE QUÍMICA/FRGS
BIBLIOTECA

σ - tensão

χ - parâmetro de interação polímero-solvente na temperatura considerada

$[f^*]$ – tensão reduzida

ÍNDICE GERAL

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	VI
ÍNDICE GERAL	XI
ÍNDICE DE FIGURAS	XIV
ÍNDICE DE TABELAS	XIX
SUMÁRIO	XXI
SUMMARY	XXII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Epoxidação de dienos	4
2.2 Mecanismo da reação de epoxidação	7
2.3 Fatores que influenciam a reação de epoxidação	9
2.3.1 Reatividade	9
2.3.2 Temperatura	10
2.3.3 Concentração dos reagentes	10
2.3.4 Tempo reacional	10
2.3.5 Solvente	10
2.3.6 Agente de epoxidação	11
2.4 Cinética da reação de epoxidação	12
2.5 Caracterização das borrachas quanto ao seu grau de epoxidação	13
2.5.1 Método de titulação direta	14
2.5.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	14
2.5.3 Espectroscopia de Infravermelho (IV)	15
2.5.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	15
2.5.4.1 Temperatura de transição vítrea (T _g)	17

2.5.4.2 Fatores que influenciam a temperatura de transição vítrea	18
2.5.5 Viscosidade em solução diluída	21
2.6 Vulcanização	23
2.6.1 Definição	23
2.6.2 Vulcanização com enxofre na presença de aceleradores	26
2.6.3 Controle dos parâmetros no processo de vulcanização	29
2.7 Características de um reticulado	31
2.7.1 Cálculo da densidade de reticulação – teorias	34
2.7.1.1 Teorias clássicas: Afim e Phantom	34
2.7.1.2 Teoria de Mooney – Rivlin: tratamento matemático	36
2.7.2 Determinação da densidade de reticulação, M_c , por medidas de inchamento	38
2.8 Propriedades dinâmico-mecânicas	39
2.8.1 Aspectos gerais	40
2.8.2 Regiões do comportamento viscoelástico	44
3.EXPERIMENTAL	47
3.1 Equipamentos	47
3.2 Reagentes e solventes	48
3.3 Borrachas de estudo	48
3.4 Epoxidação	49
3.4.1 Metodologia de epoxidação	49
3.4.1.1 Condições reacionais	49
3.4.1.2 Procedimento	50
3.4.2 Caracterização	51
3.4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	51
3.4.2.2 Infravermelho (IV)	52
3.4.2.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	53
3.4.2.4 Viscosidade em solução diluída	53
3.4.2.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	54
3.5 Mistura das borrachas para vulcanização	54
3.6 Medidas de tensão-deformação	59
3.7 Teste de inchamento	62

3.8 Medidas dinâmico-mecânicas (DMTA)	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1 Caracterização das borrachas de polibutadieno epoxidadas	65
4.1.1 Determinação do grau de epoxidação por RMN	66
4.1.2 Controle de reações secundárias por infravermelho (FTIR)	71
4.1.3 Controle da degradação por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	72
4.1.4 Comportamento das borrachas epoxidadas em solução diluída - medidas de viscosidade	76
4.1.5 Comportamento Térmico	79
4.1.5.1 Temperatura de transição vítrea	79
4.2 Fatores que influenciam o rendimento da epoxidação	81
4.2.1 Microestrutura da borracha e concentração da solução de água oxigenada	81
4.2.2 Proporção molar entre os reagentes	84
4.2.3 Estudo da velocidade reacional	88
4.2.3.1 Temperatura e constante cinética	90
4.3 Misturas de polibutadieno puro e BR epoxidado	91
4.3.1 Comportamento das misturas BRn/ BReoxidado frente a vulcanização	92
4.4 Caracterização das misturas vulcanizadas	94
4.4.1 Comportamento frente a medidas de tensão-deformação	95
4.4.2 Comportamento dos vulcanizados frente ao Inchamento	105
4.4.3 Avaliação dos reticulados por medidas dinâmico-mecânicas	107
4.4.3.1 Comportamento dinâmico-mecânico da borracha epoxidada pura.	114
5. CONCLUSÕES	115
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
7. ANEXOS	125

ÍNDICE DE FIGURAS

Revisão Bibliográfica

- Fig. 2.1: Representação das estruturas do Óxido de Etileno(I), óxido de Trimetileno (II) e Tetrahydrofurano (III). 4
- Fig. 2.2: Representação esquemática da reação de epoxidação de dienos via ácido perfórmico gerado *in situ*. 4
- Fig. 2.3: Representação esquemática da reação de epoxidação para polibutadieno com os três isômeros, *cis-trans* 1,4 e unidades 1,2. 5
- Fig. 2.4: Representação esquemática de produtos secundários gerados pela abertura do anel epóxido. 6
- Fig. 2.5: Esquema da reação secundária com produção de anéis furano. 6
- Fig. 2.6: Esquema do processo de reticulação de uma borracha epoxidada. 7
- Fig. 2.7: Representação esquemática do mecanismo dito “butterfly” para a reação de epoxidação de alcenos proposta por Bartlett. 8
- Fig. 2.8: Esquema do mecanismo proposto por H. Kwart e D. M. Hoffman. 9
- Fig. 2.9: Representação do princípio de funcionamento de um aparelho de DSC. 16
- Fig. 2.10: Curva genérica para obtenção da Tg. 17
- Fig. 2.11: Esquema do processo de vulcanização de longas cadeias elastoméricas flexíveis (a) e formação da estrutura tridimensional, gel (b). 23
- Fig. 2.12: Estrutura química de cinco classes de aceleradores importantes comercialmente: 24
1) Guanidinas, 2) Ditiocarbamatos, 3) Tiurans, 4) Mercaptobenzotiazóis, 5)

Benzotiazilsulfenamidas.

- Fig. 2.13: Estrutura de um vulcanizado com enxofre ($x, y, a, b = 1$ a 9 ; X = fragmento do acelerador). 25
- Fig. 2.14: Representação da reação de vulcanização com aceleradores. 28
- Fig. 2.15: Reômetro de disco oscilatório utilizado para obtenção da curva de vulcanização. 29
- Fig. 2.16: Representação de uma curva reométrica típica, com a variação do torque em função do tempo a uma dada temperatura. 30
- Fig. 2.17: Representação esquemática de um reticulado com pontos de reticulação, reticulados tipo “cluster”, massa molecular média da cadeia (M_c), entrelaçamentos permanentes e finais de cadeia. 32
- Fig. 2.18: Variação das propriedades físicas de elastômeros vulcanizados em função do grau de reticulação. 33
- Fig. 2.19: Gráfico da tensão reduzida em função do inverso da deformação mostrando o comportamento afim e Phantom segundo a teoria de Mooney – Rivlin. 37
- Fig. 2.20: Representação do modelo de Maxwell. 43
- Fig. 2.21: Representação do modelo de Voigt. 44
- Fig. 2.22: Variação do módulo de armazenamento em função da temperatura ou tempo. 45
- Regiões do comportamento viscoelástico: a) região vítrea, b) zona de transição, c) região elástica, d) escoamento.

Experimental

- Fig. 3.1: Espectro de RMN de ^1H da amostra de BR47% vinílico 33%epoxidada (BR4733). 51
- Fig. 3.2: Viscosímetro do tipo Ubbelohd utilizado para realização das medidas de 53

viscosidade.

Fig. 3.3: Torque *versus* Tempo para a mistura constituída de 70 phr de BR47 normal com 30 phr de BR47 epoxidada 28% (BR4728) , [S]= 1,66 phr , [CBS]= 2,5 phr, [ZnO]= 2,5phr e [ácido esteárico] = 1,0phr. 57

Fig. 3.4: Curva reométrica da amostra de BR47284, t_{90} = 20.88 minutos. 58

Fig. 3.5: (a) Corpo de prova fixado nas garras para teste de tensão-deformação, (b) Modelo da faca de corte utilizada para a obtenção dos corpos de prova. 59

Fig. 3.6: Curva típica de ensaio de tensão-deformação. 60

Fig. 3.7: Gráfico Mooney-Rivlin, tensão-reduzida *versus* $1/\alpha$. 61

Fig. 3.8: Curva do log do módulo de perda G'' (a), e log módulo de armazenamento G' (b), *versus* temperatura para os vulcanizados das amostras originais e respectivas misturas 70/30 BR47n/ BR4728 obtido a partir da análise dinâmico-mecânica. 63

Fig. 3.9: Curva tan delta (δ) *versus* temperatura para os vulcanizados 70/30 BR47n/BR4728 obtido a partir da análise dinâmico-mecânica. 64

Resultados e Discussões

Fig. 4.1: Espectro de RMN de ^1H da amostra de Polibutadieno 47%vinílico (a) não epoxidada (BR47), (b) 33% epoxidado (BR4733) e (c) 50%epoxidado (BR4750). 68

Fig. 4.2: Espectro de RMN de ^{13}C da amostra de BR47% vinil 52% epoxidada (a), BR70% vinil 15% epoxidada (b) e BR80% vinil 32% epoxidada (c). 70

Fig. 4.3: Análise de FTIR da amostra de polibutadieno BR47% vinil 12%, 24%, 40% e 50% epoxidada. 72

Fig. 4.4: Cromatogramas das amostras de BR47 original e epoxidada (a), BR70 original e epoxidada (b) e BR80 original e epoxidada (c). 75

Fig. 4.5: Viscosidade reduzida <i>versus</i> concentração para as borrachas BR47, BR4728, BR4754, BR70, BR7031 e BR7045 a 23,5°C e em tolueno.	76
Fig. 4.6: Termograma da amostra de BR4722 (BR47 epoxidada 22%).	79
Fig. 4.7: Variação da temperatura de transição vítrea <i>versus</i> grau de epoxidação para as borrachas BR47, BR70, BR80 e BRcis.	80
Fig. 4.8: Grau de epoxidação <i>versus</i> tempo para borrachas BR47, BR70, BR80 e BR cis para (a) [H ₂ O ₂] = 30% (m/V) e (b) [H ₂ O ₂] = 15% (m/V), na temperatura reacional de 50°C.	83
Fig. 4.9: Grau de Epoxidação <i>versus</i> tempo para as borrachas BR47, BR70, BR80 e BR cis variando-se as proporções entre H ₂ O ₂ /C=C /HCOOH, séries A, B e C. Temperatura reacional: 50°C.	86
Fig. 4.10: Grau de epoxidação da BR47 <i>versus</i> tempo reacional a diferentes temperaturas (26°C, 38°C e 50°C).	87
Fig. 4.11: ln[H ₂ O ₂] em função do tempo para as amostras BR47, BR70, BR80 e BRcis a 50°C. Relação molar H ₂ O ₂ /C=C/HCOOH = 3/2/1.	89
Fig. 4.12: ln[H ₂ O ₂] em função do tempo para a amostra BR47 a diferentes temperaturas (26°C, 38°C e 50°C). Relação molar H ₂ O ₂ /C=C/HCOOH: 3/2/2, e concentrações molares: 1,61/1,08/1,08.	90
Fig. 4.13: Torque <i>versus</i> tempo para as misturas BR47 e BR4728 (28%epoxidada) na proporção 70/30, respectivamente, a temperatura de 150°C.	92
Fig. 4.14: Curvas de tensão- alfa ($\alpha=L/L_0$) para os vulcanizados da borracha BR não epoxidada e misturas 70/30 não epoxidada/epoxidada em quatro formulações distintas (1,2,3,4); (a) BR4728 e (b) BR7031.	97
Fig. 4.15: Curvas obtidas para valores de Tensão reduzida (Tenred) <i>versus</i> 1/ α para as misturas realizadas com amostras de BR47n, BR4728 (a) e BR70n, BR7031 (b) nas quatro	98

formulações distintas (1,2,3,4).

Fig. 4.16: Densidade de reticulação química $(v/V)_q$ e total $(v/V)_t$ versus $[S]$, em mol/cm^3 (a e b) e $(v/V)_t$ versus $[S]$ em phr (c). 103

Fig. 4.17: $M_{c,q}$ e $M_{c,t}$ versus $[S]$ em mol/cm^3 (a e b) e $M_{c,t}$ em phr (c). 105

Fig. 4.18: Sobreposição dos resultados de inchamentos realizados a 35°C em Tolueno e THF para as diferentes misturas obtidas. 107

Fig. 4.19: Curvas de tan delta (δ) versus temperatura para os reticulados de BR47 e BR70, (a) e (b), respectivamente. 110

Fig. 4.20: Curvas do módulo de perda, G'' , versus temperatura para os reticulados de BR47 e BR70, (a) e (b), respectivamente. 112

Fig. 4.21: Curvas do módulo de armazenamento, G' , versus temperatura para os reticulados de BR47 e BR70, (a) e (b), respectivamente. 113

Fig. 4.22: Curvas do módulo de armazenamento, G' , módulo de perda, G'' e $\tan \delta$ versus temperatura para a amostra BR4728 não reticulada. 114

INDICE DE TABELAS

Revisão Bibliográfica

Tabela 2.1: Faixa de composição, em phr, de enxofre e acelerador usados para cada sistema de vulcanização.	24
--	----

Experimental

Tabela 3.1: Borrachas utilizadas neste trabalho.	49
--	----

Tabela 3.2: Proporção molar e concentração molar dos reagentes nos respectivos ensaios realizados.	50
--	----

Tabela 3.3: Formulações empregadas nas misturas das borrachas BR47n, BR70n e BR4728, BR7031; onde n= não epoxidada.	55
---	----

Tabela 3.4: Código usado para as formulações efetuadas.	56
---	----

Tabela 3.5: Parâmetros de mistura em reômetro Haake para o sistema BR não epoxidada/BR epoxidado.	57
---	----

Resultados e Discussão

Tabela 4.1: Comparação dos resultados obtidos para o grau de epoxidação calculados por RMN de ^1H , RMN de ^{13}C e por CHN.	71
--	----

Tabela 4.2: Determinação por GPC das massas moleculares das amostras em estudo.	73
---	----

Tabela 4.3: Valores para $[\eta]$ e k' obtidos a partir do gráfico da viscosidade reduzida <i>versus</i> concentração (g/L) a 23,5 °C e em tolueno.	77
---	----

Tabela 4.4: Elevação da Tg em função do grau de epoxidação para as borrachas BRcis, BR47, BR70 e BR80.	81
--	----

Tabela 4.5: Ensaios em duplicata realizados para a BR70 com o intuito de comprovar a	88
--	----

influência e importância do controle dos parâmetros reacionais e a confiabilidade da determinação por RMN de ^1H .

Tabela 4.6: Valores das constantes de velocidade k de 2ª ordem obtidos a partir do gráfico da figura 4.11. 89

Tabela 4.7: Valor da constante de velocidade k obtida variando-se a temperatura reacional da BR47 com proporção molar dos reagentes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}=\text{C}/\text{HCOOH}:3/2/2$. 91

Tabela 4.8: Tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), em minutos, determinadas a 150°C , em um reômetro de disco oscilatório. 93

Tabela 4.9: Variação do torque, Δ (MH-ML), para as amostras BR47n, BR4728, BR70n e BR7031 vulcanizadas a 150°C . 94

Tabela 4.10: Valores médios de $2C_1$, v/V total e químico e M_c total e químico para as borrachas vulcanizadas BR47n, BR4728, BR70n, BR7031, nas quatro formulações distintas. 101

Tabela 4.11: Valores médios de V_r , Q e M_{c_t} das amostras vulcanizadas inchadas em tolueno e em THF a 35°C . 106

Tabela 4.12: Valores numéricos para a T_g encontrados a partir da análise dinâmico-mecânica para as diferentes amostras analisadas. 111

SUMÁRIO

Borrachas de polibutadieno possuem uma ampla faixa de aplicações, sendo na área de pneus seu maior destaque. Propriedades como aderência à superfície úmida, resistência a gases e ao envelhecimento ainda demonstram-se pobres em polibutadienos. Uma alternativa para melhorar estas propriedades consiste na modificação da estrutura química da cadeia principal.

Neste trabalho estudou-se a obtenção de borrachas de polibutadieno epoxidado, com diferentes unidades 1,2, bem como as variáveis que afetam a reação de epoxidação.

Devido ao baixo custo e à facilidade de obtenção dos reagentes, a reação de epoxidação foi realizada em solução com ácido per fórmico gerado *in situ* na presença de surfactante, na temperatura de 50°C. Ocorre uma diminuição do grau de epoxidação alcançado com o aumento do teor de unidades 1,2. O grau de epoxidação foi determinado por espectroscopia de RMN de ¹H e prováveis produtos provenientes de reações secundárias foram monitorados por análise de infra-vermelho (FTIR). A degradação, bem como o comportamento das borrachas epoxidadas em solução diluída foram acompanhadas por cromatografia de permeação em gel (GPC) e análise viscosimétrica, respectivamente. Análises de DSC (calorimetria diferencial de varredura) demonstraram uma relação linear entre o grau de epoxidação e a temperatura de transição vítrea (T_g) da respectiva borracha.

Para avaliar-se o comportamento das borrachas epoxidadas em misturas na composição 70/30, em massa de borracha não epoxidada/borracha epoxidada, amostras foram obtidas em um misturador do tipo Haake e, posteriormente, vulcanizadas com enxofre tendo como acelerador N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS). As amostras foram vulcanizadas sob temperatura de 150°C e pressão de 200lbf.in.

Propriedades como tensão, alongação de ruptura e densidade de reticulação foram avaliadas a partir de medidas de tensão-deformação e tratamento matemático segundo Mooney-Rivlin. Para complementar os resultados obtidos para a densidade de reticulação efetuaram-se medidas de inchamento em tolueno e THF, as quais fornecem, também, dados referentes a esta propriedade. As misturas contendo borracha epoxidada em sua composição apresentaram uma maior alongação na ruptura se comparadas as correspondentes misturas contendo somente borracha não epoxidada.

Medidas dinâmico-mecânicas demonstraram nitidamente duas transições, o que indica separação de fase nas misturas 70/30 realizadas.

SUMMARY

Polibutadiene rubbers have a wide range of application, in the area of tires its largest prominence.

Properties as adherence to wet surfaces, gas resistance and the aging are still demonstrated poor in polibutadiene. An alternative to improve these properties consists in the modification of the chemical structure of the main chain.

In this work it was studied the epoxidized polibutadiene, with different 1,2 unit, as well as variables that affect the epoxidation reaction.

Do to the low cost of the reactants and the easiness of the synthesis, the epoxidation reaction was carried in solution using generated performic acid, *in situ*, with surfactant, at 50°C. The epoxidation degree decreases with the increase of the 1,2 units.

The epoxidation degree was determined by NMR-¹H spectroscopy and the products deriving from side reactions were monitoring by infra-red analysis (FTIR). The degradation, as well as behavior of the epoxidation rubber in diluted solution was analyzed by gel permeation chromatography (GPC) and viscosimetry analysis.

Differential scanning calorimetry analysis (DSC) showed a linear relation between epoxidation degree and glass transition temperature (T_g) of the rubber.

In order to evaluate the epoxidized rubber behavior in mixtures 70/30, in weight, rubber not epoxidized rubber/ epoxidized rubber samples were obtained in a Haake mixture chamber and then vulcanized with sulfur using N-cyclohexilbenzothiazole-2-sulfenamide (CBS) as accelerator. The samples were vulcanized at 150°C and 200lb_f.in.

Properties as stress, strain at break and crosslinking density were evaluated by stress-strain measurements. To complement the results obtained for the crosslinking density, swelling experiments in THF and toluene were performed which gives important data to this property. The mixtures with epoxidized rubber showed a higher strain at break when they are compared with mixtures contained only normal rubber.

Measurements of dynamic mechanical properties demonstrated clearly two transitions, what it indicates a phase separation in 70/30 mixtures.

1. INTRODUÇÃO

Até o presente momento o desenvolvimento no estudo de borrachas epoxidadas tem se concentrado, principalmente, na borracha natural⁽¹⁻⁵⁾ enquanto que para borrachas de polibutadieno com diferentes teores vinílicos poucos estudos nesta área estão sendo relatados⁽⁵⁻⁷⁾.

Visto que borrachas de polibutadieno possuem um grande emprego na área pneumática e a exigência do mercado no surgimento de novas tecnologias, salientando como exemplo o controle ambiental com relação a diminuição da poluição, vem forçando o desenvolvimento de borrachas especiais e cargas capazes de apresentar menor resistência ao rolamento sem perda de aderência, principalmente, em pistas úmidas.

Uma menor resistência ao rolamento implica em menor consumo de energia e menor liberação de dióxido de carbono. Um caminho na busca de borrachas com menor resistência ao rolamento tem sido o desenvolvimento de polibutadienos com diferentes teores de unidades vinílicas na sua composição e o uso de sílica como carga.

O fato da sílica apresentar maior polaridade do que o negro de fumo, carga tradicionalmente usada, leva a problemas de incorporação da mesma no meio apolar, ou seja, na borracha. Uma modificação adequada das borrachas aliada a sua diferente microestrutura pode ser uma opção para a solução dos problemas acima citados.

Além disso, nos estudos realizados com borracha natural (NR) epoxidada propriedades como melhor permeabilidade a gases, melhor aderência a superfícies e melhor resistência a óleos foram observadas⁽⁸⁻¹⁰⁾, propriedades estas altamente desejáveis e de grande importância para a indústria de borrachas.

Outro fator importante a considerar é o ponto de vista econômico, o qual a depender dos reagentes utilizados e do sistema reacional aplicado tem demonstrado ser admissível e eficaz. Estudos desenvolvidos por Gnecco e colaboradores com a NR, entre outros⁽¹¹⁾, utilizando ácido perfórmico gerado *in situ* têm demonstrado favorecimento tanto em relação ao ponto econômico, quanto a eficiência reacional alcançada.

Desta forma, um estudo envolvendo a epoxidação de borrachas de polibutadieno com graus vinílicos diferenciados, bem como a determinação das propriedades conferidas

ao material obtido torna-se de grande interesse tanto do ponto de vista acadêmico quanto tecnológico.

A reação de epoxidação é um método simples e eficaz para a introdução de um novo grupo reativo na cadeia polimérica, o qual confere novas e úteis propriedades ao material com uma ampla variedade de aplicações. Diversas pesquisas com relação a misturas poliméricas abrangendo em suas formulações borracha epoxidada têm sido realizadas^(12,13). Desta forma uma ampla variedade de novos materiais com propriedades diferenciadas tem surgido, cada qual com sua aplicabilidade e característica própria. Em relação a misturas contendo em sua composição borracha de polibutadieno e sua respectiva borracha epoxidada não tem sido relatadas.

Deste modo, o presente trabalho teve como objetivos:

- Estudar o comportamento de borrachas comerciais de polibutadieno, com diferentes teores vinílicos, frente à epoxidação.
- Avaliar o comportamento de misturas elastoméricas vulcanizadas constituídas de uma mistura de polibutadieno não epoxidado (BRn), com polibutadieno epoxidado (BR(e)), na proporção 70/30 respectivamente.

Para alcançar os objetivos acima propostos, o estudo e a determinação das melhores condições reacionais para se atingir um determinado grau de epoxidação com um mínimo de reações secundárias e sem gelificação do sistema (borracha); bem como a influência gerada pelas diferentes microestruturas presentes na cadeia polimérica, sobre o grau de epoxidação, para condições reacionais pré-determinadas; a caracterização das borrachas epoxidadas com ênfase na determinação do teor de epoxidação e, por fim, a mistura e vulcanização de diferentes formulações para posterior avaliação e comparação de resultados com misturas sem borracha epoxidada precisaram ser efetuados.

Estudos quanto a diferentes agentes de epoxidação, capazes de fornecerem o oxigênio para a formação do grupo epóxido, têm sido relatados na literatura^(1,3,5,14,15). Com base nestes estudos optou-se pela utilização do ácido perfórmico gerado *in situ*, o qual tem demonstrado eficácia na realização da reação de epoxidação, não observando-se reações secundárias até graus de epoxidação de no mínimo 50%. Paralelamente a isto tem-se a acessibilidade dos reagentes e o baixo custo dos mesmos.

O teor de grupos epóxido, incorporados na cadeia polimérica foi quantitativamente calculado a partir da análise de RMN de ^1H e de ^{13}C ^(6,10,11,16) onde verifica-se uma diminuição dos picos referentes aos hidrogênios e/ou carbonos das duplas ligações e o aparecimento de um ou dois novos sinais (a depender da microestrutura do polímero analisado) referentes aos hidrogênios e/ou carbonos do anel epóxido.

Produtos provenientes de reações secundárias têm sido investigados, utilizando-se por sua sensibilidade, a análise de FTIR (Fourier Transform InfraRed), onde a presença de bandas na região de 3600 cm^{-1} , características do grupo $-\text{OH}$ podem ser constatados sempre que ocorre abertura do anel epóxido^(2,3,6).

2.1 EPOXIDAÇÃO DE DIENOS

Entende-se por epoxidação a formação de um éter cíclico de três membros a partir da reação de perácidos com olefinas⁽¹⁷⁾. O éter cíclico de três membros formado é designado como 1,2-epóxido. Os 1,2-epóxidos são considerados derivados do óxido de etileno (I), figura 2.1. Este termo não é utilizado para os derivados de óxido de trimetileno (II) ou tetrahydrofurano (III), os quais são algumas vezes denominados de 1,3- e 1,4-epóxidos, respectivamente. O óxido de etileno é também chamado de epóxietano ou oxirano, mas o termo epóxido é o mais comumente usado para designar o anel de oxirano^(18,19).



Fig. 2.1: Representação das estruturas do Óxido de Etileno (I), óxido de Trimetileno (II) e Tetrahydrofurano (III).

A reação de epoxidação das ligações duplas alifáticas insaturadas presentes em polidienos, via ácido perfórmico gerado *in situ*, pode ser representada pela reação da figura 2.2 abaixo:

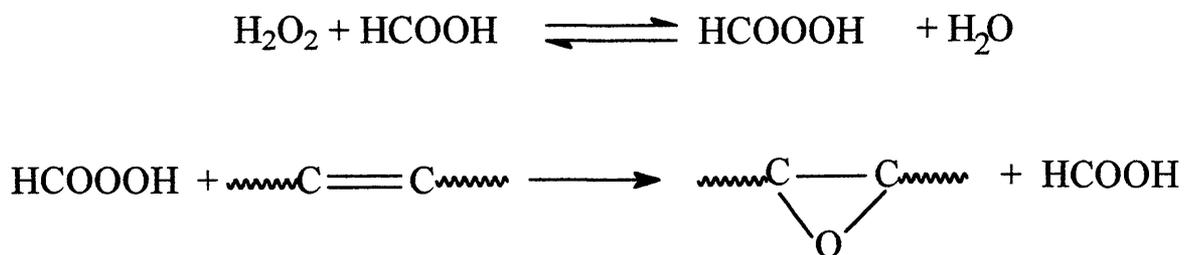


Fig. 2.2: Representação esquemática da reação de epoxidação de dienos via ácido perfórmico gerado *in situ*.

magnética nuclear)^(2-4,6,9,23). A figura 2.4 apresenta esquematicamente os produtos diols, formiatos e hidrohalogenados que podem ser formados a partir da abertura do anel⁽⁸⁾.

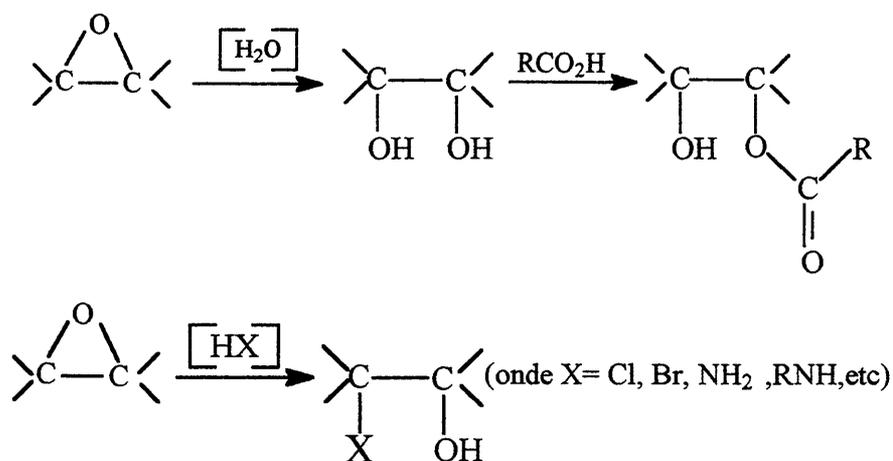


Fig. 2.4: Representação esquemática de produtos secundários gerados pela abertura do anel epóxido⁽⁹⁾.

Com o avanço do grau de epoxidação, uma seqüência de grupos epóxidos pode ser gerada e a reação de furanização é favorecida, como apresentado na figura 2.5^(16,24).

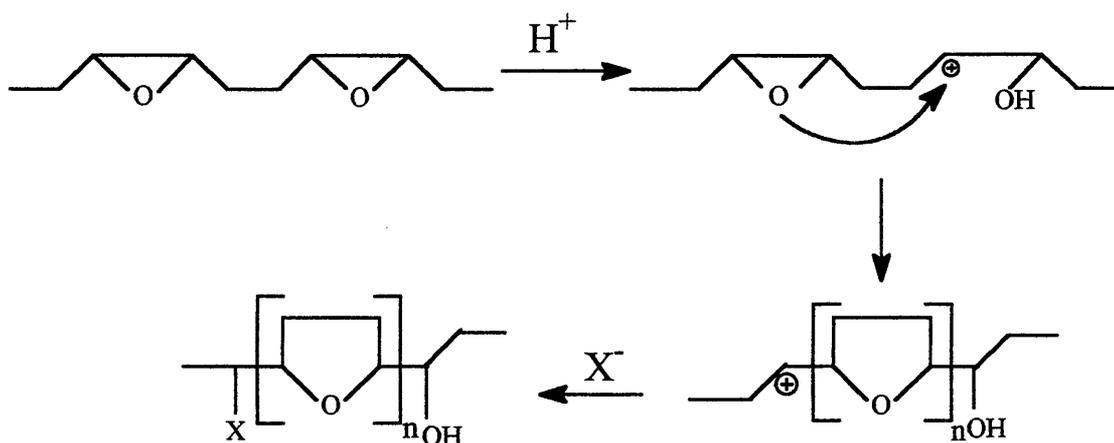


Fig. 2.5: Esquema da reação secundária com produção de anéis furano⁽²⁴⁾.

Outra importante reação secundária possível de ocorrer é a reação de reticulação, resultado da interligação de diferentes cadeias poliméricas entre si. A reticulação pode ocorrer via radicais formados pela decomposição da água oxigenada, presentes no meio

reacional, ou por grupos hidroxila e carboxila presentes que reagem com outro grupo epóxido podendo resultar em ligações cruzadas. A formação de ligação cruzada conduz a uma estrutura ramificada e pode levar até à formação de gel, conforme mostrado no esquema da figura 2.6^(20,24,25) :

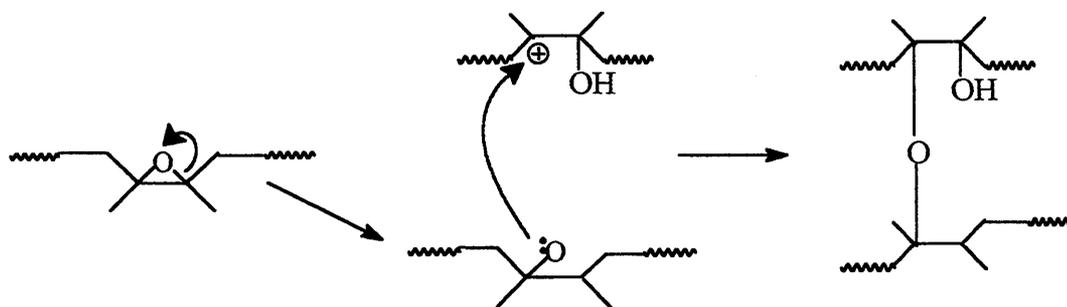


Fig. 2.6: Esquema do processo de reticulação de uma borracha epoxidada⁽²⁴⁾.

2.2 MECANISMO DA REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO

Diferentes propostas sobre o mecanismo da reação de epoxidação têm sido relatadas⁽²⁶⁻³¹⁾, porém dúvidas ainda existem e este não está totalmente esclarecido.

Bartlett^(30,31) e sua equipe sugeriram um mecanismo no qual a transferência do átomo de oxigênio do perácido para o alceno é facilitada por substituintes eletro-doadores presentes na ligação dupla C=C e grupos eletro-retiradores presentes no perácido. A formação do anel epóxi envolve um processo cíclico polar onde o próton (hidrogênio ácido do perácido) é transferido intramolecularmente para o oxigênio carbonílico com ataque simultâneo da ligação π do alceno. Trata-se de um processo concertado e, devido a sua estrutura de transição planar é freqüentemente referido como mecanismo “butterfly”^(27,30,31).

Com base em estudos teóricos, foi sugerido que a ligação π nucleofílica do alceno ataca a ligação- σ O-O em um mecanismo SN_2 com perda de um ácido carboxílico^(1,15,27,30,31). O esquema da figura 2.7 ilustra este mecanismo.

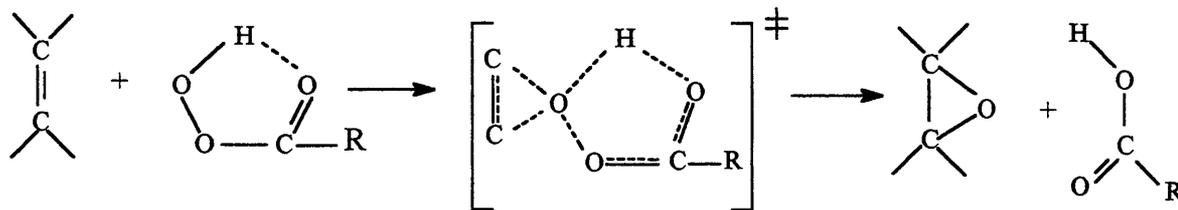


Fig. 2.7: Representação esquemática do mecanismo dito “butterfly” para a reação de epoxidação de alcenos proposta por Bartlett⁽¹⁵⁾.

O mecanismo de Bartlett é razoável em vista de observações experimentais^(30,31) que demonstram que a reação é de segunda ordem, pois, se a ionização fosse a etapa determinante da velocidade, seria de primeira ordem em relação ao perácido. A adição de oxigênio é dita estereoespecífica e no caso da reação com MCPBA a reação é insensível ao ambiente estéreo ao redor do alceno, pois medidas do efeito sobre a velocidade da reação quando da mudança da estrutura do substrato, mostram que não há presença de carbocátion no estado de transição^(13,15,26).

Quanto ao estado de transição planar investigações sobre a possibilidade de se tratar de um estado dito spiro têm sido realizadas⁽²⁷⁻²⁹⁾.

Lynch e Pausacker⁽³³⁾ a partir dos resultados de seus estudos sobre mecanismo molecular e efeito do solvente assumem igualmente a proposta acima. Porém, alguns fatos não são analisados, como, a possibilidade de moléculas de perácido solvatadas estarem presentes no meio reacional, bem como observações experimentais, como a seletividade de epoxidação em função da natureza do perácido, influência do solvente, decomposição induzida do perácido e a formação de produtos provenientes de rearranjos competindo com a reação de epoxidação^(6,10,27).

H. Kwart e D. M. Hoffman, entre outros, com o propósito de abranger os fatores acima citados propuseram um mecanismo 1,3 dipolar de um óxido de hidroxicarbonila (derivado de uma ligação intramolecular no perácido) à olefina^(3,4). O esquema, figura 2.8, ilustra este mecanismo proposto.

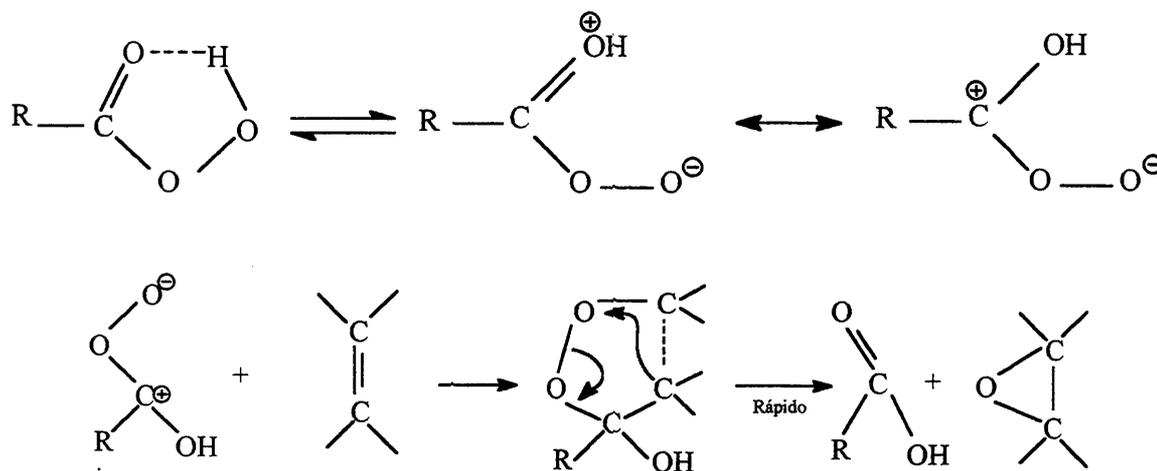


Fig. 2.8: Esquema do mecanismo proposto por H. Kwart e D. M. Hoffman⁽³⁴⁾.

No decorrer de uma reação de epoxidação fatores como a reatividade da estrutura do composto, temperatura, concentração dos reagentes, tempo de reação, solvente e agente de epoxidação devem ser controlados para que um determinado grau de epoxidação seja atingido, sem que um percentual significativo de reações secundárias ocorra.

Estudos realizados demonstraram serem estes os principais fatores determinantes e que um controle quanto aos mesmos permite uma posterior reprodutibilidade dos resultados (5,6,21,35,36)

2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM A REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO

No decorrer de uma reação de epoxidação certos fatores devem ser avaliados para a obtenção do grau de epoxidação desejado, tais como:

2.3.1 Reatividade^(4,6,20,35,37)

Esta depende da microestrutura do composto em estudo. Em borrachas de polibutadieno, a depender do método de síntese do polímero, unidades *cis-trans* 1,4 e unidades 1,2 podem estar presentes em sua estrutura, os quais apresentam diferente reatividade (figura 2.3).

Diversos pesquisadores^(6,35,37), embora tenham trabalhado com diferentes solventes, perácidos, polímeros e técnicas, observaram que frente à reação de epoxidação as estruturas butadiênicas *cis-trans* 1,4 são mais reativas que as unidades 1,2.

Com relação a reatividade entre as estruturas *cis-trans* 1,4 ainda existem controvérsias entre os resultados obtidos por pesquisadores^(6,35), não podendo-se afirmar com exatidão qual destas é a mais reativa frente a reação de epoxidação.

2.3.2 Temperatura⁽⁵⁾

O aumento na temperatura reacional ocasiona um aumento no teor de grupos epóxido inseridos na macromolécula, mas por outro lado, favorece o surgimento de reações secundárias e a indução da degradação do peróxido de hidrogênio.

2.3.3 Concentração dos reagentes^(5,10,23)

Um aumento na concentração do ácido fórmico favorece a formação de ligações éter entre cadeias, ou seja, a reticulação, devido ao favorecimento da reação de abertura do anel epóxido. Observa-se ainda, que, com o aumento da concentração do ácido fórmico, ocorre uma desestabilização do colóide devido ao aumento da interação entre a borracha epoxidada hidrofílica e o surfactante não-iônico e, também, devido ao aumento da dimensão molecular da borracha modificada em relação a não-modificada.

Excesso de H_2O_2 em relação as duplas ligações proporciona altos percentuais de epoxidação nos primeiros estágios reacionais, além disso, uma alta razão $H_2O_2/HCOOH$ proporciona igual efeito⁽¹¹⁾.

2.3.4 Tempo reacional^(2-9,11,22)

A concentração de anéis epóxido inseridos na macromolécula aumenta com o tempo reacional, contudo, evidencia-se que após um determinado tempo t esta tende a atingir um valor constante. Este fato pode estar relacionado ao decréscimo da velocidade de reação devido ao efeito indutivo dos grupos epóxido sobre as ligações duplas adjacentes e ao decréscimo na concentração das ligações duplas e peróxido de hidrogênio. Deste modo, reações paralelas, ditas, reações secundárias podem ocorrer formando furanos, hidróxidos e glicóis, entre outros.

2.3.5 Solvente^(1,6,26,27,35,38,39)

Com a introdução dos grupos epóxidos pode ocorrer um aumento da viscosidade no sistema reacional, o qual é atribuído a uma repulsão eletrostática. Ambos os fatores tendem a expandir o enovelamento individual da macromolécula. No entanto, ao atingir-se um

certo limite na concentração do grupo epóxi, uma diminuição na viscosidade da solução é observada e isto, segundo estudos realizados por Danuta⁽⁶⁾, deve-se a modificação na qualidade termodinâmicas do solvente.

Considerando diferentes solventes, efeitos de solvatação do meio tem sido relatado como os responsáveis pela formação de um complexo doador-aceptor de elétrons de transferência de carga. Outra importante observação é a competição existente entre a formação do complexo olefina-perácido com a solvatação dos reagentes.

Diluições com solventes com caráter básico ou adição de bases conduzem à decomposição do perácido afetando, deste modo, a cinética de epoxidação. Este processo é explicado pela formação de um complexo acceptor-doador de elétrons entre o perácido e a base. O ataque da olefina ao complexo perácido-base pode ser influenciado por fatores estéreos e eletrônicos. Na presença de bases um variedade de espécies podem estar envolvidas⁽²⁶⁾.

Perácidos formam ligações de hidrogênio intramolecular somente em solventes inertes (p.e.: benzeno, CCl₄) e em soluções diluídas. Tem-se, portanto, uma energia de ativação maior para solventes básicos do que em inertes devido à ligação de hidrogênio mais intensa. Em soluções concentradas, perácidos tendem a formar dímeros e em soluções fracamente básicas (éter, álcool, amidas, cetonas) formam ligações de hidrogênio intermolecular.

Com o aumento da basicidade do meio ocorre um aumento na energia de ativação e, conseqüentemente, um decréscimo na velocidade da mesma. Além disto, um aumento na velocidade de decomposição do perácido pode ser produzido, obtendo-se, assim, menores teores de epoxidação.

2.3.6 Agente de epoxidação

São os responsáveis pela inserção do oxigênio na ligação dupla formando o anel epóxido. Existem diferentes agentes de epoxidação podendo ser classificados como:

a) Peróxidos e Hidroperóxidos^(40,41)

Entre os peróxidos utilizados destacam-se os peróxidos inorgânicos, porém sua solubilidade é limitada, mas são poderosos iniciadores em meio aquoso ou em sistemas heterogêneos. Em muitos casos, como, por exemplo, o peróxido de hidrogênio, devido a sua baixa eletrofilicidade, este necessita ser ativado para reagir com uma olefina. Esta

ativação é comumente realizada pela ação de um catalisador. O peróxido de benzoíla tem sido largamente utilizado.

b) Perácidos⁽⁴¹⁾

Perácidos com baixa eletrofilicidade como ácido permaleico, monopertálico e peracético possuem um baixo nível de decomposição estreitando, desta forma, a faixa de concentração na qual esta ocorre⁽²⁶⁾.

Podemos classificar os perácidos conforme sua utilização:

b.1) uso direto: dentre estes destaca-se o ácido metacloroperbenzóico (MCPBA), o qual tem demonstrado maior eficiência em relação aos outros. A reação ocorre entre o perácido e as ligações duplas do polímero diênico. Aguiar, Gipstein e colaboradores^(35,42) em seus estudos de epoxidação com MCPBA relataram tempos reacionais curtos e temperaturas de reação baixas.

A epoxidação de NR utilizando como perácidos os ácidos perbenzóico, pertálico e peracético foi descrita na presença de um agente catalítico⁽⁴³⁾ ou em condições redox^(21,44,45)

b.2) gerados *in situ* : consiste na adição do peróxido de hidrogênio e do ácido carboxílico correspondente no meio reacional com o substrato a ser epoxidado. Os perácidos mais comumente utilizados em reações de epoxidação de alcenos, registrados na literatura são os ácidos perfórmico e peracético^(11,16,21,24,25,46-48).

2.4 CINÉTICA DA REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO

Leong-Huat e Swee-Cheng NG⁽⁴⁹⁾ em seus estudos sobre o comportamento cinético da reação de epoxidação de borracha natural em látex, estabilizada por surfactante catiônico e usando ácido perfórmico gerado *in situ*, assumem que o processo de epoxidação ocorre em duas etapas, (figura 2.3) sendo a primeira etapa, a formação do perácido a partir do ácido e do peróxido de hidrogênio, a etapa lenta do processo. Apesar da complexidade do sistema, pois a reação ocorre em um sistema bifásico, um tratamento cinético em função da concentração de H₂O₂ e do ácido pode ser formulada⁽⁵⁰⁾, equação 2.1.

$$\frac{d[epox]}{dt} = k_1 ([H_2O_2]_0 - [epóxido])[HCOOH] \quad \text{Equação 2.1}$$

A concentração do ácido pode ser considerada constante, pois o mesmo é recuperado durante o processo (2ª etapa). Logo:

$$\frac{d[epox]}{dt} = k_1 ([H_2O_2]_0 - [epóxido])[HCOOH]_0 \quad \text{Equação 2.2}$$

Por integração, obtém-se, equação 2.3:

$$\ln([H_2O_2]_0 - [epóxido]) = -\kappa_1 [HCOOH]_0 t + \ln[H_2O_2]_0 \quad \text{Equação 2.3}$$

A equação 2.3 foi aplicada ao sistema acima mencionado mostrando uma relação linear entre o ln (logaritmo) da concentração de H₂O₂ e o tempo reacional para até 30 horas de reação permitindo o cálculo das constantes de velocidade do processo a diferentes temperaturas. Obtiveram valores de 0,58.10⁻⁶ L.mol⁻¹s⁻¹ para 3°C e 3,35.10⁻⁶ L.mol⁻¹s⁻¹ para 25°C.

Este mesmo tratamento cinético foi aplicado por G.V. Thomas e M.R.G Nar⁽⁵⁰⁾ para a epoxidação de borracha natural líquida com ácido peracético obtendo igualmente uma relação linear entre o ln da concentração de H₂O₂ e o tempo reacional.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS BORRACHAS QUANTO AO SEU GRAU DE EPOXIDAÇÃO

Uma imensa variedade de métodos para análise de compostos são atualmente conhecidos, cada qual fornecendo características diferenciadas sobre o produto. Vários destes métodos quando utilizados concomitantemente são capazes de fornecer um amplo conhecimento da estrutura da molécula, como por exemplo, conformação e geometria. Abordamos abaixo, brevemente, os métodos utilizados para a determinação do grau de epoxidação e caracterização das borrachas.

2.5.1 Método de titulação direta

Métodos de titulação direta^(23,25) utilizando ácido bromídrico (HBr) ou ácido clorídrico (HCl) têm sido empregados para obtenção do grau de epoxidação em níveis abaixo de 20% de epoxidação⁽¹⁶⁾. A técnica conduz à abertura do anel epóxido. A razão dos desvios dos resultados em métodos titulométricos é explicado pelo fato que em maiores níveis de epoxidação, ao adicionar-se o ácido, blocos de grupos epóxidos sofrem reação de furanização em função da abertura de anéis epóxidos consecutivos, e assim muito pouca reação de hidrohalogenação ocorre. Há, portanto, uma competição entre estas duas reações possíveis de ocorrer. Contudo, em baixos níveis de epoxidação (<10 %) devido a aleatoriedade da reação, nenhum bloco de grupos epóxido ainda foi formado, tendo-se assim, um resultado de titulação mais preciso⁽⁹⁾.

2.5.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Em 1959, Bovey foi o primeiro a aplicar a ressonância magnética nuclear (RMN) de alta resolução a polímeros em solução. A partir disto, o RMN, principalmente de hidrogênio (^1H), tornou-se uma ferramenta muito importante na determinação da estrutura de um polímero, na identificação da seqüência de distribuição das unidades repetitivas dos monômeros, e da estereosseqüência estrutural dentro de um copolímero. Em 1970, foi demonstrado o poder diferenciador de RMN de carbono 13 (^{13}C) para unidades repetitivas *cis-trans* existentes na borracha de polibutadieno (BR).

Atualmente o RMN de ^1H tem sido aplicado tanto a polímeros em solução quanto no estado sólido. Tem sido utilizado tanto na identificação da microestrutura, quanto na determinação quantitativa de unidades ou grupos presentes na cadeia polimérica.

A precisão das análises quantitativas por RMN de ^1H em polímeros epoxidados depende do grau de epoxidação da amostra, pois em baixos níveis ou níveis muito elevados, o erro torna-se significativo na integração das áreas dos picos de epóxidos ou hidrogênios olefínicos metínicos e metilênicos, respectivamente. Somando-se a este fato, em altos graus de epoxidação tem-se a dificuldade de solubilização das amostras, produtos de reações secundárias envolvendo os grupos epóxido poderão conduzir a resultados errôneos. Assim, segundo a literatura⁽¹⁶⁾, na faixa de 20 a 70 mol % de epoxidação, o erro na determinação quantitativa está dentro de 1 %.

2.5.3 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Após a Segunda Guerra Mundial com a disponibilização de amplificadores eletrônicos confiáveis e detectores de radiação, um amplo desenvolvimento em espectroscopia de absorção de infravermelho foi possível. Atualmente, a espectroscopia no infravermelho é um dos mais importantes métodos de caracterização estrutural usado em ciência de polímeros, principalmente devido à sua simplicidade na identificação de grupos funcionais. Se o espectro é registrado em função do comprimento de onda, os grupos funcionais da molécula fornecem bandas de absorção características com frequências localizadas dentro de uma faixa relativamente estreita, quase independente do resto da molécula. A relativa constância da frequência destes grupos torna possível a determinação de grupos funcionais característicos na molécula⁽⁵¹⁾.

2.5.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Curvas de DSC resultam das mudanças de energia de um sistema sob investigação, mudanças que podem ser químicas ou físicas na sua origem. A técnica é, portanto, particularmente útil em polímeros porque a polimerização ou as mudanças estruturais são quase invariavelmente acompanhadas por efeitos na energia, posto que fenômenos como cristalização e fusão, transição vítrea, cura e outras reações mostram curvas características no DSC. A pequena quantidade de amostra (miligramas) e a possibilidade de aquecimento ou resfriamento, a taxas de 10 a 100 K min⁻¹, fazem com que a análise térmica encontre aplicações tanto em laboratórios de pesquisa como em rotina de controle de qualidade^(52,53).

Uma amostra de polímero e uma referência inerte são aquecidas, muitas vezes em uma atmosfera de nitrogênio, e as transições térmicas na amostra são detectadas, quantificadas e registradas. O recipiente para amostra mais usado é um cadinho muito pequeno de alumínio, e a referência pode ser um cadinho vazio ou um cadinho contendo um material inerte na faixa de temperatura de interesse, tal como alumina anidra⁽⁵⁴⁾.

Utiliza-se, como mencionado anteriormente, uma amostra e uma referência as quais são mantidas na mesma temperatura constante durante o aquecimento de ambas. Quando algum evento térmico ocorrer na amostra, uma quantidade de energia necessitará ser retirada ou fornecida à mesma, dependendo do evento térmico ocorrido, para que esta mantenha-se na mesma temperatura da referência⁽⁵⁵⁾.

A figura 2.9 apresenta de forma esquemática o princípio de funcionamento de um aparelho de DSC.

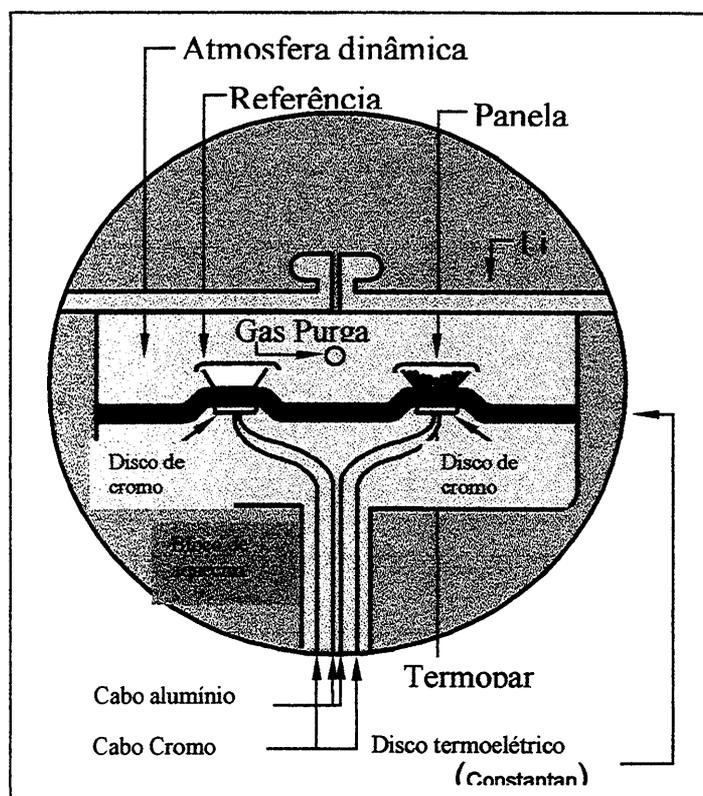


Fig. 2.9: Representação do princípio de funcionamento de um aparelho de DSC.

Dados são registrados como $(d\Delta Q/dT)$ nas ordenadas contra temperatura nas abscissas. Para caracterizar plenamente a região de transição vítrea devem ser avaliadas como mostra a figura 2.10, o começo da transição, T_b , o qual é considerado como o primeiro incremento no C_p em relação àquele do estado sólido. O início e o término extrapolado da transição vítrea são T_1 e T_2 . A diferença entre T_1 e T_2 é indicativa da largura da maior porção da transição vítrea. A temperatura de transição vítrea, T_g , é a temperatura de semi-desvitrificação tomando por base a variação de C_p . A temperatura de T_e , o final da transição, é aquela em que o valor de C_p é igual ao C_p do fundido⁽⁵⁶⁾.

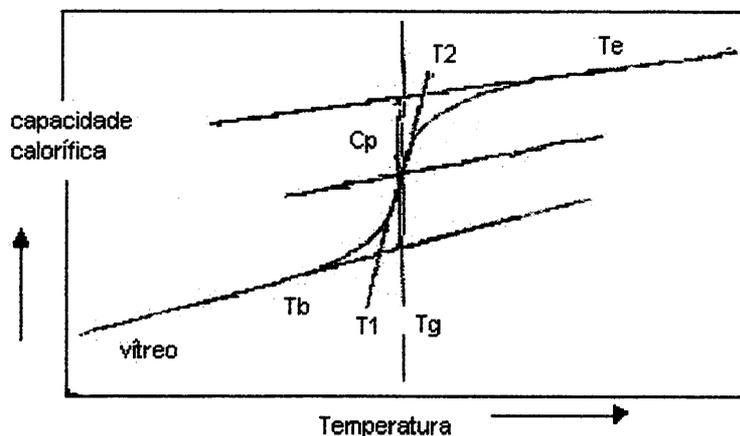


Fig. 2.10: Curva genérica para obtenção da Tg.

2.5.4.1 Temperatura de transição vítrea (Tg)

A transição do estado vítreo para o estado elástico é uma importante característica do comportamento dos polímeros, visto que propriedades de um material e sua característica de processamento podem ser avaliados. Nesta faixa de temperatura ocorrem mudanças dramáticas nas propriedades físicas, tais como dureza e elasticidade. As mudanças são completamente reversíveis e a transição do estado vítreo para o estado elastomérico é função do movimento molecular e não da estrutura do polímero.

No estado elastomérico ou no estado fundido, os segmentos das cadeias poliméricas estão em movimentos relativamente rápidos, mas quando a temperatura é reduzida o movimento torna-se progressivamente mais lento, até chegar a um ponto no qual a energia térmica disponível é insuficiente para transpor a barreira de energia na qual ocorre a rotação destes mesmos segmentos das cadeias poliméricas. Nesta temperatura, a qual é conhecida como temperatura de transição vítrea, Tg, as cadeias tornam-se bloqueadas na conformação que possuíam quando a mesma for atingida. Abaixo da Tg, o polímero está no estado vítreo e se apresenta duro, rígido e quebradiço, com uma estrutura molecular completamente amorfa.

2.5.4.2 Fatores que Influenciam a Temperatura de Transição Vítrea

A presença ou ausência de movimentos moleculares ou segmentais estabelecem se o polímero está em um estado vítreo, cristalino ou fundido. A natureza e a magnitude destes

movimentos dependem do tamanho e da geometria da cadeia polimérica, flexibilidade dos segmentos das cadeias e o tipo de agregado molecular formado⁽⁵⁷⁾.

a) Parâmetros Moleculares que afetam a Transição Vítre

a.1) Flexibilidade da Cadeia^(54,58)

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

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

a.2) Efeitos Estéreos

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

A presença de simetria nos grupos substituintes em relação ao eixo da cadeia principal também deve ser avaliada, pois neste caso movimentos mais equilibrados da

molécula, não exigindo altos níveis de energia para atingir mobilidade, podem ser encontrados. Este fato pode ser representado pelos valores das Tg's do policloreto de vinilideno PVDC (Tg = -19°C) e do policloreto de vinila PVC (Tg = 87°C). Apesar do PVDC apresentar o dobro de átomos de cloro que o PVC e, portanto, um volume do grupo lateral duas vezes maior, estes estão dispostos de maneira simétrica, estando um átomo de cada lado da cadeia polimérica.

a.3) Forças Intermoleculares

Polímeros contendo grupos polares capazes de formar interações do tipo dipolo-dipolo ou pontes de hidrogênio afetam profundamente a temperatura de transição vítrea. Polímeros do tipo poliamidas, que apresentam na cadeia principal grupos carbonila e —NH— formam pontes de hidrogênio entre as cadeias deste polímero, contribuindo para elevação da Tg quando comparado com poliacrilatos⁽⁵⁴⁾.

b) Parâmetros Controláveis que afetam a Transição Vítrea

b.1) Massa Molecular

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

Os terminais de cadeia em qualquer temperatura, movem-se mais rapidamente que o meio das cadeias porque os terminais de cadeia estão ligados a somente uma cadeia enquanto que o meio, a duas^(57,58).

b.2) Copolímeros

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

$$\frac{1}{Tg_{AB}} = \frac{W_A}{Tg_A} + \frac{W_B}{Tg_B} \quad \text{Equação 2.4}$$

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

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

Se os copolímeros não são aleatórios, complicações podem ocorrer. Em copolímeros em bloco, quando as seqüências monoméricas são incompatíveis o material formará uma separação de fase na qual duas temperaturas de transição vítrea são observadas. Isto também é observado para blendas de dois homopolímeros. Neste sentido, a temperatura de transição vítrea pode ser vista como um teste de compatibilidade para blendas ou blocos^(57,58).

b.3) Reticulação

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

Quando aumenta a densidade de reticulação, ou seja, o número de interligações, a possibilidade de movimentação das cadeias diminui e a temperatura de transição vítrea aumenta. Este comportamento é ideal, normalmente a introdução de reticulação em um sistema polimérico não ocorre somente pela remoção de dois átomos de hidrogênio da cadeia polimérica e junção dos radicais livres resultantes. A reticulação é usualmente acompanhada pela adição de um agente específico de reticulação, o qual pode ser

considerado um comonômero. Portanto, dois diferentes efeitos devem ser considerados: um efeito de copolímero, resultante da incorporação de uma segunda unidade e um efeito de reticulação.

2.5.5 Viscosidade em solução diluída

A viscosidade de uma solução polimérica está relacionada com o volume hidrodinâmico que o novelo polimérico assume em solução e, portanto, sensível ao solvente e à temperatura.

O tempo de escoamento de uma solução diluída por um capilar está relacionado com a viscosidade da mesma. A partir do tempo de escoamento da solução e do solvente puro, através do capilar de um viscosímetro adequado, as seguintes relações podem ser estabelecidas^(59,60):

$$\frac{t}{t_0} = \frac{\eta}{\eta_0} = \text{viscosidade relativa} \quad \text{Equação 2.5}$$

sendo: t = tempo de escoamento da solução

t_0 = tempo de escoamento do solvente

η = viscosidade da solução

η_0 = viscosidade do solvente puro

por sua vez, considerando soluções diluídas tem-se que

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) - 1 = \text{viscosidade específica} \quad \text{Equação 2.6}$$

$$\frac{\eta_{\text{específica}}}{c} = \text{viscosidade reduzida} \quad \text{Equação 2.7}$$

onde c = concentração da solução

Considerando a viscosidade no limite da concentração zero tem-se que

$$\left(\frac{\eta_{\text{específica}}}{c} \right)_{\lim c \rightarrow 0} = [\eta] = \text{viscosidade intrínseca} \quad \text{Equação 2.8}$$

Se na solução diluída não ocorrerem interações entre os novelos poliméricos a relação de Huggins deve ser obedecida, ou seja:

$$\left(\frac{\eta_{\text{específica}}}{c} \right) = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad \text{Equação 2.9}$$

onde: $[\eta]$ = viscosidade intrínseca

O valor de k' , conhecido como coeficiente de Huggins, é obtido pela inclinação da reta o qual está relacionado à qualidade do solvente. Para polímeros em bons solventes k' tem um valor de 0,33, enquanto valores compreendidos na faixa de 0,5-1,0 são típicos de solventes ruins.

Existe uma relação direta entre a viscosidade intrínseca, obtida a partir da viscosidade reduzida no limite da concentração zero, e a massa molecular do polímero pela relação de Mark- Houwink:

$$[\eta] = KM^a \quad \text{Equação 2.10}$$

onde K e a são constantes características do sistema para um determinado solvente e temperatura. Valores da constante “ a ”, geralmente, compreendem a faixa de $0,5 \leq a \leq 0,8$ para polímeros flexíveis.

Medidas de viscosidade são geralmente realizadas em soluções que contém 0,01 a 0,001g de polímero por mililitro de solução.

2.6 VULCANIZAÇÃO

2.6.1 Definição

É processo pelo qual longas cadeias poliméricas, flexíveis, são interligadas quimicamente de maneira a constituírem uma estrutura tridimensional utilizando como agentes de interligação átomos de enxofre ou compostos orgânicos capazes de doar o átomo de enxofre^(9,61).

Na indústria da borracha outras substâncias como peróxidos, resinas e íons metálicos polivalentes também são utilizadas para propiciar a formação de estruturas tridimensionais, porém, ao utilizá-los, o termo vulcanização passa a ser denominado como cura, sendo estes compostos classificados como agentes de reticulação⁽⁶¹⁾.

A vulcanização aumenta a força atrativa e reduz a quantidade de deformação permanente após a remoção da força aplicada sobre o material, aumentando a elasticidade e diminuindo a plasticidade⁽⁶²⁻⁶⁴⁾.

O processo pode ser esquematicamente representado como na fig. 2.11

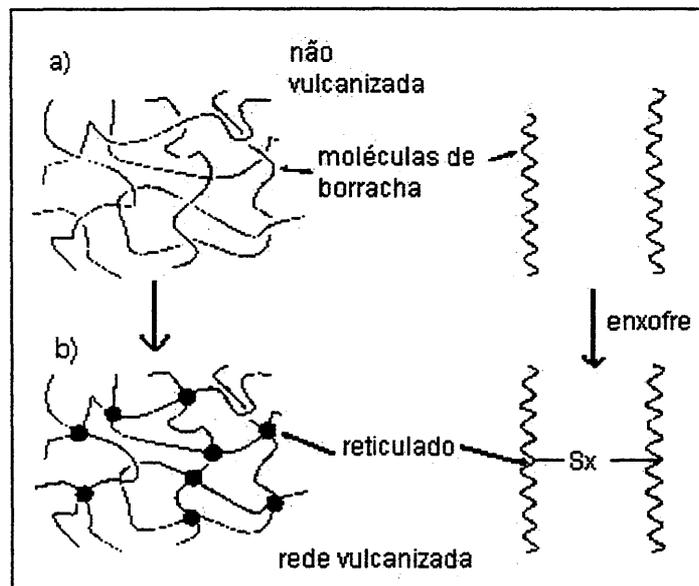


Fig. 2.11: Esquema do processo de vulcanização de longas cadeias elastoméricas flexíveis (a) e formação da estrutura tridimensional, gel (b)^(65,66).

Os sistemas de vulcanização são diferenciados conforme o teor de enxofre e a razão acelerador e enxofre, tabela 2.1^(61,66).

Tabela 2.1: Faixa de composição, em phr, de enxofre e acelerador usados para cada sistema de vulcanização⁽⁶¹⁾.

Sistema vulcanização	Enxofre (S, phr*)	Acelerador (A, phr*)	Razão A/S
Convencional	2.0-3.5	1.2-0.4	0.1-0.6
Semi-EV	1.0-1.7	2.5-1.2	0.7-2.5
EV	0.4-0.8	5.0-2.0	2.5-1.2

*phr = per hundred rubber = partes por 100 de borracha

Existem diferentes tipos de aceleradores, classificados em cinco classes principais, de acordo com a estrutura química que possuem. As formas estruturais para estes aceleradores estão representados na figura 2.12.

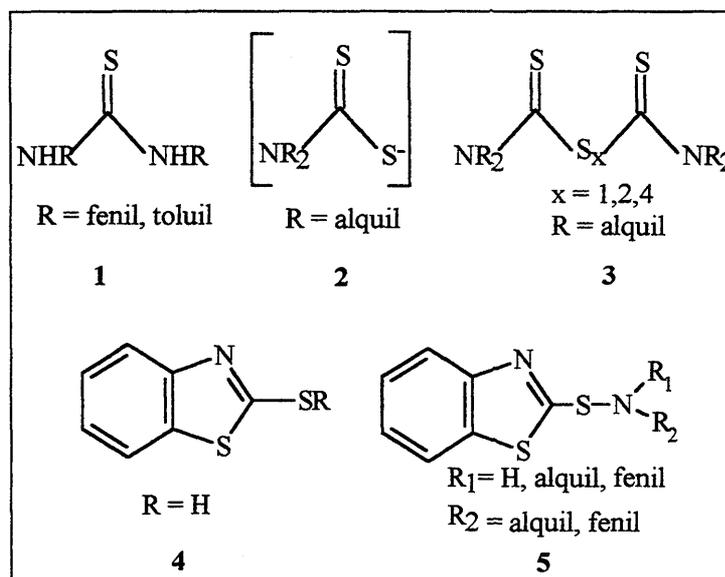


Fig. 2.12: Estrutura química de cinco classes de aceleradores importantes comercialmente: 1) Guanidinas, 2) Ditiocarbamatos, 3) Tiurans, 4) Mercaptobenzotiazóis, 5) Benzotiazilsulfenamidas.

Os aceleradores orgânicos comumente usados são MBT (2-mercaptobenzotiazola) e CBS (N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida) cuja função é acelerar o processo e melhorar a eficiência da vulcanização.

O acelerador utilizado neste trabalho, N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS), pertence ao grupo das Benzotiazilsulfenamidas as quais apresentam um bom rendimento de reticulação preservando o tempo necessário de indução. Como vantagem adicional este acelerador não gera N-nitrosaminas, substância altamente carcinogênica^(67,68).

Na figura 2.13 percebe-se que as ligações que fecham um ciclo não são elasticamente efetivas, bem como a ligação $-S_y-X$. Portanto, as propriedades de um reticulado não só dependem do número de ligações de enxofre formadas, mas também da estrutura do nó gerado. Este nó, ou seja, uma ponte de enxofre, pode apresentar diferentes átomos de enxofre, sendo denominado de mono, di ou polissulfídicas.

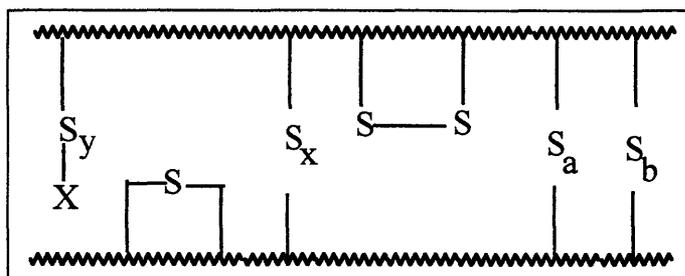


Fig. 2.13: Estrutura de um vulcanizado com enxofre ($x, y, a, b = 1$ a 9 ; X = fragmento do acelerador)⁽⁶⁵⁾.

Enquanto no início são formadas ligações polissulfídicas, à medida que a reação avança estas podem romper-se, devido, por exemplo, a um processo térmico, e formarem novas ligações (pontes de enxofre) com um menor número de átomos de enxofre, constituindo-se em pontes dissulfídicas, por exemplo. Estudos em NR mostram que a estrutura dos nós de enxofre depende do tempo de reação, da temperatura, do tipo de acelerador e das quantidades relativas enxofre/acelerador utilizadas nos processos de vulcanização⁽⁶⁹⁾.

Basicamente os sistemas de vulcanização são classificados em 3 (três) tipos:

(a) vulcanização convencional^(65,66): descoberta por Charles Goodyear por volta de 1839 consiste na vulcanização da mistura da borracha com enxofre e demais componentes nas

proporções indicadas na tabela 2.1. Ainda hoje é o método mais utilizado para vulcanização de artefatos nas indústrias de borracha. Geralmente, neste processo, mistura e agente de vulcanização são inseridos ao molde e vulcanizados sob temperatura. Alguns parâmetros críticos devem ser observados como: a) tempo necessário para iniciar o processo de vulcanização; b) velocidade com que o processo de cura ocorre; c) extensão do mesmo. As interligações formadas por este sistema são, em sua maioria, di- e polissulfídicas.

(b) vulcanização semi-eficiente (semi-EV): as interligações resultantes deste tipo de sistema englobam ligações mono-, di- e polissulfídicas⁽⁶¹⁾.

(c) vulcanização eficiente (EV): usa baixíssimos teores de enxofre e um alto teor de acelerador. Neste tipo de sistema utiliza-se um doador de enxofre e as interligações formadas são geralmente monossulfídicas. Alcança-se, desta forma, uma maior eficiência na vulcanização⁽⁶¹⁾.

Atualmente, um novo sistema de vulcanização tem tido forte crescimento, que é a vulcanização dinâmica, a qual consiste na reticulação da borracha durante a mistura na presença de um termoplástico fundido. Como agente de reticulação podem ser usados enxofre, peróxidos ou resinas fenólicas, entre outros. Resulta nos chamados elastômeros termoplásticos (TPEs) os quais possuem propriedades de borracha, mas podem ser processados como termoplásticos⁽⁶¹⁾.

Para melhorar o processo de vulcanização bem como sua eficiência compostos ditos agentes de processo são inseridos na mistura. Destes, podemos citar óxidos metálicos (como o ZnO), substâncias estas capazes de acentuar o efeito do acelerador; inibidores de vulcanização prematura como CTP (N-(ciclohexiltio)-ftalimida), tendo por finalidade aumentar o tempo de pré-vulcanização. Em conjunto ao ZnO, geralmente, são adicionados ácidos graxos, como, por exemplo, o ácido esteárico, os quais têm por finalidade solubilizar o ZnO e como efeito secundário provocar um aumento na quantidade de sulfeto de zinco produzido.

2.6.2 VULCANIZAÇÃO COM ENXOFRE NA PRESENÇA DE ACELERADORES

Inicialmente, a vulcanização era realizada com enxofre elementar em uma concentração de 8 partes por 100 partes de borracha, phr (partes por 100 de borracha)

requerendo 5 horas à 140°C. Com a adição de óxido de zinco e o uso de aceleradores em baixíssimas concentrações reduziu-se o tempo para períodos de 1 à 3 minutos⁽⁶⁰⁾.

Até 1906 não foram usados aceleradores orgânicos, quando o efeito da anilina foi descoberto por Oenslager. Em 1937, foram introduzidos os primeiros aceleradores a base de benzotiazolsulfenamidas⁽⁶⁰⁾.

Atualmente a vulcanização com enxofre na presença de aceleradores é o método mais amplamente utilizado.

A vulcanização iniciada por acelerador, ocorre via radical livre, a partir de uma ligação S-N, cuja energia de dissociação é de 35 kcal/mol. Esta energia pode ser facilmente obtida pelo calor do processo de vulcanização. A energia de dissociação da ligação S-S é 54 kcal/mol, sendo mais fraca que as ligações C-C presentes na cadeia da borracha. Desta forma, os radicais $-S\cdot$ e $-N\cdot$, formados na primeira etapa, atacam o enxofre elementar, gerando um radical de enxofre, $-S_x\cdot$. O radical de enxofre, por sua vez, ataca o hidrogênio alílico na borracha, cuja energia de dissociação é 77 kcal/mol, gerando a reticulação^(70,71). Sendo a energia de dissociação do enxofre elementar menor, torna-se mais fácil a cisão desta ligação e inicia-se primeiro a formação de radicais de enxofre e depois a reação com as moléculas de borracha. No caso de existirem hidrogênios benzílicos, cuja energia de dissociação é 77,5Kcal/mol (na SBR, por exemplo), a reatividade é muito semelhante àquela do hidrogênio alílico, sendo que o mesmo raciocínio é válido⁽⁷¹⁾. No caso de não se utilizar acelerador muitas das substituições não serão alílicas, sugerindo que a presença do acelerador possibilita uma substituição nas posições alílicas de forma eficiente⁽⁷⁰⁾.

O caminho genérico de reação com enxofre e aceleradores pode ser esquematizada (figura 2.14) como segue: O acelerador reage com enxofre para dar polissulfetos monoméricos de estrutura genérica $Ac - S_x - Ac$, onde Ac é o radical orgânico derivado do acelerador. O monomérico polissulfeto interage com a borracha para formar poliméricos polissulfetos, esquematicamente, $borracha - S_x - Ac$. Finalmente, os polissulfetos ligados a borracha reagem diretamente ou através de um intermediário para dar reticulações, $Borracha - S_x - Borracha$.

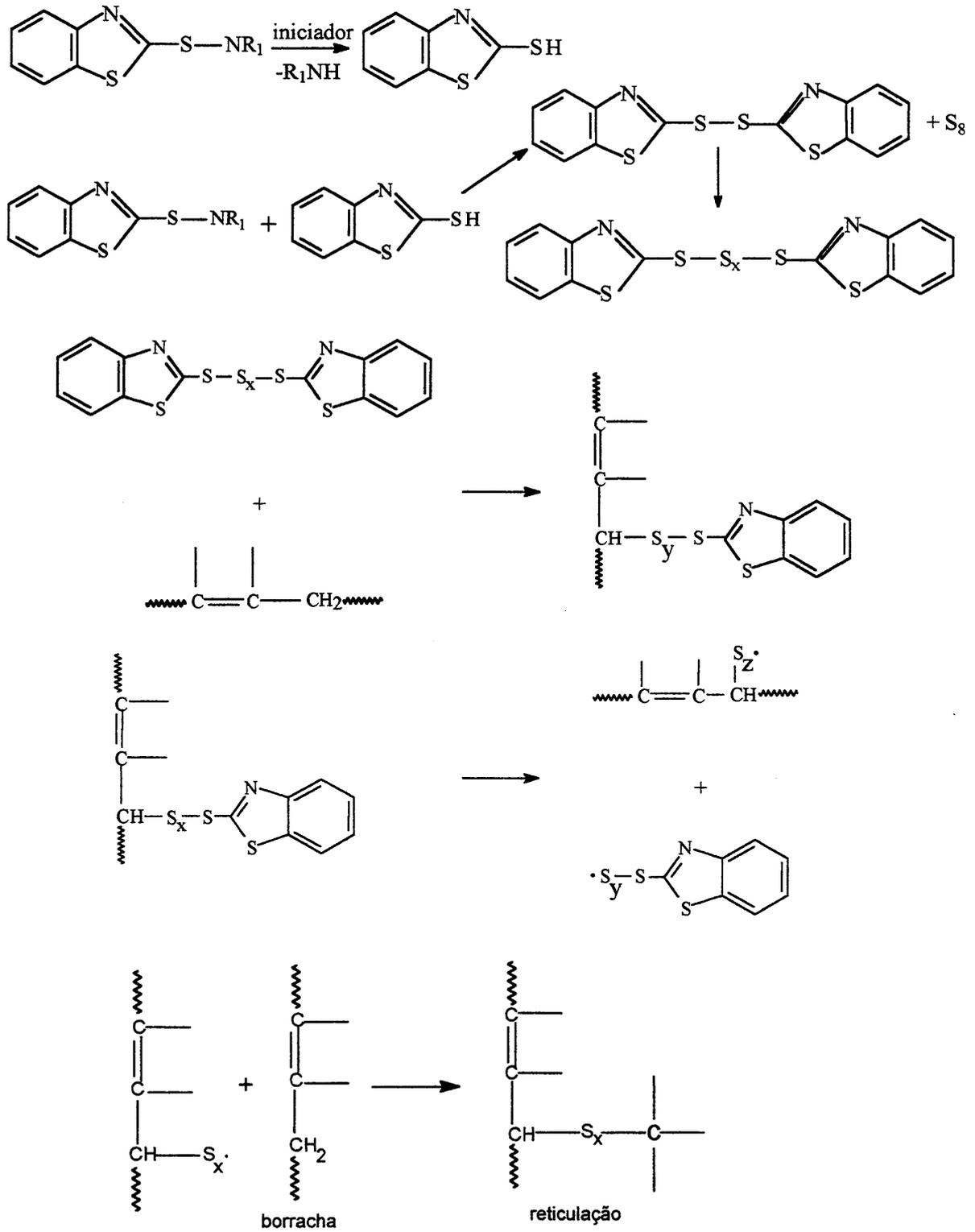


Fig. 2.14: Representação da reação de vulcanização com aceleradores⁽⁶⁵⁾.

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

Estas ligações polissulfídicas reagem adicionalmente para formar ligações monossulfídicas, dissulfídicas, e ligações cíclicas sulfídicas durante a vulcanização via dissociação, recombinação e rearranjo das ligações de enxofre^(61,65).

2.6.3 Controle dos parâmetros no processo de vulcanização^(65,66,70,72)

As características de processamento e da vulcanização de uma dada formulação de borracha são controladas através do processo de cura da mesma. Esta cura é previamente realizada em um reômetro de disco oscilante o qual é constituído de dois pratos, um inferior fixo e um superior que se movimenta verticalmente. A amostra é colocada sobre o disco de maneira que quando o prato superior fechar encontrando o inferior a cavidade existente entre eles seja preenchida pela amostra a ser vulcanizada. A amostra é fechada entre os pratos aquecidos a uma determinada temperatura.

Um disco bicônico executa um movimento de oscilação senoidal sobre a mesma com uma determinada frequência. A amplitude de oscilação do disco também é pré-fixada. O sistema é munido de um registrador do torque exercido na amostra em função do tempo de vulcanização. A figura 2.15 apresenta o reômetro de disco oscilatório

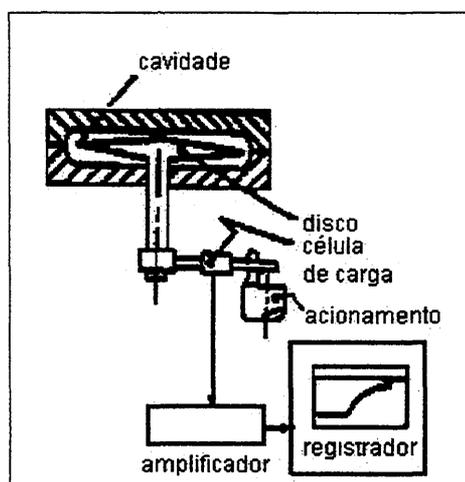


Fig. 2.15: Reômetro de disco oscilatório utilizado para obtenção da curva de vulcanização^(66,73).

A figura 2.16 apresenta um registro gráfico do torque em função do tempo, a uma dada temperatura.

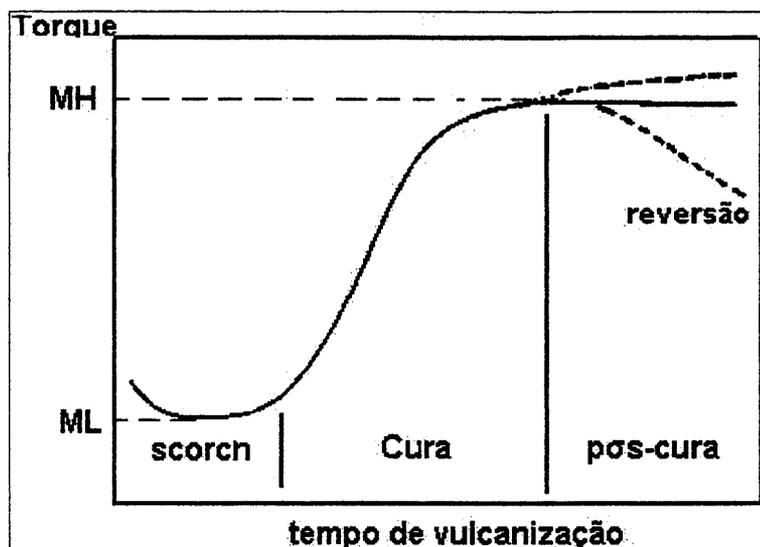


Fig. 2.16: Representação de uma curva reométrica típica, com a variação do torque em função do tempo a uma dada temperatura^(65,66).

Conforme observa-se na figura acima, a curva reométrica apresenta 3 regiões distintas sendo elas:

- a) Região de pré-cura ou scorch: A resistência ao “scorch” é usualmente mensurável pelo tempo requerido em uma dada temperatura para o início da formação dos retículos como indicado por um abrupto incremento na viscosidade. A temperatura é selecionada por ser característica de diversos processos (extrusão, calandragem, etc.)
- b) Região de cura propriamente dita: a vulcanização é medida pelo incremento no torque necessário para manter uma dada amplitude (graus de um arco) de oscilação em uma dada temperatura. O torque é proporcional ao módulo elástico para pequenas deformações. Uma vez que o torque é medido em elevadas temperaturas de vulcanização, a porção deste, devido aos efeitos viscosos, é mínima. Assim, assume-se que o incremento no torque durante a vulcanização é proporcional ao número de reticulações formadas por unidade de volume de borracha⁽⁶⁰⁾.
- c) Região de pós-cura: o material já vulcanizado pode sofrer alterações de estrutura e processamento ao ser exposto a temperaturas altas por longos períodos.

Em um gráfico deste tipo, os seguintes parâmetros podem ser definidos:

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

O torque, inicialmente, diminui até um valor mínimo, e após aumenta até um valor máximo, podendo permanecer constante ou diminuir novamente. No caso de diminuir tem-se o processo chamado de reversão.

2.7 CARACTERÍSTICAS DE UM RETICULADO

Uma amostra vulcanizada apresenta algumas características específicas que além de depender da natureza química da borracha e de sua microestrutura, dependem também do grau de reticulação. Uma amostra vulcanizada constitui-se de uma estrutura tridimensional permanente, com pontos de interligação, nós do retículo, químicos e físicos. Os pontos de reticulação física são constituídos de entrelaçamentos permanentes aprisionados que se tornam elasticamente efetivos pela vulcanização química. Além disso, encontramos em um reticulado os finais de cadeia, os quais são elasticamente não-efetivos.

O número efetivo de entrelaçamentos pode aumentar com o aumento do grau de reticulação. A depender das condições de obtenção do reticulado, podem formar-se no mesmo, regiões com alta densidade de cura, os chamados “clusters” que, segundo algumas teorias⁽⁷⁴⁾ comportam-se na deformação como um único nó químico, multifuncional. Estes “clusters” exercem grande importância nos chamados reticulados heterogêneos⁽⁷⁵⁾.

Na figura 2.17 pode ser observada a representação de um reticulado simples, de reticulados tipo “cluster” (grande número de pontos de reticulação numa mesma região)

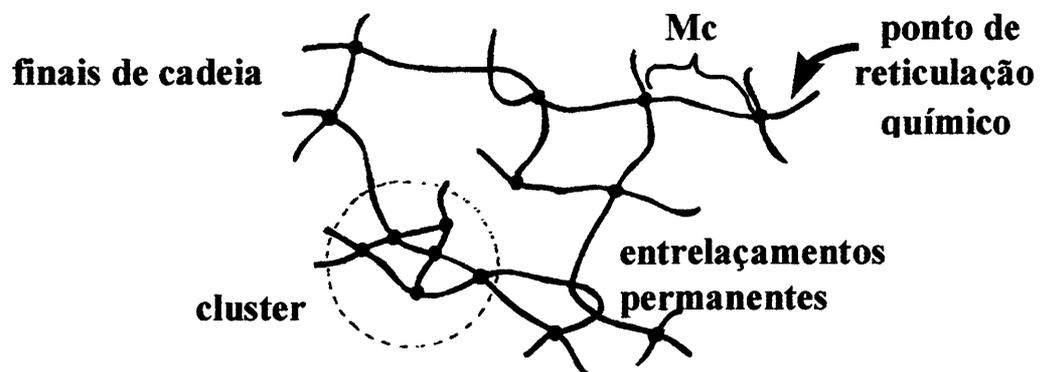


Fig. 2.17: Representação esquemática de um reticulado com pontos de reticulação, reticulados tipo “cluster”, massa molecular média da cadeia (Mc), entrelaçamentos permanentes e finais de cadeia ⁽⁶⁵⁾.

A eficiência da reticulação é fortemente dependente da temperatura. O tipo de dependência é função da estrutura e um exemplo bastante surpreendente temos nas borrachas de polibutadieno onde a presença de 79% de unidades vinílicas apresenta um incremento na eficiência de vulcanização de 18 a 45 quando a temperatura de reticulação passa de 115 para 160 °C, enquanto que para um polibutadieno com 10% de grupos vinila a eficiência decresce de 50 para 22 nos mesmos limites de temperatura ⁽⁷⁶⁾.

A elasticidade da amostra geralmente é avaliada pelo seu módulo elástico o qual é diretamente proporcional ao grau de reticulação. Propriedades como tensão de ruptura, resistência ao rasgo, fadiga e tenacidade também são afetadas pelo grau de reticulação da amostra, figura 2.18.

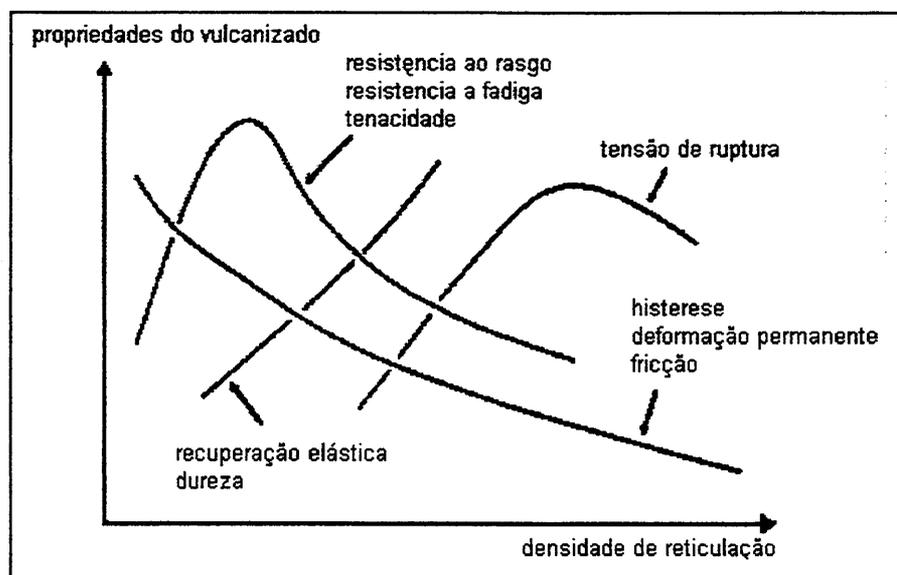


Fig. 2.18: Variação das propriedades físicas de elastômeros vulcanizados em função do grau de reticulação^(65,66).

O grau de reticulação é definido como o número de interligações entre as cadeias por unidade de volume, e pode ser expresso por três grandezas interligadas que são (figura 2.17):

- Número de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume, ν/V . Uma cadeia do reticulado é definida como o segmento que une dois pontos de reticulação consecutivos. É expressa como densidade da cadeia, ν/V , onde V é o volume do reticulado.
- Número de pontos de interligação por volume, μ/V , que é diretamente proporcional a grandeza anterior. Tanto ν como μ dependem da funcionalidade do retículo, ϕ . A funcionalidade é o número de cadeias que emanam de um determinado ponto de interligação. Os mais importantes tipos de reticulado são os de funcionalidade tetrafuncional ($\phi=4$) e o trifuncional ($\phi=3$) sendo μ igual a:

$$\mu = \left(\frac{2}{\phi}\right) \nu \quad \text{Equação 2.12}$$

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

(c) Massa molar média das cadeias do reticulado, M_c . Esta depende de v/V e é inversamente proporcional a mesma. Matematicamente tem-se

$$M_c = \frac{\rho}{v/V} \quad \text{Equação 2.13}$$

onde, ρ = densidade da borracha.

2.7.1 Cálculo da densidade de reticulação - teorias

Quando uma amostra vulcanizada é submetida a uma força esta tende a deformar-se, mas ao cessar esta, dependendo da amostra e da força aplicada, a amostra retorna a sua forma original. Este fenômeno é conhecido como elasticidade da borracha sendo a força aplicada dividida pela área da seção transversal denominada de tensão.

Várias teorias têm sido propostas para descrever-se o comportamento frente a tensão-deformação de materiais elastoméricos reticulados, sempre procurando-se relacionar a tensão necessária para uma determinada deformação reversível com a densidade de reticulação total (número de interligação química e entrelaçamentos físicos)^(58,77).

2.7.1.1 Teorias clássicas: Afim e Phantom^(58,75,78-80)

Entre as teorias propostas, destacam-se as chamadas clássicas sob as quais far-se-á a discussão dos resultados experimentais obtidos neste trabalho.

2.7.1.1 (a) Teoria clássica Afim

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

2.7.1.1(b) Teoria Phantom

Na teoria Phantom, as cadeias de reticulado são consideradas como se não tivessem área transversal, podendo desta forma passar umas pelas outras livremente, como se fossem

“fantasmas”, sem a possibilidade das cadeias se entrelaçarem e constituírem efetivos entrelaçamentos. Cada cadeia move-se tão livremente como se apenas ela existisse no meio. Isto significa que desconsidera-se o volume das cadeias. Os pontos de reticulação podem flutuar no espaço. No estado deformado estas flutuações ocorrem de maneira assimétrica, sendo a deformação microscópica média menor que aquela imposta macroscopicamente. A deformação é marcadamente “não *afim*”. Devido a esta redução no deslocamento dos pontos de reticulação, introduziu-se um fator, representado por A_ϕ , que necessariamente é menor que 1.

Matematicamente tem-se para uma deformação uniaxial:

$$\sigma = \frac{f}{A_0} = A_\phi \frac{\nu kT}{V} (\alpha - \alpha^{-2}) \quad \text{Equação 2.14}$$

onde:

σ = tensão

f = força

A_0 = área inicial da seção no estado não deformado

A_ϕ = fator de estrutura que depende da teoria aplicada

ν/V = nº de cadeias elasticamente efetivos

k = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

$\alpha = L/L_0$

L = comprimento final da amostra deformada

L_0 = comprimento inicial da amostra

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

Pode-se, ainda, reescrever a equação 2.14 na forma

$$\frac{\sigma}{(\alpha - \alpha^{-2})} = [f^*] = A_\phi \frac{vkT}{V} = G \quad \text{Equação 2.15}$$

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

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

$$A_\phi = 1 - \frac{2}{\phi} \quad \text{Equação 2.16}$$

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

$$[f^*]_{ph} = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{vkT}{V} = \left(\frac{1}{2}\right) [f^*]_{afim} \quad \text{Equação 2.17}$$

Lembrando que $\frac{v}{V} = \frac{\text{massa}}{McV} = \frac{\rho}{Mc}$ e, pela equação 2.15

$$\frac{\sigma}{(\alpha - \alpha^{-2})} = \frac{\rho RT}{Mc} = [f^*] = G \quad \text{Equação 2.18}$$

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

2.7.1.2 Teoria de Mooney – Rivlin: tratamento matemático^(58,77,81-84)

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

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

$$[f^*] = 2C_1 + 2C_2\alpha^{-1} \quad \text{Equação 2.19}$$

onde $2C_1$ e $2C_2$ são constantes. $2C_1$ está relacionada com a densidade de reticulação. Para $2C_2$ existem muitas controvérsias na interpretação, mas sabe-se que a mesma está relacionada com a estrutura do reticulado. A figura 2.19 representa graficamente a relação da tensão reduzida, $[f^*]$, em função do inverso da deformação, (α^{-1}) , segundo Mooney-Rivlin, para as teorias Afim e Phantom.

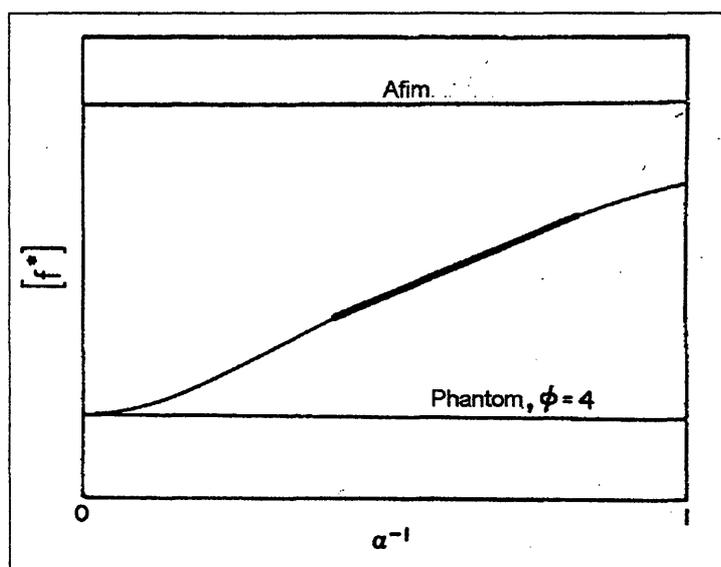


Fig. 2.19: Gráfico da tensão reduzida em função do inverso da deformação mostrando o comportamento afim e Phantom segundo a teoria de Mooney – Rivlin⁽⁸⁵⁾.

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

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

$$2C_1 = A_\phi \frac{\nu RT}{V} \quad \text{Equação 2.20}$$

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

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

Das medidas de tensão-deformação obtém-se, portanto, valores da densidade de reticulação, v/V , n° de cadeias elasticamente efetivas, ou μ/V , número de pontos de reticulação por cm^3 ou, ainda, valores de M_c .

A eficiência dos entrelaçamentos na contenção das cadeias não é muito bem definida, particularmente para um baixo grau de reticulação, contribuindo com menor eficiência para a elasticidade^(86,87). Uma das maneiras de avaliá-los é pela relação dos valores de $2C_1$ com o percentual do agente de reticulação químico utilizado. Caso não tivesse contribuição dos entrelaçamentos físicos o valor de $2C_1$ seria igual a zero, a uma concentração zero de agente de reticulação. Isto não é observado experimentalmente, pois existe um valor residual para o mesmo, o qual é atribuído a estes entrelaçamentos⁽⁸⁸⁾.

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

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

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

$$Q = \frac{1}{V_r} \quad \text{Equação 2.21}$$

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

retículo (maior valor de M_c), menor a densidade de reticulação, maior o grau de inchamento .

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

$$M_c = V_0 \rho (V_r^{1/3} - V_r/2) / -[\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2] \quad \text{Equação 2.21}$$

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

E V_r por:

$$V_r = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad \text{Equação 2.22}$$

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

2.8 PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS^(52,65,80,89-92)

As propriedades dinâmico-mecânicas constituem as propriedades do material quando este é submetido à deformação sob forças periódicas sendo expressa pelos módulos dinâmico de perda e de armazenamento e pelo fator de amortecimento mecânico, os quais estão relacionados com a energia perdida e/ou dissipada na forma de calor durante a deformação. Estes parâmetros são sensíveis não apenas a movimentos moleculares mas, também, a uma variedade de transições, processos de relaxação, heterogeneidades estruturais e morfológicas.

A tensão aplicada a um corpo viscoelástico resulta em uma resposta dinâmico linear ou não-linear. Para um comportamento viscoelástico linear, a deformação se alterna senoidalmente, porém, fora de fase com a tensão. Esta defasagem ocorre devido ao tempo necessário para rearranjos moleculares acontecerem e está associado com o fenômeno de relaxação.

O método mais comumente usado para avaliar a miscibilidade de misturas polímero-polímero ou miscibilidade parcial da fases em uma mistura é através da determinação da temperatura de transição vítrea da misturas *versus* a temperatura de transição vítrea determinadas para cada polímero individualmente. Misturas de polímeros

miscíveis exibirão um estreitamento da temperatura de transição vítrea entre as T_g 's dos componentes. Em casos com miscibilidade limitada, duas transições distintas entre aquelas dos constituintes poderá ser observada. Uma limitação ao fato de correlacionar a determinação da transição vítrea com a avaliação da miscibilidade entre os polímeros que constituem uma mistura reside no fato que em misturas as quais apresentam componentes com similar ou igual T_g tem-se uma maior dificuldade na avaliação da miscibilidade da mesma.

Em misturas poliméricas com separação de fase, o comportamento transicional dos componentes individuais será inalterado. Por outro lado, misturas miscíveis apresentarão uma única e simples transição correspondendo a transição vítrea .

2.8.1 Aspectos Gerais

Em termos clássicos as propriedades mecânicas de sólidos elásticos podem ser descritas pela lei de Hooke, tensão elongacional (equação 2.23 a) e tensão de cisalhamento (equação 2.23b), a qual estabelece que uma tensão aplicada é proporcional à deformação resultante, mas independente da velocidade de deformação, para deformações infinitesimais; logo:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{Equação 2.23a}$$

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad \text{Equação 2.23b}$$

onde:

σ = tensão

E = módulo em elongação uniaxial

G = módulo de cisalhamento

ε = deformação em elongação uniaxial

γ = deformação no cisalhamento

Para líquidos aplica-se a lei de Newton, equação 2.24, cuja tensão independente da deformação, é proporcional à velocidade de deformação e, para deformações infinitesimais, tem-se:

$$\sigma = \eta \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) \quad \text{Equação 2.24}$$

com:

σ = tensão de cisalhamento

η = viscosidade

γ = deformação no cisalhamento

Estas também são consideradas leis limites, pois são válidas somente a pequenas deformações ou pequenas velocidades de deformação. Para estes casos limites tem-se os chamados desvios do comportamento linear.

Para deformações finitas impostas a sólidos, especialmente, quando estes sólidos são flexíveis, a relação entre a tensão e deformação é dita não Hookeana. Isto ocorre também com fluídos líquidos, entre os quais incluem-se as soluções poliméricas que quando submetidas a velocidades de deformação finitas, apresenta o comportamento dito não Newtoniano.

Alguns materiais, mesmo submetidos a pequenas deformações ou com velocidades de deformação infinitesimais, não seguem a lei de Hooke e nem a lei de Newton, mas exibem um comportamento intermediário que combina características de um líquido viscoso e de um sólido elástico. Um sólido que não seja perfeitamente elástico, não manterá uma deformação constante sob tensão constante, mas continuará a deformar-se lentamente com o tempo, fenômeno conhecido como fluência. Quando este mesmo corpo é restringido a uma deformação constante, a tensão requerida para mantê-lo nesta posição diminui gradualmente, fenômeno conhecido como relaxação.

Um material que não se comporta como um líquido viscoso perfeito, quando flui sob tensão constante armazena parte da energia ao invés de dissipá-la como calor e pode recuperar parte da deformação quando esta tensão é removida. Quando estes corpos são

submetidos a tensões oscilatórias senoidais, a deformação (ϵ) não estará exatamente em fase com a tensão (σ), como num sólido perfeitamente elástico, nem 90° fora de fase, como no caso de um líquido viscoso, mas numa situação intermediária. Parte da energia fornecida é armazenada e recuperada em cada ciclo e parte é dissipada como calor. Estes materiais são chamados viscoelásticos. Há um grande número de modos de deformação possíveis, de serem aplicados, todos passíveis de serem descritos matematicamente. Os de tratamento matemático mais simples são: a elongação uniaxial e o cisalhamento simples. Para cada modo tem-se uma tensão associada a uma unidade de deformação, chamada módulo ($E = \sigma/\epsilon$) e a deformação associada a uma unidade de tensão chamada “compliance” ($D = \epsilon/\sigma$).

Quando a deformação e velocidade de deformação forem infinitesimais, teremos um comportamento viscoelástico linear. Num dado experimento a razão entre tensão e deformação, portanto o módulo, é somente função do tempo (ou da frequência) e não da magnitude da tensão. Estas relações são descritas por equações chamadas equações reológicas de estado.

A razão da tensão pela deformação para o caso do cisalhamento é:

$$|G^*| = G'^2 + G''^2 \quad \text{Equação 2.25}$$

Onde G^* é o módulo complexo de cisalhamento, G' é a parte real do módulo e G'' é a parte imaginária. O ângulo de fase δ é dado pela razão

$$\tan \delta = G'' / G' \quad \text{Equação 2.26}$$

G' está relacionado ao armazenamento de energia como energia potencial e sua dissipação na deformação periódica. G'' é o módulo de perda e está associado com a dissipação de energia como calor quando os materiais são deformados.

Modelos foram desenvolvidos com o objetivo de representar o comportamento viscoelástico de um polímero podendo estes serem tratados matematicamente.

A fração elástica representa-se por uma mola, onde, segundo o comportamento Hookeano, a deformação é diretamente proporcional a tensão aplicada. O coeficiente de proporcionalidade é o módulo de elasticidade, E , também chamado de módulo de Young. A mola representa um sistema de armazenamento de energia o qual é recuperável.

A fração plástica é representada por um amortecedor o qual segue um comportamento Newtoniano onde a deformação resultante é diretamente proporcional à taxa de tensão. O coeficiente de proporcionalidade, neste caso, é a viscosidade, η . O

amortecedor representa a dissipação de energia na forma de calor pelo material viscoso sujeito a uma deformação.

Dois modelos são sugeridos:

a) Modelo de Maxwell: sugere uma associação em série de uma mola e um amortecedor. Neste caso ao se aplicar uma tensão (σ) constante durante um certo tempo, obtém-se como resposta uma deformação (ϵ) a qual é dependente das características físicas dos elementos (E da mola e η do amortecedor). Neste caso cada elemento (E e η) sofrerá o efeito da tensão individualmente e as deformações dos componentes elástico e viscoso serão aditivas, pois leva-se em conta a existência da resposta elástica instantânea e uma deformação plástica residual, figura 2.20. O objetivo do modelo de Maxwell é descrever o comportamento de diminuição da tensão com o tempo (processo de relaxação), ou relacionar a tensão e a deformação com o comportamento do módulo do material em função do tempo.

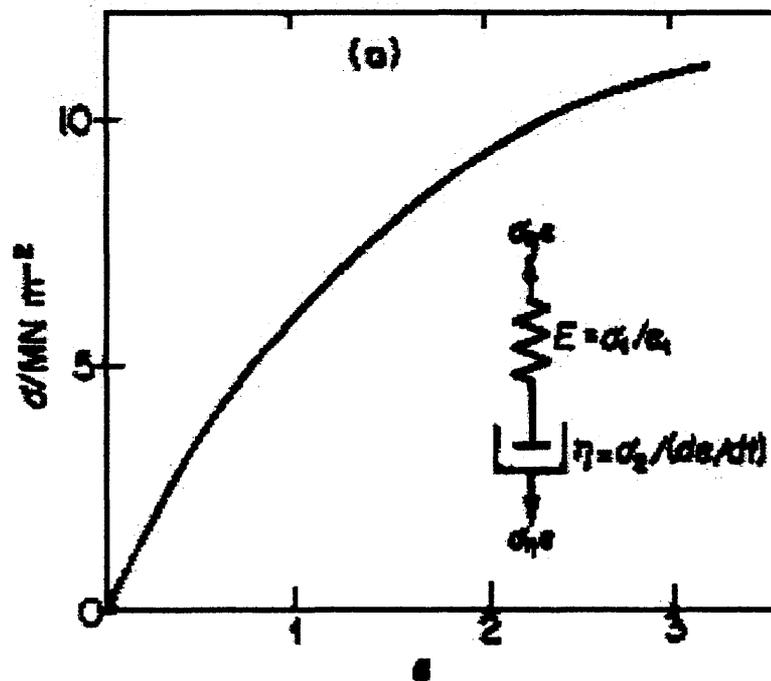


Fig. 2.20: Representação do modelo de Maxwell⁽⁵⁵⁾.

b) Modelo de Voigt: sugere uma associação em paralelo da mola e do amortecedor. Neste caso, em cada parte da curva, a resposta é função da ação conjunta dos dois elementos,

figura 2.21. Está relacionado com experimentos de fluência. Este modelo prevê uma deformação finita após um tempo infinito de experimento.

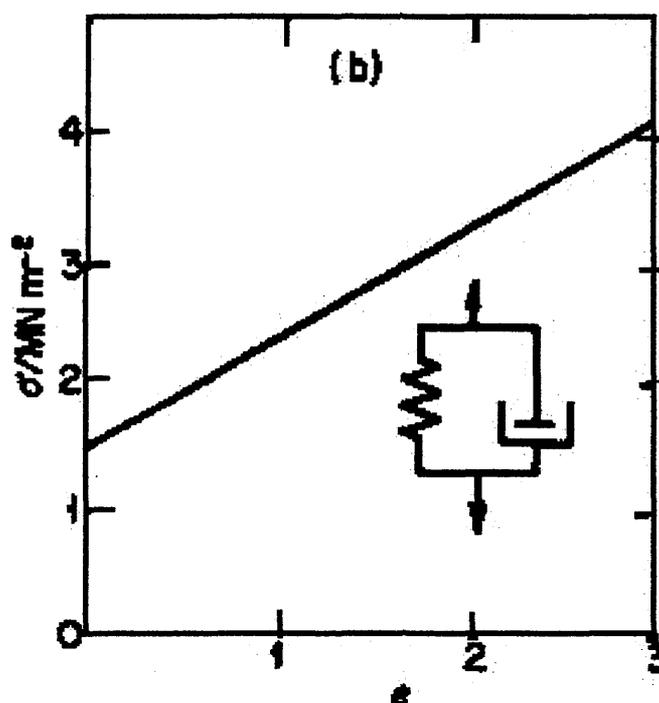


Fig. 2.21: Representação do modelo de Voigt⁽⁵⁵⁾.

Como os modelos acima, de maneira individual, não representam completamente e satisfatoriamente o comportamento real de fluídos viscoelásticos sugeriu-se a associação destes dois modelos em série, tendo-se uma curva resposta do elemento individualmente ou da ação conjunta de dois elementos. Aproxima-se, portanto, do comportamento real pois considera-se a existência de resposta elástica instantânea e uma deformação plástica residual.

2.8.2 Regiões do comportamento viscoelástico^(65,81,91)

A natureza física dos polímeros está relacionada à extensão dos movimentos moleculares, que por sua vez, são governados pela mobilidade da cadeia e pela temperatura na qual o sistema se encontra. Examinando-se o comportamento mecânico destes materiais, em função da temperatura ou do tempo do experimento, pode-se distinguir quatro regiões diferentes nas quais um polímero amorfo linear pode se apresentar. Estas regiões são observadas ao medir-se um parâmetro como, por exemplo, o módulo, numa faixa adequada

de temperatura. Estas quatro regiões serão brevemente discutidas para fornecer um entendimento mais amplo da dependência das propriedades viscoelásticas com o tempo ou temperatura, figura 2.22.

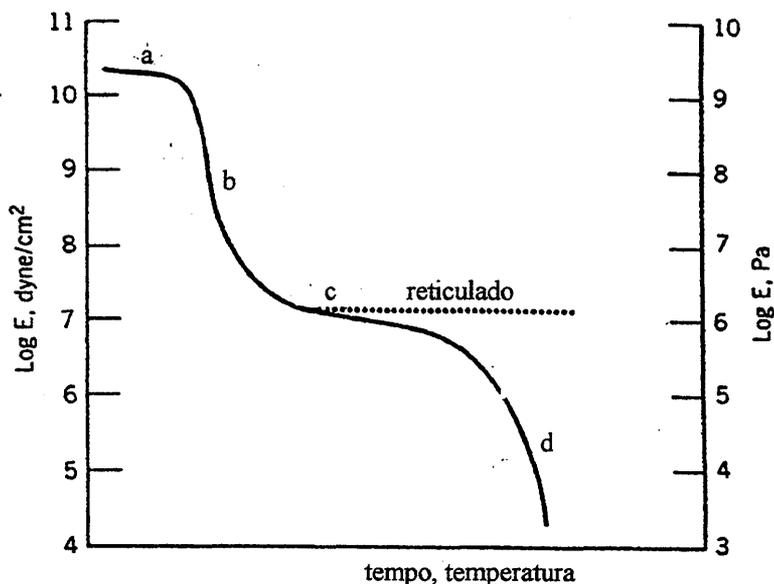


Fig. 2.22: Variação do módulo de armazenamento em função da temperatura ou tempo. Regiões do comportamento viscoelástico: a) região vítrea, b) zona de transição, c) região elástica, d) escoamento⁽⁹¹⁾.

(a) Região Vítrea

Compreende a região “a” do gráfico onde, para tempos muito pequenos de deformação, o polímero apresenta-se na sua forma vítrea. Os movimentos moleculares cooperativos ao longo da cadeia estão virtualmente congelados, restringindo-se a vibrações e rotações de curto alcance. O material é comparável ao vidro na temperatura ambiente. Este comportamento faz com que o material responda à tensão principalmente como um sólido elástico. O módulo dos polímeros amorfos abaixo da temperatura de transição vítrea possui valores entre 10^9 e 10^{10} N/m², e este valor praticamente não varia com a natureza do material polimérico.

(b) Zona de Transição

Na região “b”, chamada de zona de transição, e observada a tempos um pouco maiores, o valor do módulo diminui de 3 ou 4 ordens de magnitude. Esta região é conhecida como transição vítrea. O material tem uma consistência semelhante a de um couro.

(c) Região Elástica

Na região “c”, o módulo assume um valor quase constante, com valores típicos de 10^5 a 10^6 N/m². Nesta região, o polímero exibe uma elasticidade, comparável a elasticidade de um elastômero reticulado.

(d) Escoamento

Nesta região, “d”, o módulo diminui rapidamente. Para tempos longos de observação o polímero apresenta-se como um líquido viscoso.

3. EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPAMENTOS

Para a realização deste trabalho de dissertação os seguintes equipamentos foram utilizados

- FT-IR Mattson- Modelo Galaxy 3020
- GPC Waters, detector IR, temperatura ambiente
- Varian VXR-200MHz e Varian-300MHz modelo INOVA- RMN
- PL-DSC - Polymer Laboratory Thermal.
- ARES 35- DMTA
- Perkin –Elmer 2400 CHN, Análise Elementar
- Viscosímetro Capilar 531 10 -Modelo Ubbelohd com medição automática dos tempos de escoamento em um equipamento Schott- AV S310
- Reômetro de torque do tipo Haake Polylab, com módulo misturador interno de capacidade total de 69 cm³, acoplado a um microcomputador munido do Polylab Monitor Software em MS-Windows
- Balança Analítica Sartorius modelo 1801-MP8
- Reômetro de disco oscilatório Modelo MDR 2000-Monsanto
- Máquina Universal de ensaio para materiais Wolpert, tipo TZZ 771, equipada com célula de carga de 20 N
- Prensa Carver – Modelo G30 H-12-ASTM

3.2 REAGENTES E SOLVENTES

Tolueno –Nuclear

Tetrahidrofurano (THF) - Nuclear

Peróxido de Hidrogênio 30% - Reagen

Ácido Fórmico 98% - Nuclear

Tween 20 – (Polioxietilenosorbitano Monolaurato) - Synth

Carbonato de Sódio anidro P.A.– Nuclear

Papel indicador universal pH 0-14 - Merck

Papel indicador de peróxido Peroxid 100 Quantofix – Macherey-Nagel

Enxofre ventilado- (Flexys)

Acelerador de Vulcanização CBS (N-Ciclohexil-2-Benzotiazol Sulfenamida)- (BANAC)

Óxido de Zinco comercial

Ácido esteárico

3.3 BORRACHAS DE ESTUDO

As borrachas utilizadas neste trabalho foram borrachas comerciais fornecidas pela empresa Bayer, AG (Alemanha), com as seguintes características, determinadas experimentalmente em nosso laboratório, tabela 3.1.

Tabela 3.1: Borrachas utilizadas neste trabalho.

Denominação comercial	Nomenclatura nesta dissertação	Unidades 1,2 ⁽¹⁾ (% em mol)	Mn ⁽²⁾	Mw ⁽²⁾	Tg(°C) ⁽³⁾
CB10	BRcis	< 3	283100	690117	-101,1
VI47-0	BR47	54	227500	475680	-57,5
VI70-0	BR70	66	247300	496360	-44,5
VI70-HM	BR70	-	204700	506260	-
80-0HM	BR80	71	289100	541870	-28,5
VI80	BR80	-	230200	564920	-

(1). Determinado por RMN de ¹H; (2). Determinado por GPC; (3). Determinado por DSC

3.4 EPOXIDAÇÃO

3.4.1 Metodologia de epoxidação

3.4.1.1 Condições reacionais

Com base nos fatores que afetam a reação de epoxidação, mencionados no item 2.3 e em trabalhos já realizados no laboratório para borrachas similares, SBR⁽⁹³⁾ e PI, estabeleceram-se as condições reacionais (temperatura, adição dos reagentes, concentração dos reagentes, tipo de surfactante, agente de epoxidação) para a realização da epoxidação das borrachas de polibutadienos com diferentes percentuais de unidades 1,2. Proporções entre reagentes, temperatura, solvente, velocidade de adição e concentração do peróxido de hidrogênio foram devidamente monitorados. Para o estudo realizado manteve-se constante parâmetros como: massa (20 g); temperatura (50°C), solvente (tolueno) e velocidade de adição de H₂O₂ (30 gotas/min), variando-se, portanto, as proporções (em mol) entre os reagentes. As condições utilizadas encontram-se na tabela 3.2.

Tabela 3.2 Proporção molar e concentração molar dos reagentes nos respectivos ensaios realizados.

Proporções (em mol)	Concentração dos reagentes no meio reacional considerando volume do solvente (em mol/L)	Concentração dos reagentes no meio reacional considerando volume total da solução (fase orgânica e fase aquosa) (em mol/L)
a) H ₂ O ₂ /C=C/ HCOOH: 3/2/1	a) H ₂ O ₂ /C=C/ HCOOH 1,85/1,23/ 0,62	a) H ₂ O ₂ /C=C/ HCOOH 1,52/1,02/0,58
b) H ₂ O ₂ /C=C/ HCOOH: 3/2/2	b) H ₂ O ₂ /C=C/ HCOOH 1,85/1,23/1,23	b) H ₂ O ₂ /C=C/ HCOOH 1,61/1,08/1,08
c) H ₂ O ₂ /C=C/ HCOOH: 3/3/1	c) H ₂ O ₂ /C=C/ HCOOH 1,23/1,23/0,41	c) H ₂ O ₂ /C=C/ HCOOH 1,08/1,08/0,36

3.4.1.2 Procedimento

Em um balão de 2 bocas adaptado com um funil de adição a volume constante dissolve-se, em tolueno e sob agitação constante, a borracha de polibutadieno em quantidade molar pré- estabelecida⁽¹¹⁾. Após a dissolução total da borracha adiciona-se o surfactante (Tween 20) a $1,9 \times 10^{-4}$ % em massa. Após o sistema alcançar a temperatura desejada (50°C) adiciona-se a quantidade molar de ácido fórmico seguida do peróxido de hidrogênio, gota a gota, em velocidade tal que a concentração no meio reacional seja sempre a mesma em todos os experimentos. O tempo reacional é controlado a partir do início da adição do peróxido de hidrogênio ao sistema. São coletadas alíquotas em diferentes tempos de reação com a finalidade de se controlar o avanço da mesma em função do tempo. Após a retirada da alíquota esta é imediatamente tratada com uma solução de Na₂CO₃ a 5% para neutralização do ácido fórmico presente no meio reacional e desta forma parar, imediatamente, a reação de epoxidação. Posteriormente, sob agitação vigorosa, lava-se a solução obtida com água destilada para a retirada do peróxido remanescente e sais

formados. Com o auxílio de um funil de separação, as fases obtidas neste procedimento são separadas, descartando-se a fase aquosa. Repete-se o processo de lavagem até que a concentração de peróxido não seja mais detectada com papel indicador da concentração de peróxido (sensibilidade de até 100 ppm).

A solução polimérica é coagulada em etanol comercial. O polímero é seco sob vácuo até atingir peso constante e armazenado sob refrigeração^(3,9).

3.4.2 Caracterização

3.4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para avaliar o rendimento reacional, percentual de epoxidação alcançado, as alíquotas retiradas em tempos determinados foram analisadas por RMN de ¹H, em um aparelho Varian VXR 200MHz. Como solvente foi usado CDCl₃ e TMS para referência.

Nesta análise a intensidade dos picos referentes as ligações duplas *cis-trans* 1,4 e unidades 1,2 na região entre 5,0-5,5ppm e o surgimento de dois novos picos na região entre 2,7-3,0 ppm característicos de anéis epóxi são monitorados^(6,10,24,93). Com os valores das respectivas áreas unitárias dos hidrogênios calcula-se o percentual de epoxidação conforme exemplificado abaixo.

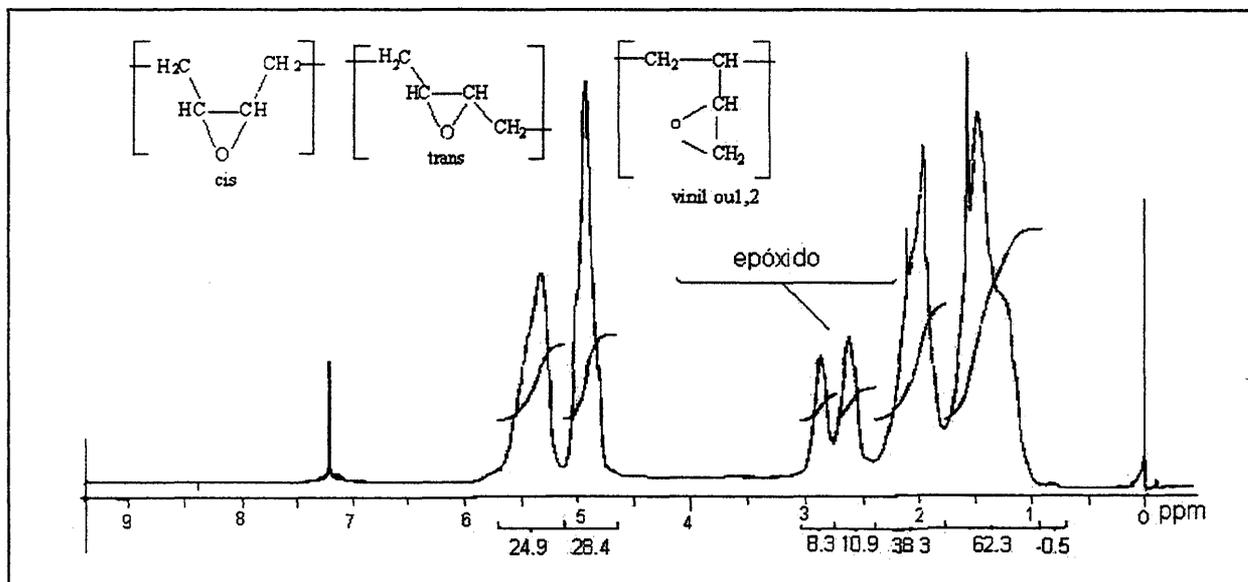


Fig. 3.1: Espectro de RMN de ¹H da amostra de BR47% vinílico 33% epoxidada (BR4733)

$$\% \text{ Epoxidação} = \left(\frac{A_{\text{Hunitária } 2,70-3,0 \text{ ppm}}}{A_{\text{Hunitária } 2,70-3,0 \text{ ppm}} + A_{\text{Hunitária } 5,0 \text{ ppm}} + A_{\text{unitária } 5,5 \text{ ppm}}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

Empregando-se a equação acima, tem-se para esta amostra:

$$\% \text{ Epoxidação} = (9,6)/(9,6+14,2+5,35) \times 100 = 32,89\% \Rightarrow 33\% \text{ epoxidado}$$

Como complemento, análises de RMN de ^{13}C e de CHN de algumas amostras foram efetivadas para a correspondente confirmação dos resultados adquiridos na análise de RMN de ^1H . As análises de RMN de ^{13}C foram realizadas utilizando como solvente CDCl_3 e TMS como referência, a temperatura ambiente. Para o caso de RMN de ^{13}C as regiões compreendidas entre 110-143 ppm referentes aos carbonos olefinicos; 50-60ppm referentes aos carbonos oxiranos e 20-40 ppm referentes aos carbonos metílicos e metilênicos são monitoradas. O percentual de epoxidação alcançado é calculado por:

$$\% \text{ Epoxidação} = \left(\frac{A_{56,0-59 \text{ ppm}}}{A_{56,0-59 \text{ ppm}} + A_{125-143 \text{ ppm}}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 3.2}$$

Quanto às análises por CHN o grau de epoxidação é calculado pelo percentual de oxigênio incorporado, obtido por diferença entre carbono e hidrogênio.

3.4.2.2 Infravermelho (IV)^(1,10,16,93)

Reações secundárias foram acompanhadas por análise de IV, na qual monitora-se o aparecimento de bandas na região a 3600 cm^{-1} , características de grupo $-\text{OH}$. As amostras foram dissolvidas em THF (tetrahidrofurano) para obtenção de um filme com posterior secagem e análise em placas de NaCl com a obtenção da análise em transmitância compreendendo a região entre 700 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . A resolução utilizada foi de 4 cm^{-1} .

3.4.2.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Para esta análise pesaram-se 4 mg de amostra, utilizando-se como solvente THF e colunas de stiragel Waters com uma faixa de massa molecular compreendida entre 1500 e 10^6 .

3.4.2.4 Viscosidade em solução diluída

Para a determinação da viscosidade em solução diluída utilizou-se um viscosímetro de diluição do tipo Ubbelohd de diâmetro 0,63mm, figura 3.2, e como solvente o tolueno, a uma temperatura de 23,5°C. Para a determinação dos tempos de escoamento em cada concentração, no mínimo cinco medidas foram realizadas, e estas não devem diferir mais do que 0,1%, para o cálculo do tempo médio. Para a primeira concentração, 15 mL da solução original, na concentração aproximada de 10 g/L, amostra pesada com precisão de 0,1 mg, são introduzidos no viscosímetro. Para as demais concentrações, quantidades calculadas de solvente são adicionados e após a homogeneização da solução os tempos de escoamento são medidos em um equipamento automático.

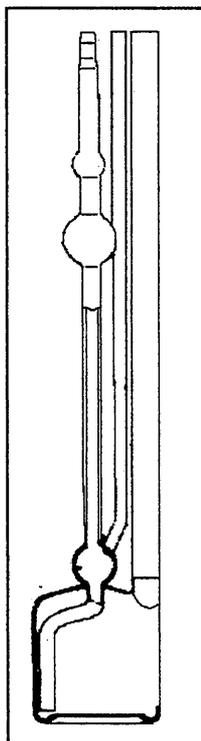


Fig. 3.2:Viscosímetro do tipo Ubbelohd utilizado para realização das medidas de viscosidade

3.4.2.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para avaliação da temperatura de transição vítrea das borrachas epoxidadas em diferentes graus e das borrachas originais as medidas foram realizadas a uma velocidade de aquecimento de 10°C/minuto de -110°C a 30°C, e isoterma a -110°C por 5 minutos sob fluxo de gás nitrogênio. Para estas análises pesaram-se aproximadamente 15mg de amostra em cadinho de alumínio.

3.5 MISTURA DAS BORRACHAS PARA VULCANIZAÇÃO

Prepararam-se formulações contendo somente borrachas puras e misturas de borracha pura com borracha epoxidada, na proporção 70/30, respectivamente. Como agente de vulcanização utilizou-se enxofre, como acelerador CBS, e, óxido de zinco e estearina como aditivos nas proporções indicadas na tabela 3.3.

As proporções foram calculadas tendo como referência 100 partes em massa de borracha, em unidade de phr^(69,93-95).

No anexo I encontra-se tabela com a quantidade em massa usada para cada componente da mistura para um volume total da câmara de mistura de 69 cm³, porém utilizou-se somente 65% do volume desta o que corresponde a 44,85 cm³ em volume de massa.

Tabela 3.3: Formulações empregadas nas misturas das borrachas BR47n, BR70n, e BR4728, BR7031; onde n= não-epoxidada.

	Formulação1 (F1)	Formulação2 (F2)	Formulação3 (F3)	Formulação4 (F4)
Borracha BR não-epoxidada	70			
Borracha BR epoxidada	30			
ZnO	2,5			
Estearina	1,0			
CBS	2,5			
Enxofre	1,66	2,5	3,0	3,5

As formulações obtidas, de borracha pura, utilizadas como referência, assim como das misturas, borracha epoxidada com grau de epoxidação aproximado a 30%, estão codificadas na tabela 3.4, onde o terceiro e quarto algarismos indicam o grau de epoxidação da borracha.

Tabela 3.4: Código usado para as formulações efetuadas.

Código da mistura	Borrachas envolvidas		Grau de epoxidação da borracha	Formulação empregada
	não epoxidada	epoxidada		
BR47n1	BR47	-	-	F1
BR47n4				F4
BR47281	BR47	BR4728	28%	F1
BR47282				F2
BR47283				F3
BR47284				F4
BR70n1	BR70	-	-	F1
BR70311	BR70	BR7031	31%	F1
BR70312				F2
BR70313				F3
BR70314				F4

Onde n= borracha não-epoxidada

Os parâmetros de mistura como rotação do misturador, tempo de adição e tempo total da mistura encontram-se descrito na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Parâmetros de mistura em reômetro Haake para o sistema Br não epoxidado/BR epoxidado.

Tempo (min)	Rotação (rpm)	Temperatura (°C)	Objetivo
0-2	5	50	Adição das borrachas
2-4	0	50	Atingir o equilíbrio térmico da mesma
4-14	85	50	Adição dos demais componentes e homogeneização da mistura
			$\cong 6,15$ ZnO e ác. esteárico $\cong 8,15$ Enxofre e CBS

A figura 3.3 apresenta a curva típica torque *versus* tempo obtida em um dos experimentos de mistura realizados.

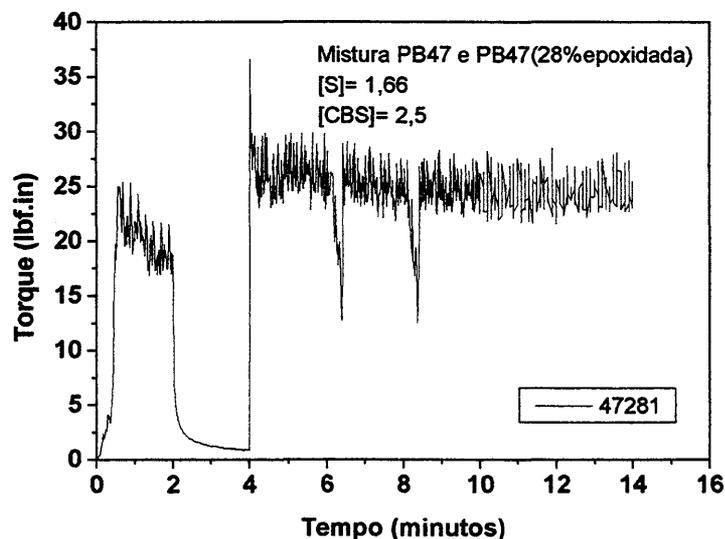


Fig. 3.3: Torque *versus* tempo para a mistura constituída de 70 phr de BR47n com 30 phr de BR47 epoxidada 28% (BR4728), [S] =1,66 phr, [CBS] = 2,5 phr, [ZnO] = 2,5 phr e [ácido esteárico]=1,0.

Acompanhando os dados de torque da mistura que está sendo processada é possível verificar o tempo necessário para que o mesmo se torne constante, fator este indicativo da homogeneidade da mistura. Os picos de decaimento do torque observados na figura são

referentes as etapas em que ocorrem a inserção dos componentes ZnO e ácido esteárico, para o primeiro decaimento e enxofre e CBS, para o segundo decaimento, respectivamente.

Após a mistura, as amostras foram deixadas em repouso por 24 horas e vulcanizadas em prensa hidráulica, em uma placa de espessura de 2 mm e dimensões de 15x15 cm, a uma pressão de 200 lbf.in, a 150°C. O tempo de vulcanização utilizado é determinado a partir da curva reométrica, obtida para cada uma das formulações realizadas, na qual determina-se o tempo ótimo de vulcanização expresso como t_{90} , ou seja, tempo necessário para que seja atingido 90% do torque máximo; sendo estas realizadas na temperatura de 150°C^(1,95) em um reômetro de disco oscilatório, como apresentado na figura 3.4.

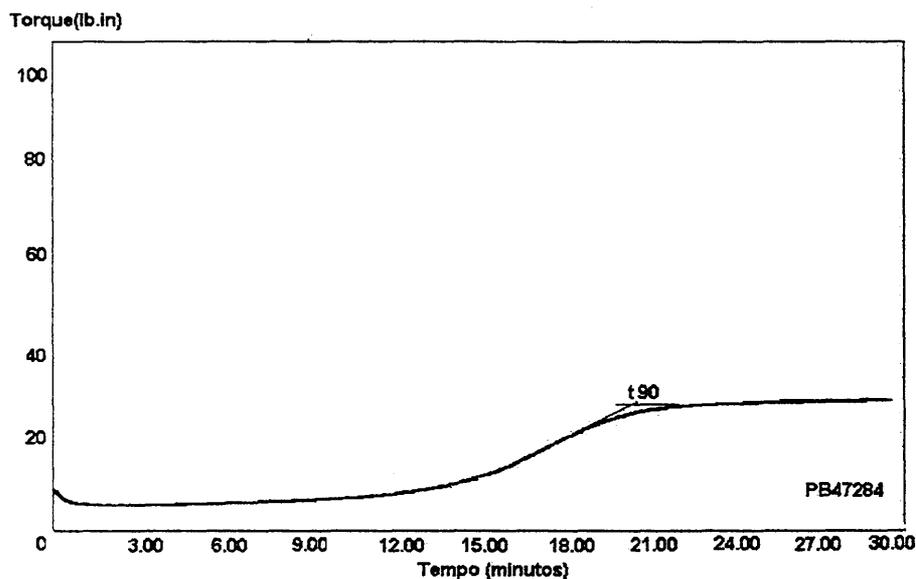


Fig. 3.4: Curva reométrica da amostra de BR47284, t_{90} = 20.88 minutos.

O valor do t_{90} é calculado a partir da equação:

$$t_{90} = (MH-ML) \times 0.9 + ML \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde: ML = torque mínimo e MH= torque máximo

3.6 MEDIDAS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO

As amostras vulcanizadas foram submetidas a ensaios de tensão-deformação com a finalidade de avaliar-se as propriedades mecânicas das misturas obtidas e a densidade de reticulação. Cada amostra foi submetida a deformação uniaxial até sua ruptura, na velocidade de 10 mm/min e na temperatura entre 20-25°C. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal para ensaio de materiais equipada com célula de carga de 20N

Para cada amostragem 3 a 5 corpos de prova foram submetidos ao ensaio para a obtenção dos valores médios. Estes corpos de prova são presos entre garras conforme figura 3.5 (a) e deformados até sua ruptura. Os corpos de prova são obtidos a partir do corte das placas com uma faca confeccionada segundo a norma ASTM D412⁽⁹⁶⁾, figura 3.5 (b).

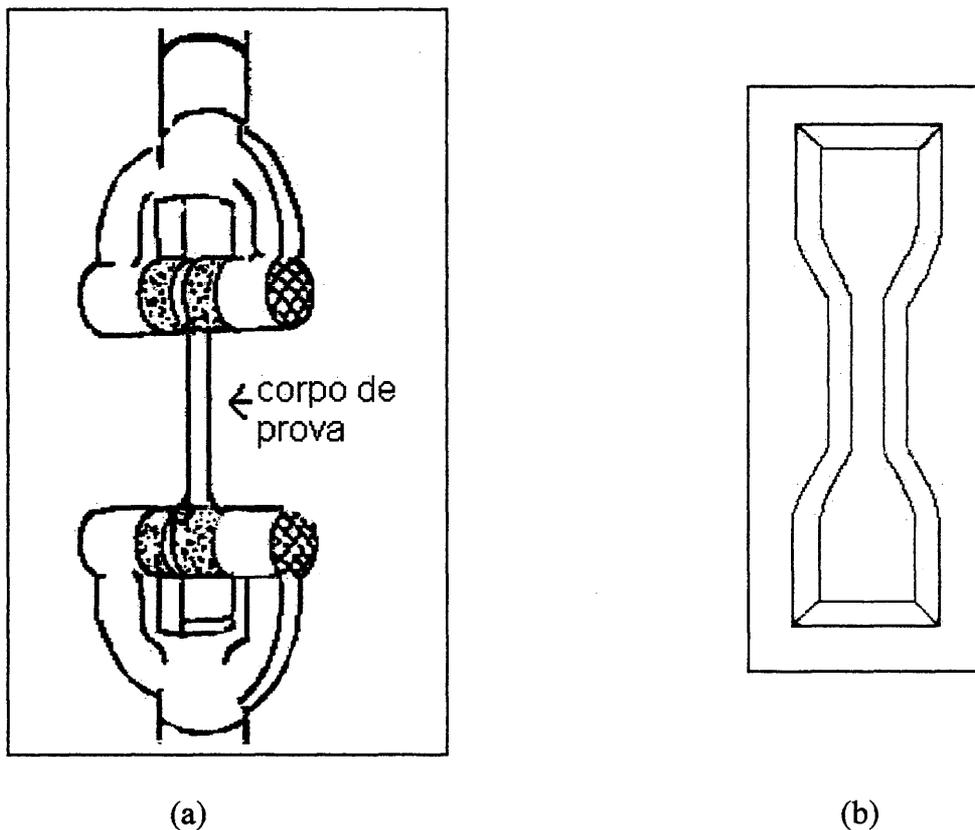


Fig. 3.5: (a) Corpo de prova fixado nas garras para teste de tensão-deformação, (b) Modelo da faca de corte utilizada para a obtenção dos corpos de prova⁽⁹⁷⁾.

A figura 3.6 apresenta uma curva típica de ensaios de tensão-deformação.

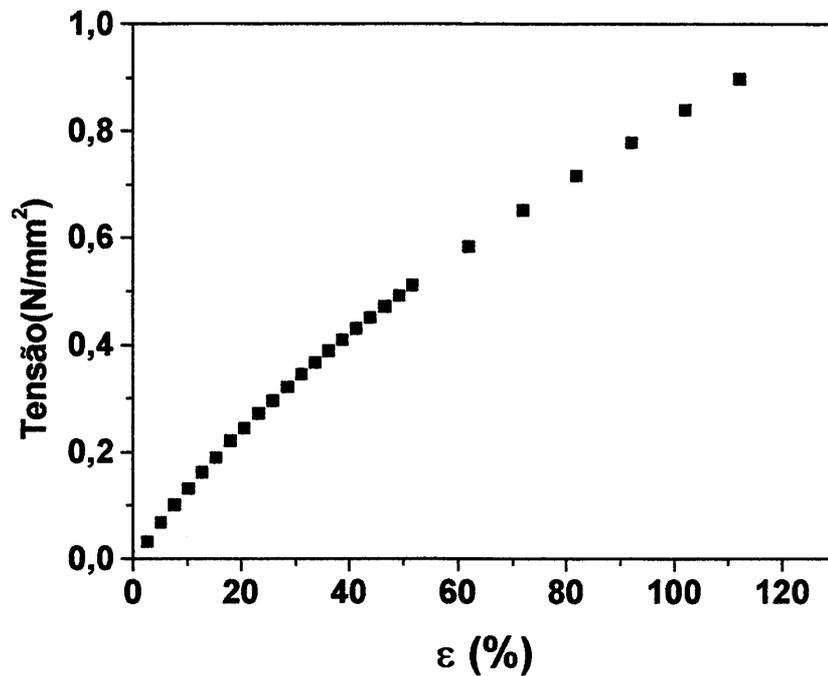


Fig. 3.6: Curva típica de ensaio de tensão-deformação.

Os dados obtidos são, então, tratados segundo a teoria de Mooney-Rivlin para o cálculo de μ , ν/V e M_c . Deste tratamento matemático obtém-se gráficos de tensão reduzida *versus* $1/\alpha$ do qual obtém-se o valor de $2C_1$ e, por consequência, o valor de ν/V e de M_c .

A figura 3.7 apresenta uma curva de tensão reduzida *versus* $1/\alpha$ para obtenção dos parâmetros acima citados.

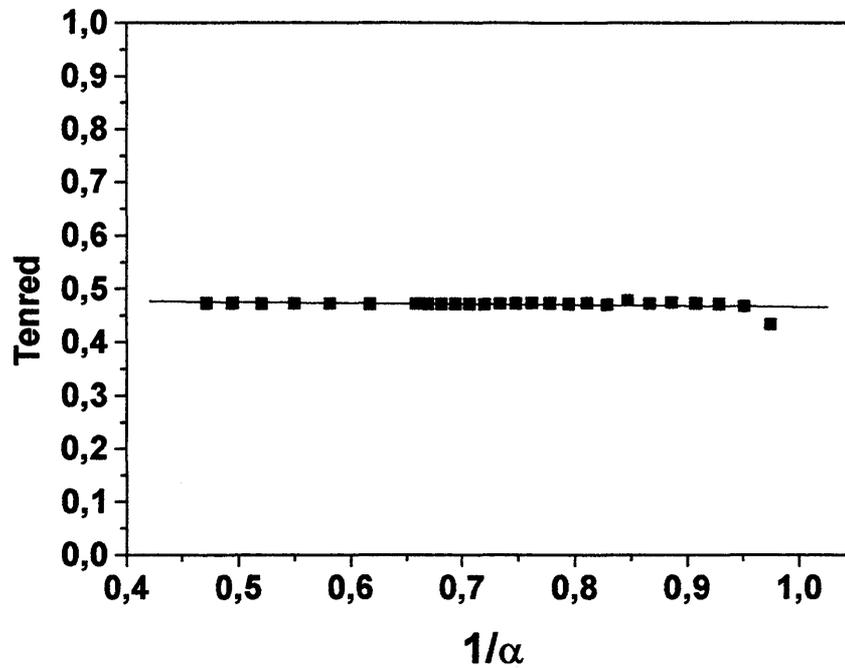


Fig. 3.7: Gráfico Mooney-Rivlin, tensão-reduzida *versus* 1/α.

Do gráfico acima, por extrapolação a deformação infinita, obtém-se o valor de $2C_1$, o qual é uma constante, e com o tratamento matemático conforme demonstrado abaixo obtém-se o valor de ν/V (densidade de reticulação da cadeia) e de M_c .

$$2C_1 = \frac{\nu}{V} RT(K) \quad \text{Equação 3.4}$$

sendo R = constante molar dos gases = 8.314 Nmm /mol.K e T = temperatura no momento do ensaio (Kelvin) teremos:

$$(\nu/V) = 0,47\text{Nmm}^{-2} / (8.314\text{Nmm/molK} \times 298\text{K})$$

$$(\nu/V) = 1,90 \cdot 10^{-4} \text{ mols de cadeia por cm}^3 .$$

$$M_c = \rho / (\nu/V) \text{ onde } \rho = 0, 892 \text{ g/cm}^3$$

$$M_c = 4695 \text{ g/mol}$$

3.7 TESTE DE INCHAMENTO

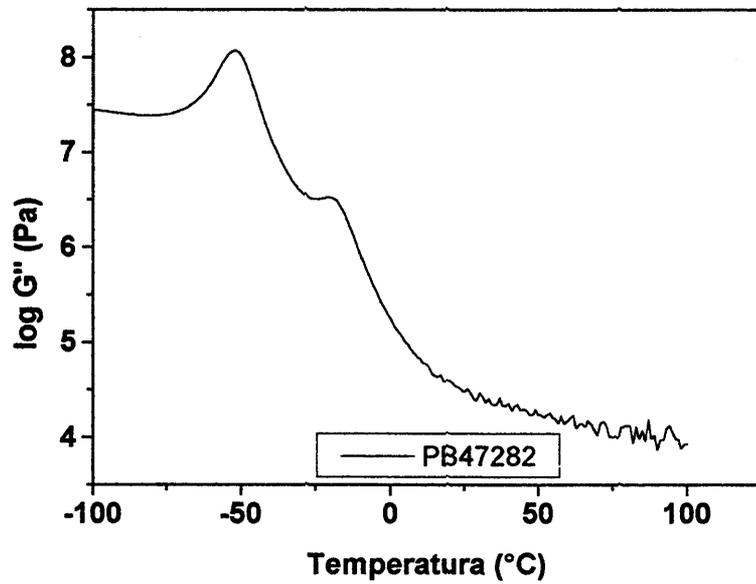
Para a avaliação do grau de inchamento e, conseqüentemente, a avaliação da densidade de reticulação, as amostras foram submetidas a análise de inchamento em tolueno e THF, a 35°C, sendo cada amostragem composta por 3 a 5 ensaios, obtendo-se o valor médio. Nesta análise as amostras são colocadas no solvente e imersas em um banho de água termostaticado a 35°C até atingirem o equilíbrio, fato este constatado pela constância no peso. Ao atingirem o equilíbrio as amostras são retiradas e transferidas para outro frasco, previamente pesado para que, posteriormente, faça-se a pesagem do frasco mais amostra e tenha-se o peso da amostra inchada. Após, as amostras são colocadas em estufa a vácuo para secagem, desta forma, ter-se-á o peso da amostra seca. Com estes dados aplica-se a fórmula, citada no item 2.7.2, obtendo-se o grau de inchamento.

3.8 MEDIDAS DINÂMICO-MECÂNICAS (DMTA)

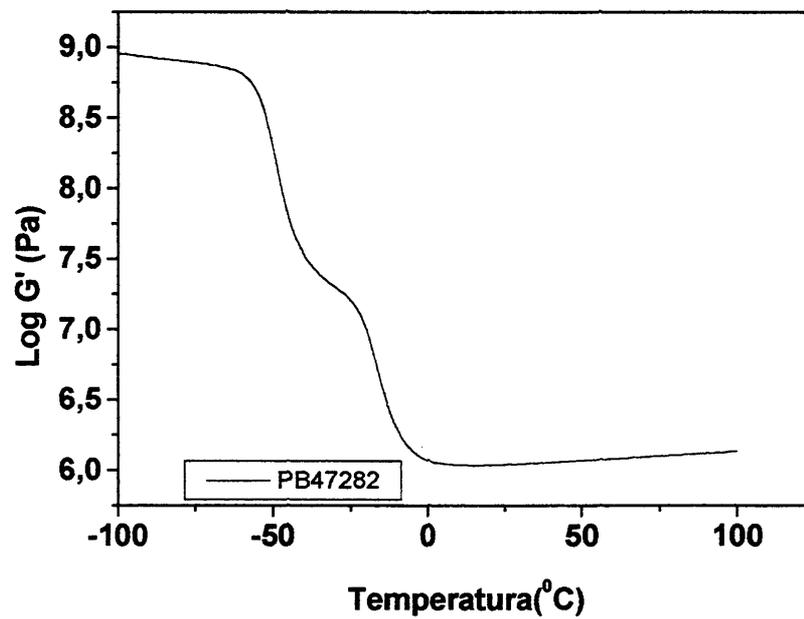
Propriedades reológicas, em particular os módulos dinâmicos de perda e armazenamento bem como a tangente de perda denominada como $\tan \delta$ são determinadas a partir de medidas dinâmico-mecânicas. Vantagens destas em relação a medidas de DSC residem no fato de sua maior sensibilidade quando pretende-se investigar a T_g e a ocorrência de transições moleculares secundárias.

Taxas de temperatura de 2-4 °C/minuto são normalmente usadas, com relação a frequência múltiplos experimentos podem ser realizados na faixa de 0,5-2°C/minuto. Se a velocidade de aquecimento for muito alta em relação às frequências escolhidas, a densidade de pontos adquiridos, principalmente durante transições, será significativamente reduzida⁽⁵²⁾.

As medidas foram realizadas em uma taxa de aquecimento de 2°C/minuto, com frequência de 1 Hz, utilizando-se módulo de torção retangular, compreendendo a faixa de temperatura de -100°C a 100°C em um equipamento ARES 35. A figura 3.8 apresenta uma análise típica dinâmico-mecânica realizada nestas condições a qual apresenta o módulo de perda, G'' (a), e o módulo de armazenamento, G' (b). A figura 3.9 apresenta o fator de perda, $\tan \delta$.



(a)



(b)

Fig. 3.8: Curva do log do módulo de perda G'' (a), e log módulo de armazenamento G' (b), versus temperatura para os vulcanizados das amostras originais e respectivas misturas 70/30 BR47n/BR4728 obtido a partir da análise dinâmico-mecânica.

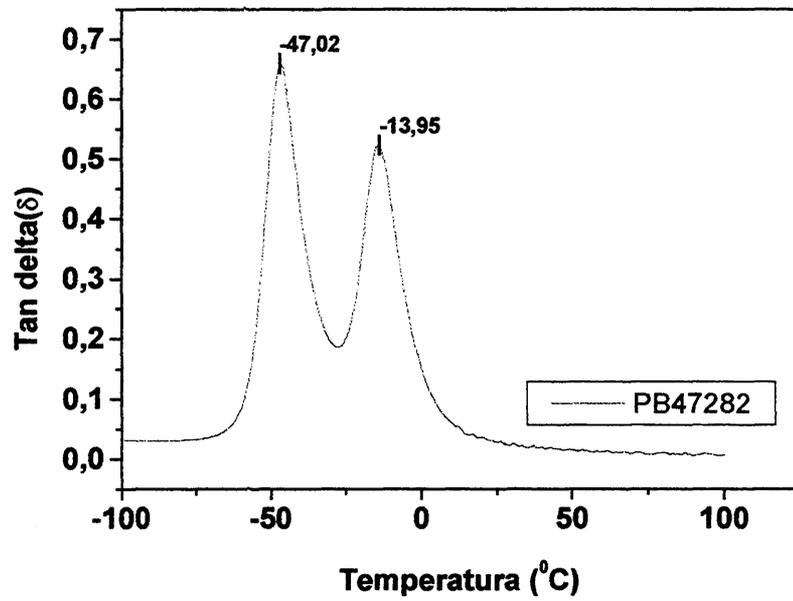


Fig. 3.9: Curva tan delta (δ) *versus* temperatura para os vulcanizados 70/30 BR47n/BR4728 obtido da análise dinâmico-mecânica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como relatado anteriormente pretende-se, com o presente trabalho, descrever o comportamento de borrachas de polibutadieno com diferentes microestruturas, diferentes percentuais de unidades 1,2, frente à epoxidação. A epoxidação deve ocorrer sem gelificação do sistema e sem um número significativo de reações secundárias.

Paralelamente, foram avaliadas algumas propriedades das borrachas epoxidadas puras em solução e em formulações contendo 30% de borracha epoxidada e, 70% das borrachas não epoxidadas, em massa. A vulcanização foi efetuada com enxofre tendo o CBS como acelerador. A densidade de reticulação foi avaliada a partir de medidas de tensão deformação e inchamento. Em medidas dinâmico-mecânicas, as misturas vulcanizadas, 70/30, apresentam duas Tg distintas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BORRACHAS DE POLIBUTADIENO EPOXIDADAS

As borrachas de polibutadieno designadas como BR47, BR70, BR80 e BRcis distinguem-se pela sua microestrutura apresentando, respectivamente, 47, 70, 80 % em mol de unidades 1,2 enquanto a BRcis é constituída de, praticamente, 100% de unidades *cis*. Esta composição foi determinada a partir de análises de RMN de ¹H.

Como sistema de epoxidação utilizou-se o perácido fórmico gerado *in situ* segundo condições semelhantes às utilizadas para o sistema de borrachas SBR⁽⁹³⁾ e utilizadas por Gnecco e colaboradores⁽¹¹⁾ aplicada a uma borracha natural de massa molecular 84.000g/mol.

Uma borracha epoxidada difere da não epoxidada pela presença do anel epóxido substituindo uma ligação dupla. Consequentemente, a unidade repetitiva epoxidada difere quimicamente da unidade não modificada.

Esta modificação química pode ser detectada por análise de RMN de hidrogênio e de carbono assim como por infravermelho.

No presente estudo, um dos aspectos de grande importância e de envolvimento foi a quantificação do grau de epoxidação das borrachas em função do tempo e das condições reacionais.

Esta quantificação foi realizada por RMN de ^1H , que apesar de algumas dificuldades, é um dos métodos mais utilizados por trabalhos similares descritos na literatura pela facilidade na preparação da amostra e sua rápida resposta e precisão.

Uma análise por infravermelho (IV) torna-se praticamente impossível, pois não existem bandas de fácil identificação no polibutadieno epoxidado, que possam ser utilizadas para normalizar e quantificar os resultados.

O método da titulação direta não foi aplicado, pois segundo a literatura⁽¹⁶⁾, quando aplicado a borracha natural só se mostrou eficiente para graus de epoxidação de no máximo 10%.

4.1.1 Determinação do grau de epoxidação por RMN

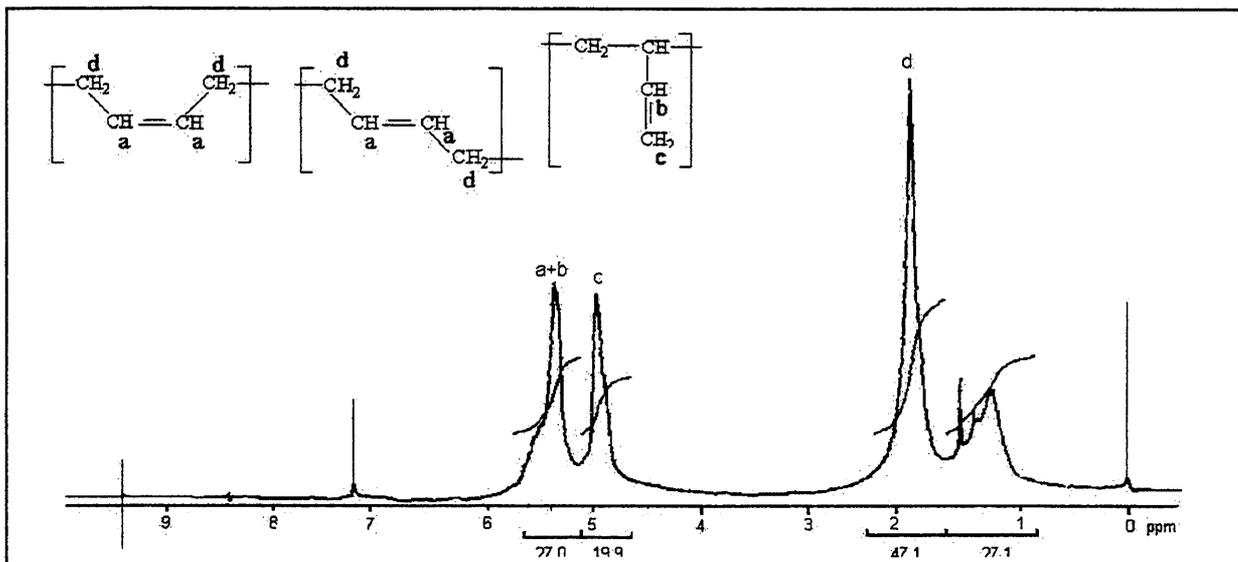
As figuras 4.1 (a), (b) e (c) apresentam espectros de RMN de ^1H característicos da amostra de polibutadieno 47% vinil normal (BR47) e polibutadieno 47% vinil epoxidado 33% (BR4733) e 50% (BR4750), respectivamente, com a identificação dos hidrogênios utilizados no cálculo do percentual de epoxidação. Comparando-se o espectro da borracha normal com o da epoxidada observa-se o aparecimento de dois novos picos, em 2,7 e 2,9 ppm, característicos dos hidrogênios ligados ao anel epóxido. Como para cada grupo epóxido introduzido é consumido uma ligação dupla observa-se uma diminuição dos picos referentes as unidades *cis-trans* 1,4 e unidades 1,2 enquanto ocorre um aumento dos picos referentes ao anel epóxido conforme o acréscimo do grau de epoxidação. Cabe salientar, a percepção da diminuição primeiramente dos picos referentes as unidades *cis-trans* 1,4. Ocorre, também, um aumento primeiramente do pico a 2,7 ppm característico do anel epóxido com configuração *cis*; fatos estes que concordam com dados teóricos sobre reatividade destas estruturas⁽⁶⁾. Outra importante observação é a ausência de sinais referentes a hidrogênios ligados a um oxigênio, sinais a 4,0 ppm, principalmente no espectro 4.1 (c), o qual apresenta 50% de borracha epoxidada, o que indica a não ocorrência de reações laterais de abertura do anel epóxido.

O grau de epoxidação foi determinado a partir dos valores das áreas unitárias dos hidrogênios ligados ao anel epóxido e dos hidrogênios das ligações duplas ($=\text{CH}-$) das unidades estruturais *cis-trans* 1,4 e unidades 1,2 segundo a equação 3.1, item 3.4.2.1, dada por:

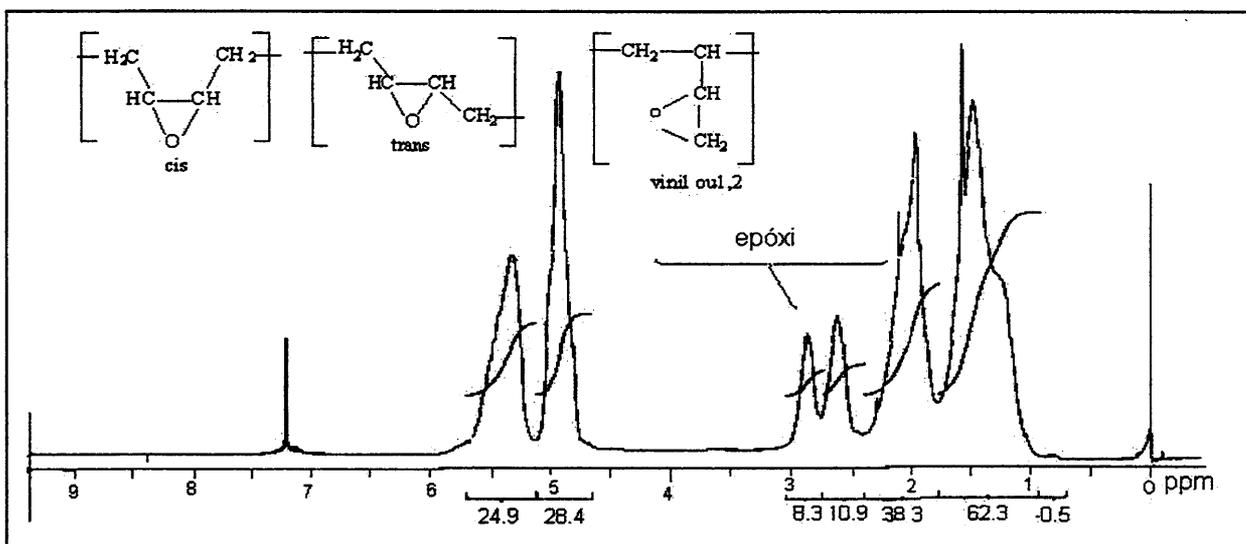
RESULTADOS e DISCUSSÕES

$$\% \text{Epoxidação} = \left(\frac{A_{\text{Hunitária } 2,70-3,0 \text{ ppm}}}{A_{\text{Hunitária } 2,70-3,0 \text{ ppm}} + A_{\text{Hunitária } 5,0 \text{ ppm}} + A_{\text{unitária } 5,5 \text{ ppm}}} \right) \times 100$$

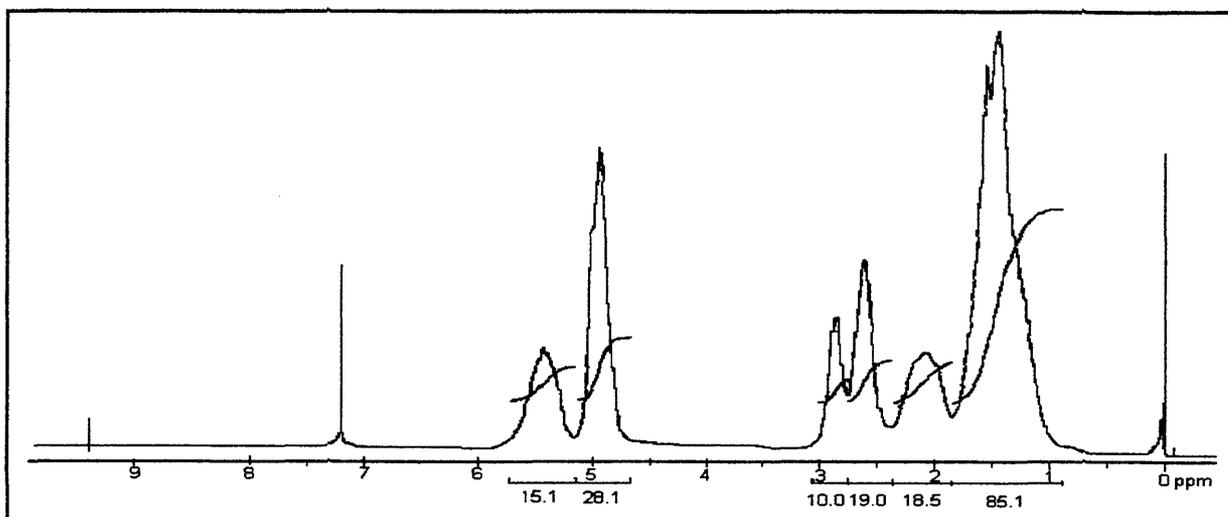
Outros espectros encontram-se no anexo II.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.1: Espectro de RMN de ^1H da amostra de Polibutadieno 47% vinílico (a) não epoxidada (BR47), (b) 33% epoxidado (BR4733) e (c) 50% epoxidado (BR4750)

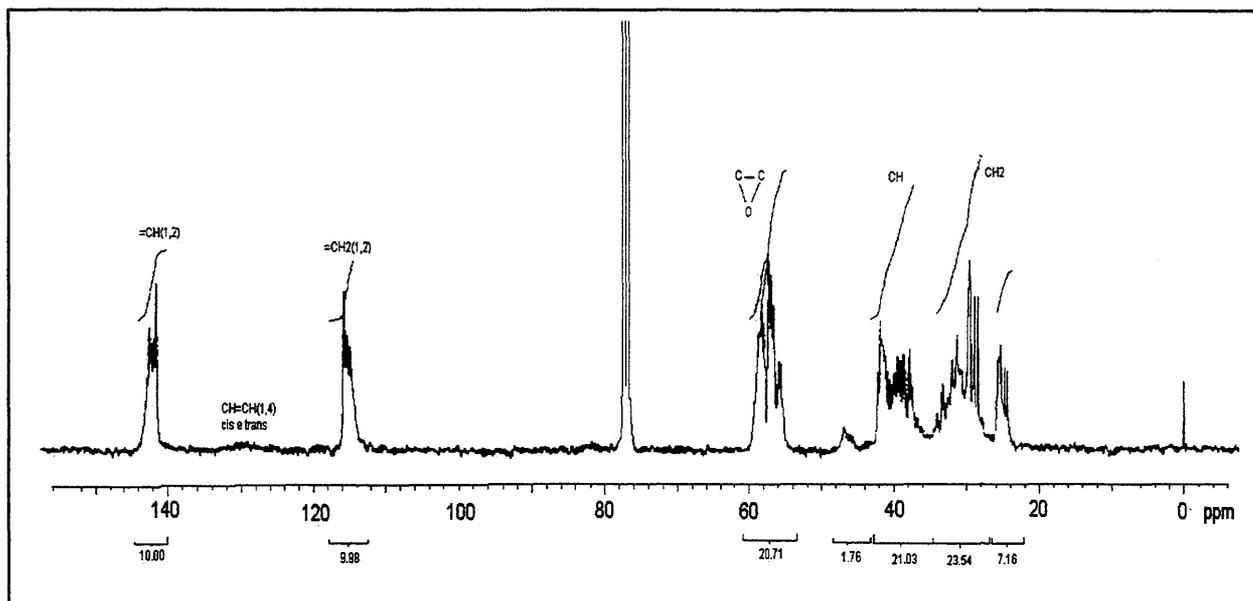
As figuras 4.2 (a), (b) e (c) apresentam espectros de RMN de ^{13}C realizados para comparação com os resultados obtidos por RMN de ^1H . O espectro de RMN de ^1H da amostra BR47 encontra-se na figura 4.1 (c) e os das amostra BR70 e BR80 epoxidada encontram-se no anexo III.

Os espectros de ^{13}C apresentam sinais característicos dos carbonos ligados ao anel epóxido, bem como sinais referentes aos carbonos olefínicos, metílicos e metilênicos. Outra observação importante demonstrada no espectro de RMN de ^{13}C é a ausência de sinais a 130 ppm nos espectros (a) e (b), região referente aos carbonos olefínicos da estrutura *cis* e *trans* do polibutadieno, presentes porém no espectro (c). Este fato nos leva a concluir que todas as duplas ligações referentes as estruturas *cis* e *trans* já foram epoxidadas nestas amostras, restando somente as duplas ligações da estrutura 1,2 disponíveis a reação de epoxidação. Este fato é observado para altos graus de epoxidação em polibutadienos com baixo teor vinílico, por exemplo na BR47 utilizada. Em borrachas de polibutadieno com teor vinílico alto, por exemplo, a BR80 este fato já é observado em graus menores de epoxidação, pois sua estrutura é basicamente formada por ligações duplas vinílicas.

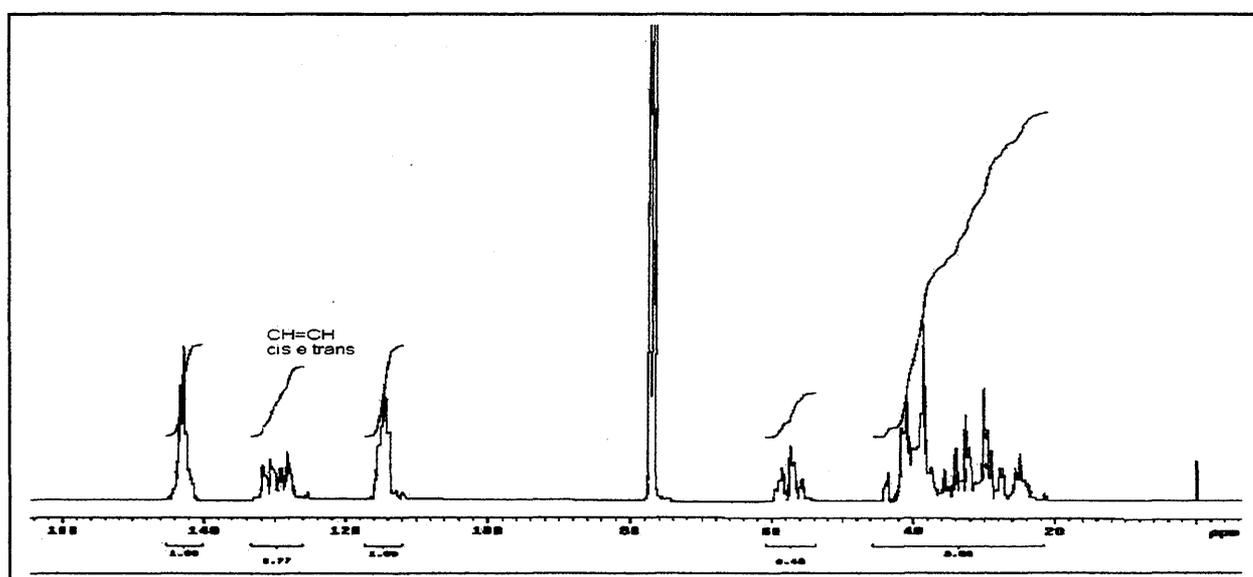
RESULTADOS e DISCUSSÕES

O grau de epoxidação foi determinado a partir dos valores das áreas a 56-59 ppm, referentes aos carbonos ligados ao anel epóxido, e 125 -143 ppm referentes aos carbonos das estruturas *cis-trans* 1,4 e unidades 1,2, conforme equação 3.2, item 3.4.2.1, dada por:

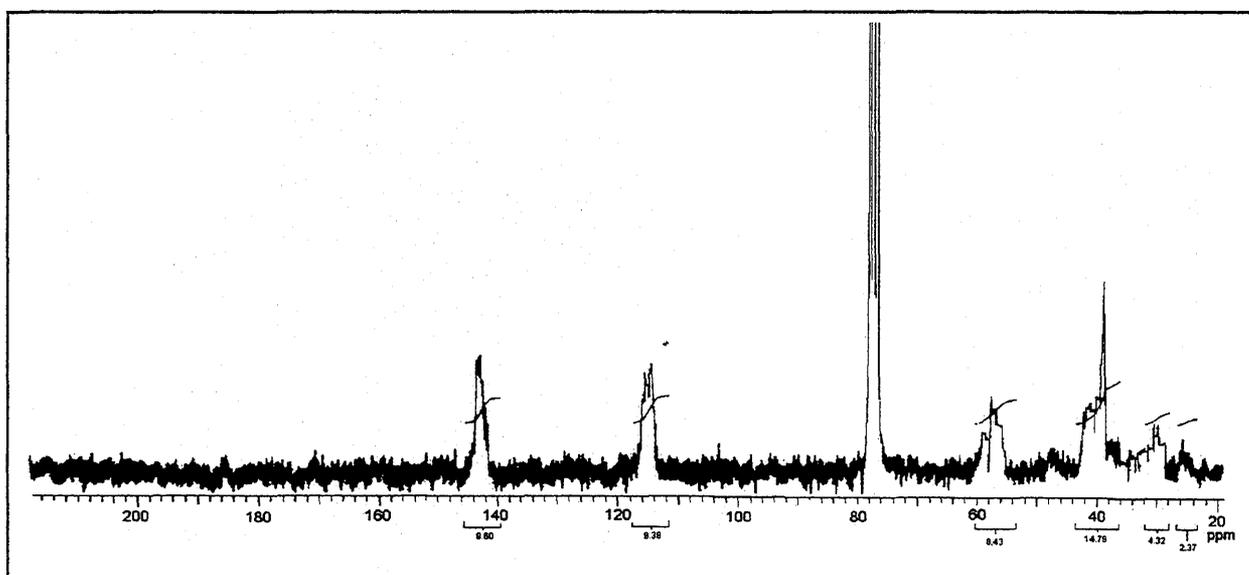
$$\% \text{ Epoxidação} = \left(\frac{A_{56,0-59 \text{ ppm}}}{A_{56,0-59 \text{ ppm}} + A_{125-143 \text{ ppm}}} \right) \times 100$$



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.2: Espectro de RMN de ^{13}C da amostra de BR47% vinil 52% epoxidada (a), BR70% vinil 15% epoxidada (b) e BR80% vinil 32% epoxidada (c).

Pelos espectros das figuras 4.1 e 4.2 apresentados observa-se a inexistência de sinais característicos para álcoois, no caso de RMN de ^1H na região de 4,0 ppm e para ^{13}C na região entre 65-95 ppm, esta referindo-se também a peróxidos⁽¹⁰⁾. Este resultado vem confirmar os obtidos por análise de IV.

A tabela 4.1 apresenta os valores para o grau de epoxidação calculados por RMN de ^1H , por RMN de ^{13}C e por análise elementar, CHN. A análise de CHN de algumas borrachas consiste na determinação de carbono e hidrogênio e, por diferença, a determinação do percentual, em massa, de oxigênio. Tinha-se por finalidade a comparação com os valores determinados por outros métodos, visto que é citada na literatura como método provável de ser aplicado⁽¹⁶⁾. Observa-se boa concordância entre os valores obtidos nas diferentes análises. A variação entre os resultados de uma mesma amostra está relacionada a erros experimentais dos diferentes métodos.

Tabela 4.1: Comparação dos resultados obtidos para o grau de epoxidação calculados por RMN de ^1H , RMN de ^{13}C e por CHN.

Amostra	RMN de ^1H	RMN de ^{13}C	CHN
BR47	50%	52%	57%
BR70	17%	15%	16%
BR80	33%	32%	39%

4.1.2 Controle de reações secundárias por Infravermelho (FTIR)

Para a avaliação de reações secundárias as amostras foram submetidas a análise de FTIR, comumente referida como análise de IV, a qual baseia-se na existência de vibrações de grupos de átomos que apresentam frequências de absorção características. Os resultados confirmam os obtidos por análise espectroscópicas de RMN de ^1H . Para as condições reacionais utilizadas em nosso estudo produtos provenientes de reações secundárias não foram detectados. A figura 4.3 apresenta espectros sobrepostos para a amostra de BR47 epoxidada em diferentes graus na qual observa-se a ausência de banda na região de 3600 cm^{-1} nos diferentes graus de epoxidação apresentados, região esta característica de grupo – OH, o que induz a concluir que não ocorreram reações secundárias ou abertura do anel epóxi no sistema de epoxidação utilizado.

Ao se epoxidar a BR*cis* foi possível atingir graus de epoxidação de até 65% sem percepção de reações secundárias, porém amostras acima deste valor apresentaram-se insolúveis em THF (Tetrahidrofurano) e DMSO (Dimetilsulfóxido) mesmo a quente⁽⁹⁸⁾. Este comportamento pode ser relacionado a uma insolubilização destas amostras nos referidos solventes. Para verificar se produtos secundários se formaram uma pequena quantidade da amostra sólida foi colocada entre duas placas de NaCl e realizado um espectro de IV. Apesar da má resolução adquirida para esta amostra foi possível observar a ausência de banda a 3600 cm^{-1} , anexo IV.

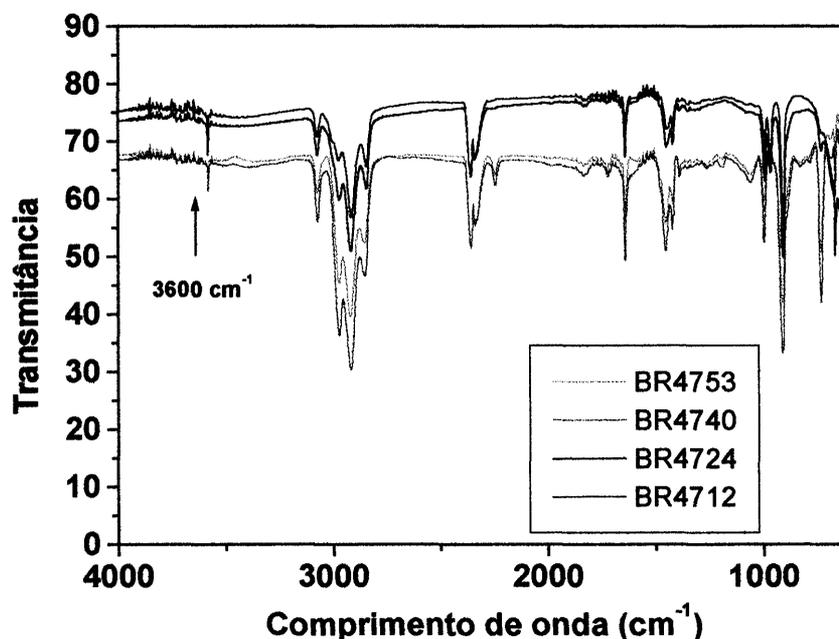


Fig. 4.3: Análise de FTIR da amostra de polibutadieno BR47% vinil 12%, 24%, 40% e 50 % epoxidada.

4.1.3 Controle da degradação por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Uma das preocupações, ao se modificar polímeros, é quanto à degradação dos mesmos durante o processo. Esta degradação pode ocorrer com diminuição da massa molecular, aumento ou reticulação do material. A reticulação torna o material insolúvel, o que é até certo ponto fácil de constatar e o processo de diminuição da massa molecular passível de ser detectado por GPC.

No GPC as moléculas solvatadas são forçadas, sob fluxo contínuo de um solvente, a fluir nos interstícios e poros de um gel presente em uma coluna ou em um “set” de colunas. O tempo de permanência da macromolécula na coluna depende do caminho percorrido pela mesma. Macromoléculas pequenas permanecem mais tempo na coluna, pois conseguem entrar nos poros maiores e menores, enquanto moléculas muito grandes apenas passam nos poros maiores e nos interstícios. Tem-se, desta forma, uma separação das macromoléculas pelo seu tamanho na solução, ou seja, pelo seu volume hidrodinâmico, o qual depende da interação polímero-solvente, sendo comparado ao volume hidrodinâmico de um polímero

RESULTADOS e DISCUSSÕES

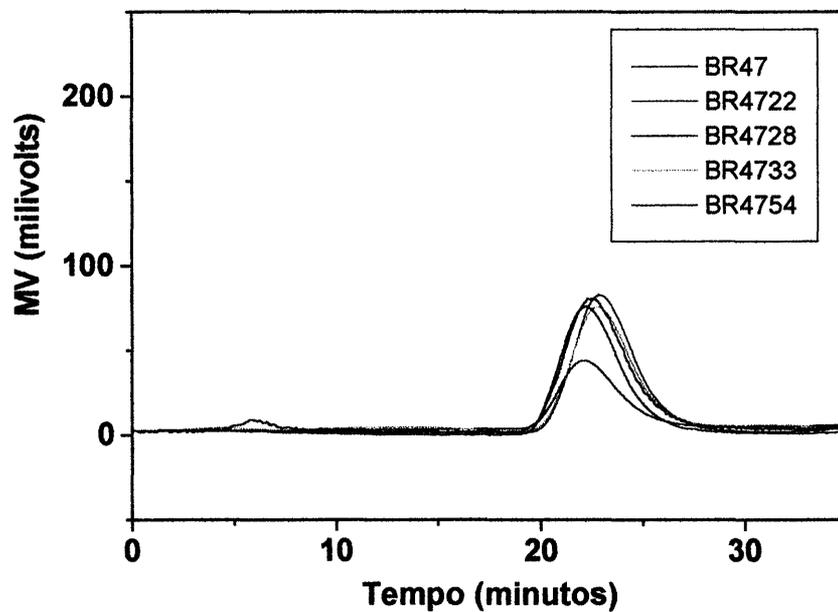
padrão, normalmente, o poliestireno. O GPC é um método relativo de análise, requerendo portanto, uma curva de calibração a partir da qual são calculadas as massas moleculares.

Para o controle da degradação das borrachas durante a epoxidação, as amostras epoxidadas foram submetidas à análise de GPC e a partir dos dados, tendo como padrão o poliestireno, calcularam-se as respectivas massas moleculares e a polidispersão, tabela 4.2. A figura 4.4 (a), (b) e (c) apresenta os cromatogramas das amostras de BR47, BR70 e BR80 de partida e epoxidadas.

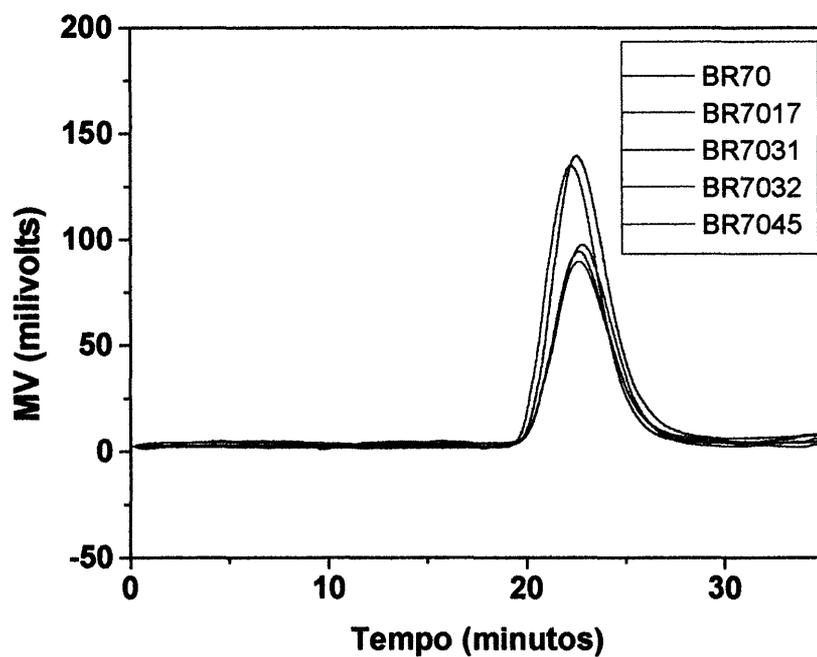
Tabela 4.2: Determinação por GPC das massas moleculares das amostras em estudo.

Borrachas	Mn	Mw	DPM
BR47 original	227500	475700	2.09
BR4722	183100	327230	2.45
BR4728	190200	433000	2.85
BR4733	172340	351400	2.04
BR4754	197220	602430	3.05
BR70 original	247270	496360	2.00
BR7017	216190	386600	1.79
BR7031	200690	390830	1.95
BR7032	204120	383560	1.88
BR7045	187670	366330	1.95
BR80 original	289105	541870	1.87
BR8013	196090	360350	1.84
BR8030	289550	513600	1.77
BR8038	197260	555510	2.37

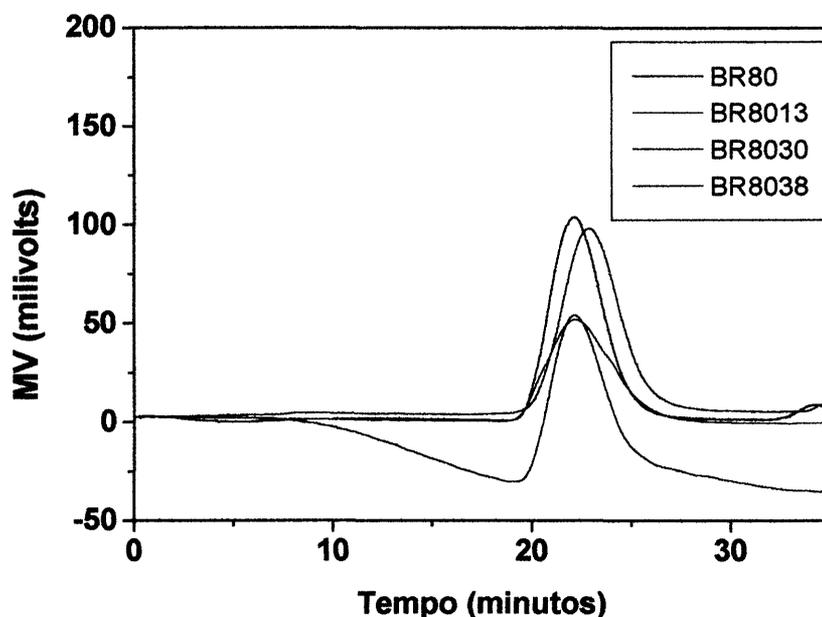
RESULTADOS e DISCUSSÕES



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.4: Cromatogramas das amostras de BR47 original e epoxidada (a), BR70 original e epoxidada (b) e BR80 original e epoxidada (c).

Pela figura 4.4 observa-se que, apesar de termos um aumento no conteúdo de epóxido, as curvas das distribuição das massas moleculares, praticamente, se sobrepõem. As pequenas variações na polidispersão, devem ser atribuídas a modificação química que a inserção do oxigênio provoca na cadeia e não à degradação. Se ocorresse degradação, um aumento mais significativo e sistemático na polidispersão com o aparecimento de uma distribuição bimodal, deveria ser observada.

Uma análise quanto as variações das massas moleculares é difícil de ser feita, visto que, pela epoxidação, se por um lado, aumenta-se a massa molecular pela introdução do oxigênio, por outro lado a modificação da estrutura química do polímero, faz com que a sua interação com o solvente também se altere, podendo os dois fatores se somarem ou se cancelarem, total ou parcialmente, provocando um aumento ou diminuição do volume hidrodinâmico do novelo polimérico, grandeza esta utilizada no cálculo da massa molecular relativa.

Trabalhos anteriores realizados por Gregório e colaboradores⁽⁴⁾ envolvendo borrachas de polibutadieno (BR) comerciais epoxidadas em um sistema catalítico bifásico e por Crivello et al.⁽⁴⁵⁾ envolvendo BR epoxidado em um sistema redox observaram igualmente pequenas variações nas massa moleculares, em relação ao padrão, com o aumento do grau de epoxidação.

4.1.4 Comportamento das borrachas epoxidadas em solução diluída - medidas de viscosidade

A viscosidade é uma medida da resistência que o material apresenta à fluidez. Como visto anteriormente no item 2.5.4, a viscosidade reduzida de uma solução polimérica diluída estabelece uma relação linear com a concentração e, a partir do valor do coeficiente de Huggins, k' , equação 2.10, item 2.5.4, obtém-se informações sobre a qualidade termodinâmica do solvente em relação ao polímero, que, neste estudo, trata-se do tolueno.

A figura 4.5 apresenta as viscosidades reduzidas em relação à concentração de algumas amostras de borrachas BR47 e BR70 não epoxidadas e epoxidadas.

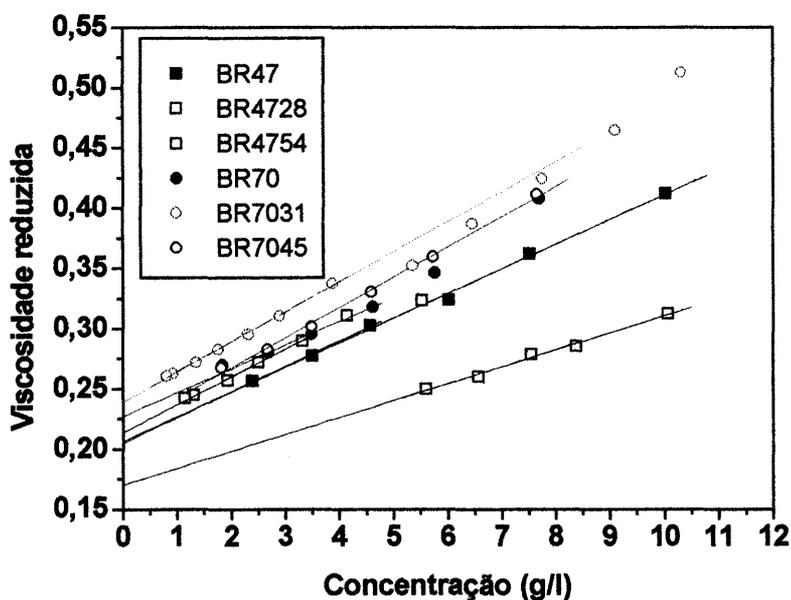


Fig. 4.5: Viscosidade reduzida *versus* concentração para BR47, BR4728, BR4754, BR70, BR7031 e BR7045 a 23,5°C e em tolueno.

RESULTADOS e DISCUSSÕES

Para concentrações das soluções até 5 g/L, observa-se uma relação linear entre a viscosidade reduzida (η_{sp}/c) e a concentração. A partir desta, calculou-se a viscosidade intrínseca e a constante k' , chamada de coeficiente de Huggins, dada por:

$$\frac{\eta_{\text{especifico}}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

Os valores de $[\eta]$ e k' para as diferentes amostras encontram-se na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Valores para $[\eta]$ e k' obtidos a partir do gráfico da viscosidade reduzida *versus* concentração (g/L), a 23,5°C e em tolueno.

Amostra	$[\eta]$	$k'[\eta]^2$	k'	Amostra	$[\eta]$	$k'[\eta]^2$	k'
BR47n	0,205	0,021	0,476	BR70n	0,227	0,020	0,379
BR4728	0,214	0,023	0,503	BR7031	0,239	0,025	0,44
BR4754	0,170	0,014	0,484	BR7045	0,212	0,026	0,583

Como já mencionado anteriormente, item 2.5.4, valores de k' de 0,33 estão relacionados a bons solventes e valores na faixa de 0,5-1,0 são especificados como solventes pobres.

Para todas as borrachas observa-se que o valor de k' ficou em torno de 0,5, valor este que segundo autores^(59,60) é característico de um solvente termodinamicamente pobre, neste caso, o tolueno.

Observa-se um desvio da linearidade para as concentrações maiores do que 5 g/L, o que denota que existem interações intermoleculares entre os novos nestas concentrações.

Além disso, observa-se um comportamento muito semelhante para todas as amostras BR47 e BR70 (amostras originais), com leve acréscimo da viscosidade intrínseca para as amostras BR4728 e BR7031. Com relação à borracha BR4728 (28% epoxidada) observa-se pouca variação no seu comportamento viscosimétrico. Já para um grau de 54% de epoxidação um decréscimo acentuado do valor da viscosidade reduzida é observado. Isto deve estar relacionado ao fato do novelo polimérico, apresentar-se, neste caso, muito menos

solvatado em solução. O mesmo comportamento é observado para a BR70, porém em menor intensidade, nesta borracha apenas uma pequena diferença é constatada entre a amostra normal e as epoxidadas. Para uma descrição ao longo de um intervalo de epoxidação a determinação da viscosidade intrínseca de um maior número de borrachas epoxidadas devem ser efetuadas.

Ao compararmos o comportamento das borrachas não epoxidadas com as epoxidadas frente a medidas de viscosidade observa-se que as borrachas epoxidadas a cerca de 30% apresentam-se mais viscosas, do qual conclui-se que uma expansão do novelo polimérico ocorreu, evidenciada pela maior dificuldade da solução em passar pelo capilar.

O aumento da viscosidade com o aumento do conteúdo de anéis epóxido deve-se à repulsão eletrostática entre grupos polares e da interação polímero-solvente, ambos tendem a expandir o enovelamento da macromolécula. Depois de um certo limite na concentração de grupo epóxido ser alcançado, a diminuição da viscosidade da solução deve-se à deteriorização das propriedades termodinâmicas do solvente⁽⁶⁾.

O mesmo efeito não ocorre para as borrachas com grau de epoxidação próximo a 50%. Neste caso supõe-se que ocorre um fechamento dos novelos em solução em função das interações intermoleculares, pois com a introdução do oxigênio proveniente da reação de epoxidação um aumento na polaridade da cadeia é obtido, o qual favorece este tipo de comportamento.

Danuta⁽⁶⁾ e colaboradores determinaram a viscosidade intrínseca de BR 1,2 e BR 1,4 com baixas massa moleculares. Para a BR com alto teor de 1,2 observaram que a viscosidade intrínseca das amostras epoxidadas sempre foi superior a não epoxidada atingindo um valor máximo entre 30-40% de epoxidação e diminuindo após. Para o BR com pequeno teor de 1,2 (BR 1,4), observaram um valor praticamente constante até 30% de modificação, vindo a decrescer após este grau. Os resultados encontrados neste trabalho para as borrachas de alta massa molecular estão em concordância com os resultados obtidos por Danuta.

4.1.5 Comportamento Térmico

4.1.5.1 Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea depende da natureza química e da microestrutura do polímero.

Pelo fato da análise de DSC basear-se na ocorrência de eventos térmicos que ocorrem em determinados sistemas em função do aquecimento, é possível, a partir desta obter informações do comportamento térmico de um dado material.

Como a epoxidação consiste na substituição de uma ligação dupla entre carbonos por um anel epóxido, o qual contém um átomo de oxigênio, átomo este altamente eletronegativo, tem-se um aumento da polarização do meio conforme o aumento do grau de epoxidação. As forças de atração intermoleculares são intensificadas pela presença do átomo de oxigênio. Desta forma, para que a mobilidade das cadeias poliméricas seja mantida é necessária uma maior quantidade de energia, evidenciada pela elevação da temperatura de transição vítrea dos sistemas.

A figura 4.6 apresenta um termograma típico de DSC da amostra BR4722 investigada no qual demonstra-se o modo como é obtido o valor da Tg.

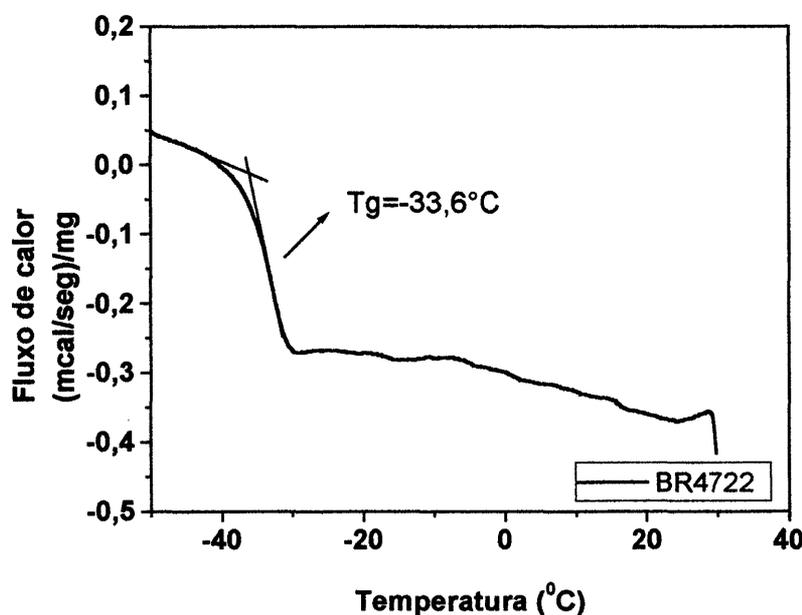


Fig. 4.6: Termograma da amostra de BR4722 (BR47 epoxidada 22%).

RESULTADOS e DISCUSSÕES

Gelling e Burfield em seus estudos envolvendo borracha natural (NR)^(1,16,43) constataram uma dependência linear da temperatura de transição vítrea de borrachas epoxidadas e seu grau de epoxidação. Em nosso trabalho, experimentos realizados com as borrachas BR47, BR70, BR80 e BRcis, todas epoxidadas em diversos graus, demonstraram a mesma dependência linear da temperatura de transição vítrea com o grau de epoxidação, figura 4.7. Observa-se, também, que a temperatura de transição vítrea possui uma dependência em relação ao teor de unidades 1,2 presentes, portanto, as diferenças estão de acordo com a microestrutura (teor de 1,2) da borracha e do grau de epoxidação. Isto deve-se ao fato dos grupos laterais apresentarem somente dois carbonos e uma disposição planar de seus átomos necessitando, portanto, de um maior volume livre para movimentarem-se.

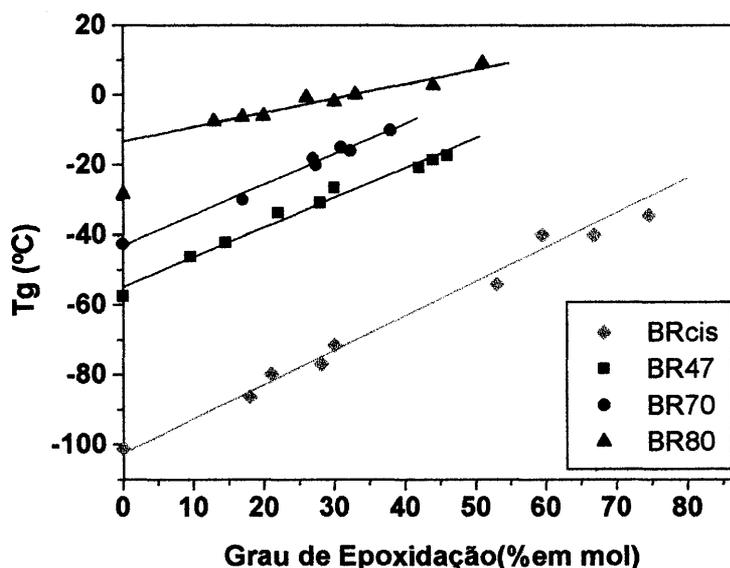


Fig. 4.7: Variação da temperatura de transição vítrea *versus* grau de epoxidação para borrachas BR47, BR70, BR80 e BRcis.

Com relação à BR80 observa-se que ocorre um aumento brusco entre a Tg da borracha pura e sua correspondente epoxidada a 17%. Medidas de DSC para graus de epoxidação mais baixos são necessárias para uma análise mais conclusiva do comportamento nesta região. Observa-se, porém, uma linearidade a partir da amostra epoxidada a 17%.

RESULTADOS e DISCUSSÕES

Observa-se, uma correlação linear entre as Tg's das amostras com seus respectivos graus de epoxidação. A elevação da Tg, varia de 0,7 a 0,9°C por mol % de grupos epóxido introduzidos, valores semelhantes aos registrados por Burfield^(16,43) e seus colaboradores, tabela 4.4. O valor encontrado para a BR80 refere-se somente à linearidade encontrada a partir da amostra 17% epoxidada, sem considerar a borracha normal, caso esta fosse considerada o valor encontrado para a inclinação da reta é de 0,61°C/mol% grupo epóxido. No estudo envolvendo borrachas de SBR's realizadas em nosso laboratório⁽⁹³⁾ o valor de 0,8 K por mol% de epóxido foi encontrado.

Tabela 4.4 Elevação da Tg em função do grau de epoxidação para as borrachas BRcis, BR47, BR70 e BR80.

Borracha	Valor experimental da Tg por DSC	Inclinação da reta °C/mol % grupos epóxi	Coefficiente de correlação da reta
BRcis não epoxidada	-101,1°C	0,92	0,993
BRcis epoxidada 65%	-40,0°C		
BR47 não epoxidada	-57,5°C	0,84	0,991
BR47epoxidada 46%	-17,33°C		
BR70 não epoxidada	-44,5°C	0,87	0,994
BR70 epoxidada 38%	-9,8°C		
BR80 não epoxidada	-28,5°C	0,41	0,974
BR80 epoxidada 51%	9,1°C		

4.2 FATORES QUE INFLUENCIAM O RENDIMENTO DA EPOXIDAÇÃO

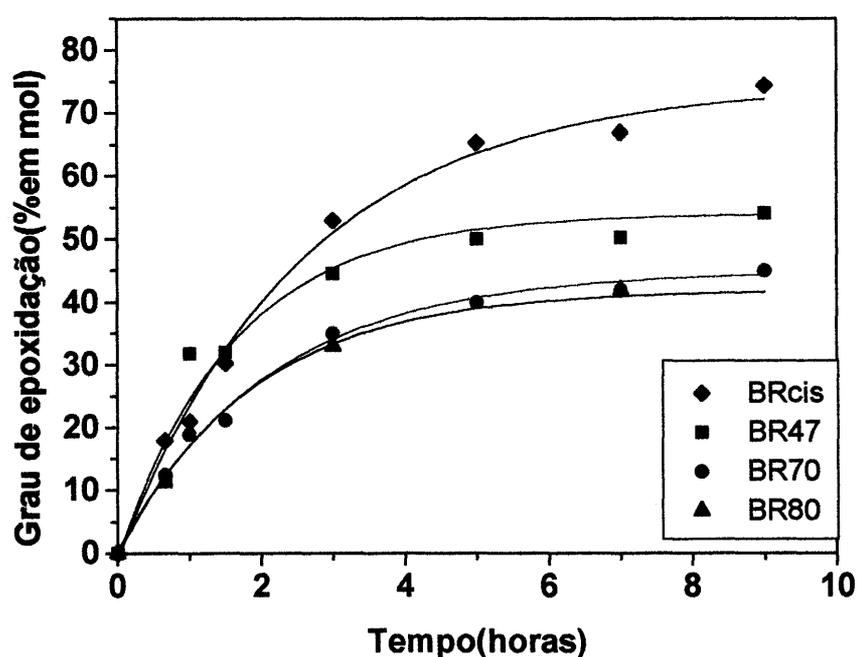
4.2.1 Microestrutura da borracha e Concentração da Solução de Água Oxigenada

Com o intuito de se avaliar a influência da microestrutura da borracha sobre a reação de epoxidação, as borrachas foram epoxidadas, em solução de tolueno, a 50°C, a partir da relação molar de H₂O₂/C=C/HCOOH igual a 3/2/1.

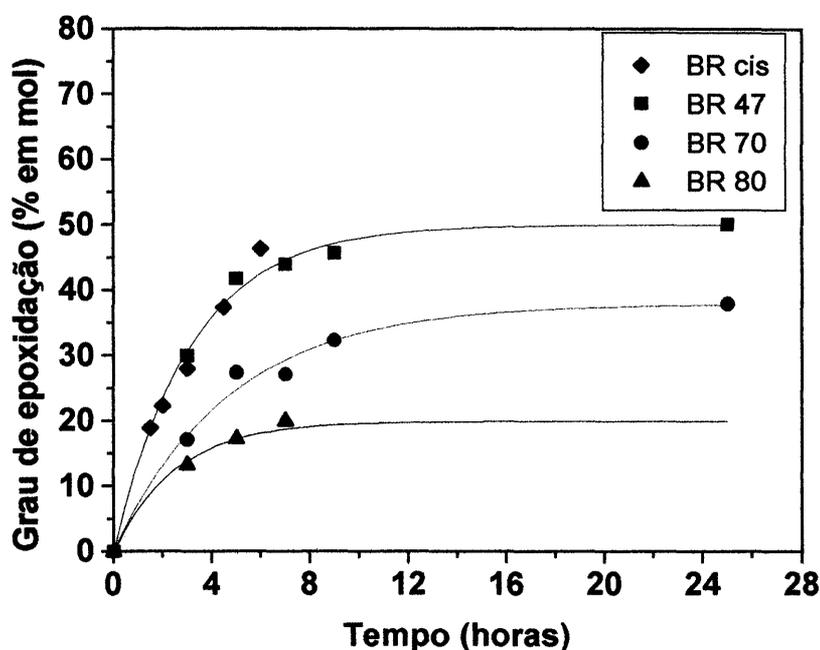
As figuras 4.8 (a) e (b) apresentam o comportamento de todas as borrachas em estudo frente ao processo de epoxidação, onde o grau de epoxidação alcançado é registrado

RESULTADOS e DISCUSSÕES

em função do tempo. Na figura 4.8 (a) utilizou-se a água oxigenada, em concentração igual a 30% enquanto na figura 4.8 (b), em concentração 15% (massa/Volume), respectivamente. O grau de epoxidação foi determinado por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , tendo como solvente o clorofórmio deuterado e como referência o tetrametilsilano (TMS). Para a obtenção dos gráficos, alíquotas foram removidas do meio reacional e tratadas segundo o procedimento descrito no item 3.4.1.2. Quando o grau de epoxidação é muito alto, o que ocorreu na BRcis, teve-se dificuldade na solubilização da amostra, e o grau de epoxidação teve que ser determinado por DSC. Como já relatado, existe uma relação linear entre o temperatura de transição vítrea de uma borracha epoxidada e seu respectivo grau de epoxidação, item 4.1.5. Esta relação foi aplicada às alíquotas de polibutadieno *cis* (BRcis) para tempos reacionais superiores a 3 horas, em solução de H_2O_2 a 30%, e superiores a 6 horas quando H_2O_2 a 15% foi utilizado.



(a)



(b)

Fig. 4.8: Grau de epoxidação *versus* tempo para as borrachas BR47, BR70, BR80 e BRcis para (a) $[H_2O_2] = 30\%$ (m/V) e (b) $[H_2O_2] = 15\%$ (m/V), na temperatura reacional de $50^\circ C$.

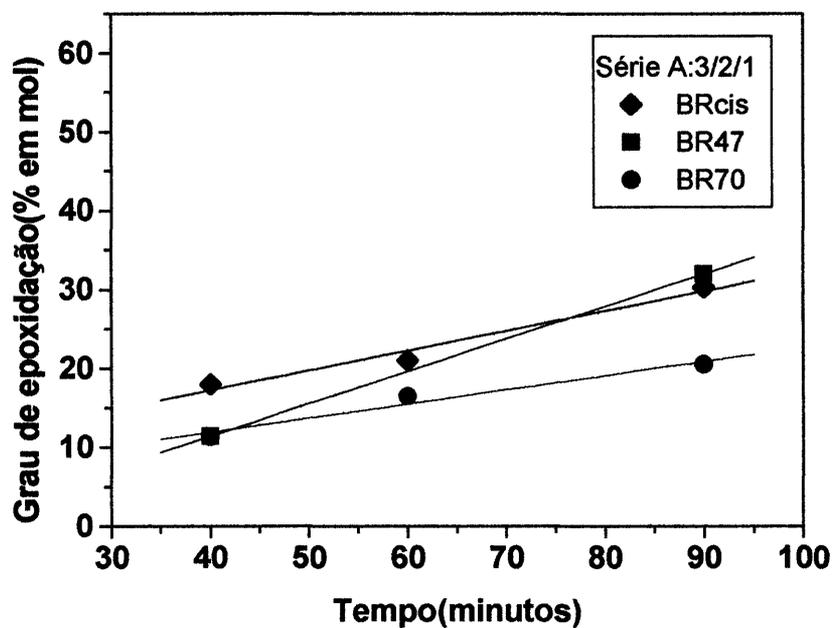
Analisando-se a figura 4.8 (a) onde a concentração da H_2O_2 utilizada é de 30%, tem-se uma alta velocidade reacional nos tempos iniciais, comportamento este similar para todas as borrachas. À medida que o tempo avança observa-se uma nítida diferença de reatividade. Isto deve estar relacionado à diferença de reatividade das estruturas que constituem a cadeia do polibutadieno, pois quanto maior o percentual de unidades vinílicas presente maior o número de unidades reativas com impedimento estérico, dificultando o ataque do nucleófilo e, conseqüentemente, a formação do epóxido. Segundo a literatura^(6,33,35) a reatividade das unidades *cis-trans* 1,4 é maior do que as unidades 1,2.

Constata-se, também, a influência da concentração da solução de H_2O_2 sobre o rendimento da epoxidação. Menores graus de epoxidação são alcançados com soluções mais diluídas de água oxigenada (figura 4.8 (b)). Igualmente, pelo fato do processo global ser mais lento, uma diferença mais acentuada entre as borrachas é observada no início do processo. Estes resultados estão de acordo com dados de literatura⁽¹¹⁾ nos quais os autores

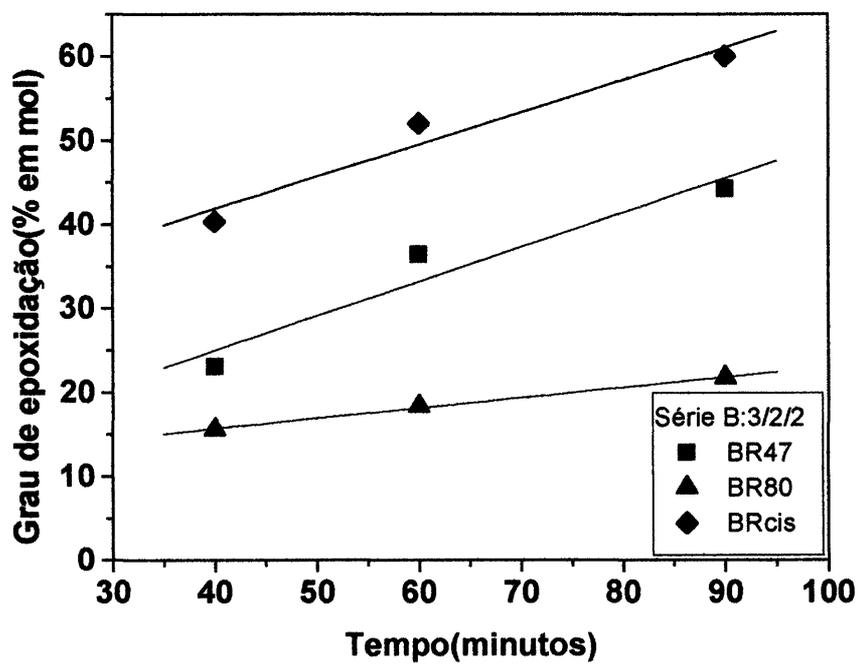
afirmam que ao utilizar-se o perácido fórmico *in situ* o processo de epoxidação consiste de duas etapas, sendo a primeira delas a formação do perácido, a partir do ácido e da H_2O_2 , e a segunda etapa, a formação do anel epóxido, sendo a primeira etapa considerada a etapa determinante do processo (figura 2.2 no item 2.1.) e dependente da concentração da água oxigenada. A velocidade da reação de epoxidação alcança um patamar a partir do qual a mesma torna-se mais lenta, chegando, até mesmo, a um valor constante. O patamar aqui mencionado, para as borrachas de polibutadieno estudadas, situa-se em torno de 3 horas de reação utilizando-se H_2O_2 30% e, aproximadamente, 8 horas utilizando-se H_2O_2 15% sendo dependente da microestrutura da borracha.

4.2.2 Proporção Molar entre os Reagentes

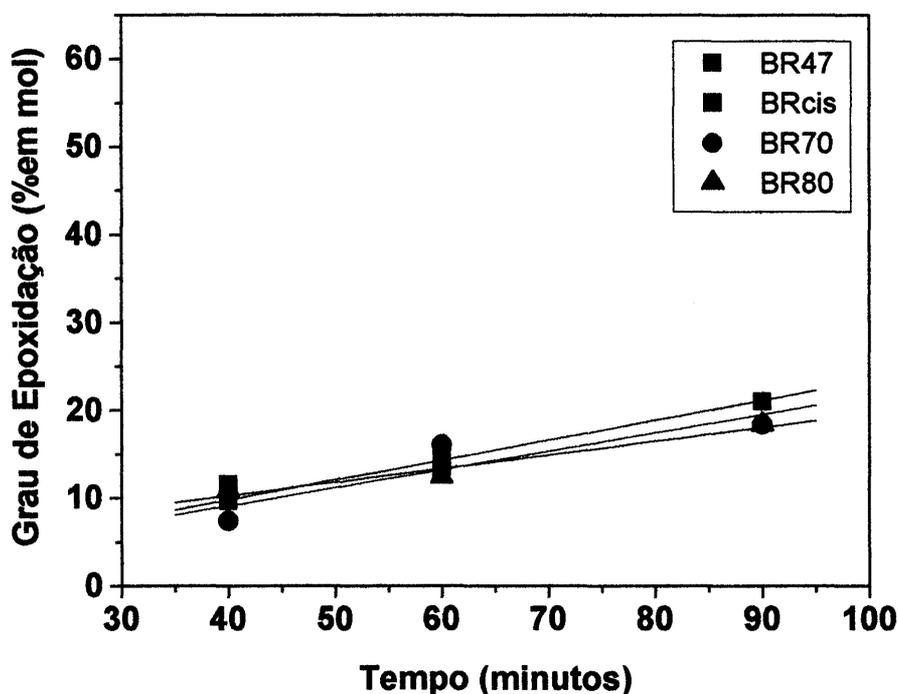
Com a finalidade de se avaliar e controlar melhor o processo para a obtenção de baixos a médios graus de epoxidação, vários ensaios foram realizados, a $50^\circ C$, onde a relação molar entre os reagentes foi modificada e a evolução da reação monitorada nos primeiros 90 minutos. Os resultados encontram-se nas figuras 4.9 (a) série A, (b) série B e (c) série C. Na série A a relação molar utilizada de $H_2O_2/C=C/HCOOH$ foi a mesma registrada nos experimentos das figuras 4.6 (a) e (b) qual seja, 3/2/1, para a série B utilizou-se a relação 3/2/2 e, na série C, a relação 3/3/1. Isto faz com que, considerando-se o volume total da mistura reacional as concentrações dos reagentes $H_2O_2/C=C/HCOOH$ sejam iguais a 1,53/1,02/0,51; 1,61/1,08/1,08 e 1,08/1,08/ 0,36, respectivamente, para a série A, B e C.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.9: Grau de Epoxidação *versus* tempo para as borrachas BR47, BR70, BR80 e BRcis variando-se as proporções entre $H_2O_2/C=C/HCOOH$, séries A, B e C. Temperatura reacional: $50^\circ C$.

Observa-se uma nítida influência da relação molar e, conseqüentemente, da concentração de todos os componentes, obtendo-se os menores graus de epoxidação para a série C onde as concentrações de todos os componentes são as menores. Comparando-se a série A e B onde duplicou-se a concentração do ácido na série B, valores maiores de epoxidação foram alcançados. Deve-se, no entanto, salientar que a utilização de concentrações altas de ácido podem levar à abertura de anel do epóxido⁽⁴⁵⁾, assim como valores elevados de água oxigenada podem levar à gelificação do sistema e dificultar a remoção do peróxido remanescente. A partir dos resultados pode-se concluir que, para uma determinada temperatura, a concentração da água oxigenada, do ácido e a concentração das ligações duplas influenciam o rendimento da reação.

RESULTADOS e DISCUSSÕES

Para avaliar-se o efeito da temperatura, alguns experimentos com a BR47 foram realizados com as concentrações dos reagentes iguais as da série B, qual seja, 1,61/1,08/1,08.

A figura 4.10 apresenta os resultados para os experimentos realizados a 26°C, 38°C e 50°C. Observa-se que, quanto maior a temperatura maior é o grau de epoxidação para um mesmo tempo reacional.

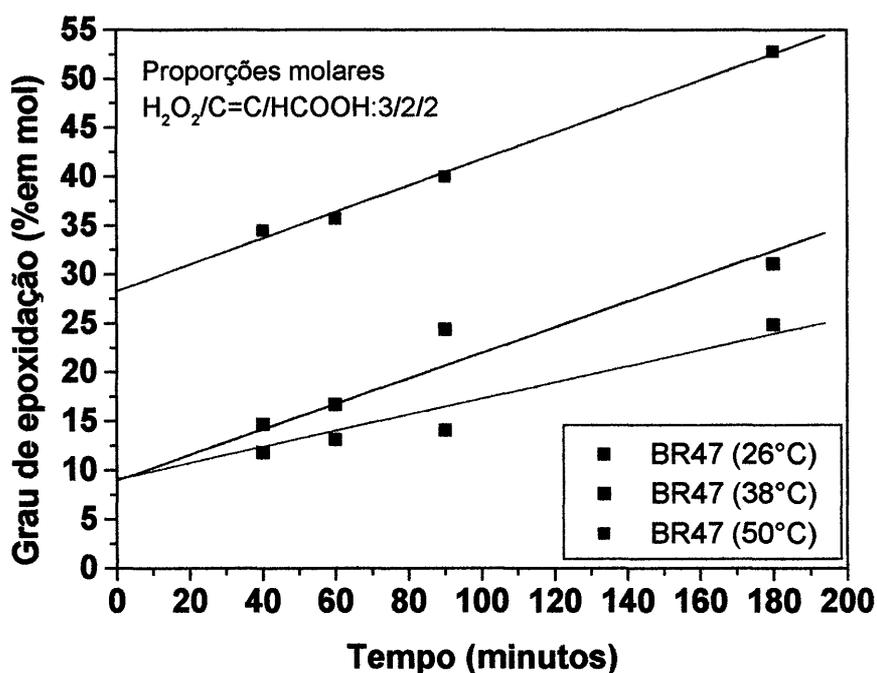


Fig. 4.10: Grau de epoxidação da BR47 *versus* tempo reacional a diferentes temperaturas (26°C, 38°C e 50°C).

Para avaliar a reprodutibilidade do grau de epoxidação alcançado e com isto comprovar a influência e importância do controle dos parâmetros reacionais mencionados, salientando, neste caso, a variação entre as proporções molares dos reagentes, bem como avaliar a confiabilidade nos resultados adquiridos para o grau de epoxidação por RMN de 1H , ensaios em duplicata foram realizados. Os resultados estão apresentados na tabela 4.5 todos monitorados por análise de RMN de 1H .

RESULTADOS e DISCUSSÕES

Tabela 4.5: Ensaios em duplicata realizados para a BR70 com o intuito de comprovar a influência e importância do controle dos parâmetros reacionais e a confiabilidade da determinação por RMN de ^1H .

Borracha	Grau de epoxidação % em mol					
	3/2/2		3/3/1		3/2/1	
BR70	1ºensaio	2ºensaio	1ºensaio	2ºensaio	1ºensaio	2ºensaio
H ₂ O ₂ /C=C/ HCOOH						
1ªal (40 min)	30	32,4	7,4	8	11	14
2ªal (1 hora)	35	36	16	8	17	19
3ªal (1:30 hora)	40	38	19	15	21	21

4.2.3 Estudo da Velocidade Reacional

A partir dos dados da figura 4.8 (a) e (b) observou-se a influência da concentração da água oxigenada sobre o rendimento da reação. Um tratamento matemático dos dados da figura 4.8 (a) segundo o esquema proposto no item 2.4, resulta na figura 4.11, onde tem-se a variação do $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$ em função do tempo reacional t para a temperatura de 50°C . Observa-se uma relação linear nos tempos iniciais da reação, observando um desvio de linearidade à medida que o tempo avança. Apesar da dificuldade em se coletar amostras a pequenos graus de conversão, é possível, a partir da linearidade inicial, calcular-se a inclinação da reta e, conseqüentemente, obter-se valores para a constante de velocidade de 2ª ordem, tabela 4.6.

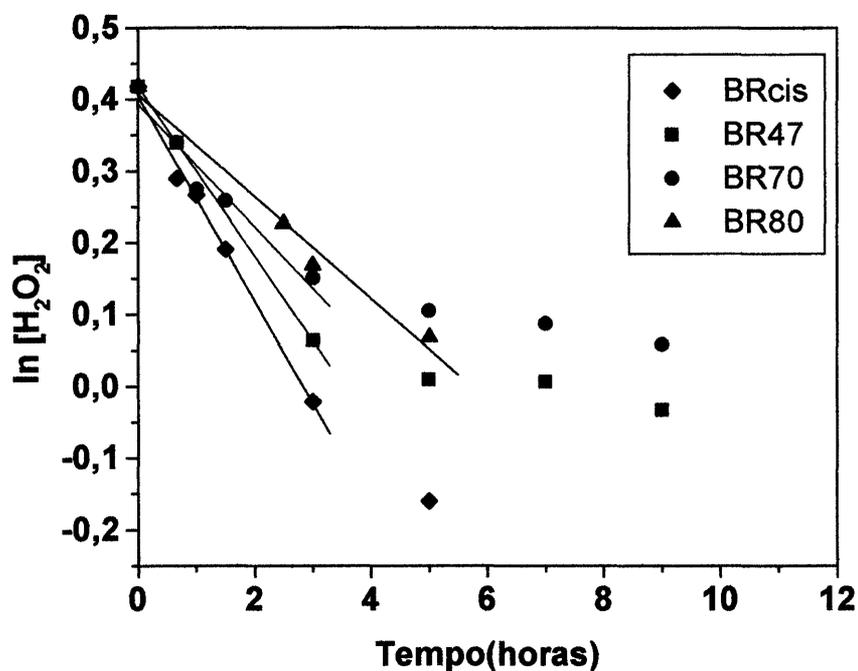


Fig. 4.11: $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$ em função do tempo para as amostras BR47, BR70, BR80 e BR cis a 50°C . Relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}=\text{C}/\text{HCOOH} = 3/2/1$.

Tabela 4.6: Valores das constantes de velocidade k de 2ª ordem obtidos a partir do gráfico da figura 4.11.

Amostras	Valor da constante de velocidade $k \times 10^5 (\text{L mol}^{-1}\text{seg}^{-1})$
BRcis	7,82
BR47	6,45
BR70	4,70
BR80	3,88

Ao analisar os valores para as constantes de velocidade de reação observa-se que as mesmas variam com a microestrutura da borracha em estudo. Ao comparar os valores encontrados neste trabalho com valores de literatura, observa-se que, apesar de haver diferenças nas proporções molares e nas massas moleculares do polímero, os valores seguem a mesma ordem de grandeza. Danuta e colaboradores⁽⁶⁾ em seus estudos

envolvendo polibutadienos de alto teor de unidades 1,2 (~80%) mas de baixa massa molecular (4000 e 6000 g/mol), encontrou valores a 45°C de $10,17 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$ e de $6,83 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$ para polibutadienos de alto teor de 1,4 (~70%) e massas moleculares de 6000 g/mol. Apesar das diferenças, os valores encontrados neste trabalho estão na mesma ordem de grandeza dos da literatura^(6,50). Valores de literatura para a borracha natural tanto para ácido fórmico quanto para ácido acético são cerca de 10 vezes menores.

4.2.3.1 Temperatura e constante cinética

O mesmo tratamento cinético realizado para avaliação dos dados registrados na figura 4.11 foi aplicado aos dados apresentados na figura 4.12. Apesar das diferenças das condições reacionais comparando-se a BR 47, a 50°C (série B), com os valores a 50°C do ensaio anterior (série A), observa-se boa concordância entre os valores obtidos para a constante, tabelas 4.6 e 4.7.

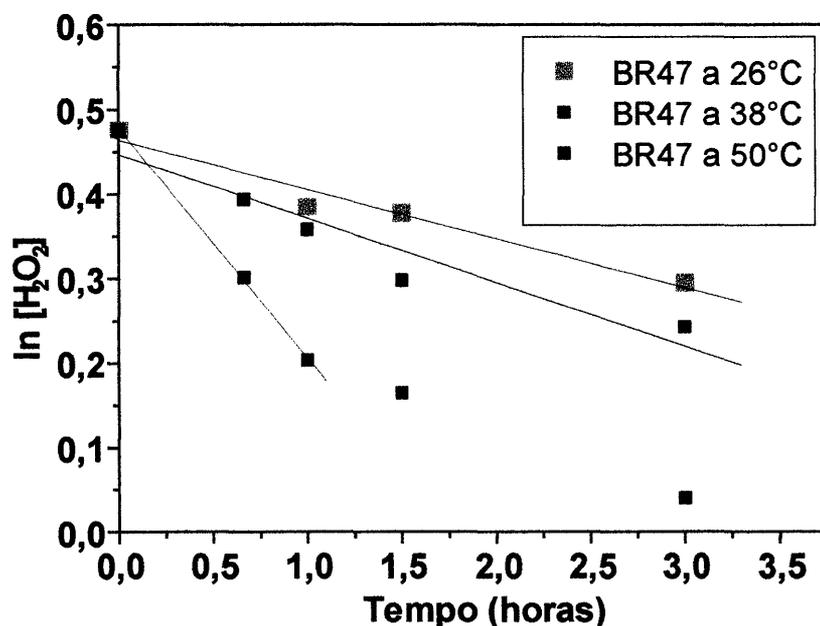


Fig. 4.12: $\ln[H_2O_2]$ em função do tempo para a amostra BR47 a diferentes temperaturas (26°C, 38°C e 50°C). Relação molar $H_2O_2/C=C/HCOOH$: 3/2/2, e concentrações molares: 1,61/1,08/1,08.

RESULTADOS e DISCUSSÕES

A partir das constantes de velocidade a diferentes temperaturas e da relação de Arrhenius

$$k = e^{-Ea/RT} \quad \text{Equação 4.1}$$

obteve-se para a Energia de ativação, E_a , 25,04 kJ/mol.

Tabela 4.7: Valor da constante de velocidade k obtida variando-se a temperatura reacional da BR47 com proporção molar dos reagentes $H_2O_2/C=C/HCOOH$: 3/2/2.

BR47	Constante de velocidade	E_a (kJ/mol)
Temperatura reacional	$k \times 10^5$ (L mol ⁻¹ seg ⁻¹)	25,04 ± 5
26°C	1,50	
38°C	1,97	
50°C	7,01	

4.3 MISTURAS DE POLIBUTADIENO PURO E BR EPOXIDADO

Com a finalidade de avaliar-se o comportamento das borrachas epoxidadas e compará-lo com a respectiva borracha normal, misturas das mesmas na proporção 70/30 (em massa) de borracha não epoxidada e epoxidada foram preparadas em um misturador interno do tipo Haake, conforme descrito no item 3.5. Para se obter boas propriedades finais uma boa mistura se torna imprescindível, sendo a qualidade da mistura controlada pelo torque em função do tempo, no misturador.

A figura 4.13 apresenta a curva de torque *versus* tempo das misturas realizadas as quais diferem quanto ao teor do agente de vulcanização enxofre utilizado. Observa-se que cerca de 5 minutos após a adição dos componentes, são necessários para que o torque se torne constante, o qual é um indicativo da homogeneidade da mistura. Verifica-se, ainda, que as amostras, apesar de conterem teores de enxofre diferentes, apresentam um comportamento análogo quanto ao torque em função do tempo.

O decaimento no torque observado a 6 e 8 minutos referem-se à adição dos componentes ZnO, ácido esteárico, enxofre e CBS, respectivamente à mistura.

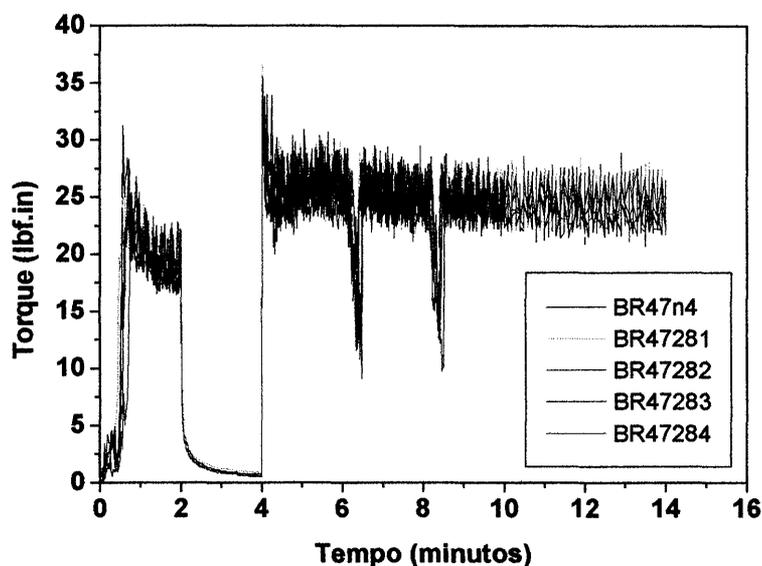


Fig. 4.13: Torque *versus* tempo para as misturas BR47 e BR4728 (28% epoxidada) na proporção 70/30, respectivamente, a temperatura de 150°C.

4.3.1 Comportamento das misturas BR n/ BR epoxidado frente à vulcanização

Para que uma borracha possa ter aplicação como elastômero, a mesma precisa ser reticulada ou vulcanizada. O termo genérico “cura” também tem sido empregado na linguagem tecnológica.

Como já mencionado na introdução, propriedades como tensão-deformação e tensão de ruptura de um material dependem da natureza química do mesmo e do tipo de borracha, porém dependem, também, do grau de reticulação. Este, por sua vez, depende do tipo de cura (agente de cura e acelerador), das quantidades, da temperatura e do tempo de cura utilizados.

Para a definição do tempo ótimo de cura, as misturas foram submetidas à cura, a 150°C, no reômetro de torque, e o t_{90} (tempo necessário para que 90% do torque máximo seja alcançado) determinado, item 3.5. Os valores registrados encontram-se na tabela 4.8.

Como já descrito no item 3.5, misturas 70/30 em diferentes formulações foram preparadas segundo o código da tabela 3.4, vulcanizadas em prensa, somando-se um

minuto por milímetro de espessura do molde ao t_{90} , a pressão de 200lbf.in. Do molde resultante cortou-se os corpos de prova segundo norma ASTM D412, item 3.6

Tabela 4.8: Tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), em minutos, determinados a 150°C, em um reômetro de disco oscilatório.

	BR47	BR70	BR4728	BR7031
Formulação 1	31	29,4	25,3	26,2
Formulação 2	-	-	24,0	23,0
Formulação 3	-	-	22,2	22,5
Formulação 4	26	-	21,0	22,0

Pelos dados acima verifica-se que quanto maior o teor de enxofre menor é o t_{90} e, que também ocorre uma diminuição do t_{90} pela introdução da borracha epoxidada. Este fato pode estar associado a diminuição de hidrogênios alílicos susceptíveis para promover a interligação entre as cadeias.

A variação do torque, $\Delta\text{torque} = (\text{MH}-\text{ML})$, é um indicativo da densidade de reticulação alcançada pela amostra, a qual tende a aumentar de acordo com o teor do agente de vulcanização adicionado. Os valores encontrados para a variação do torque encontram-se na tabela 4.9.

Tabela 4.9: Variação do torque, Δ (MH-ML), para as amostras BR47n1, BR4728, BR70n1 e BR7031 vulcanizadas a 150°C.

	Δ Torque, (MH-ML) lbf.in
BR47n1	1,0
BR47281	17,3
BR47282	19,9
BR47283	20,8
BR47284	21,3
BR70n1	0,9
BR70311	13,2
BR70312	16,1
BR70313	16,3
BR70314	17,7

Onde n= borracha não epoxidada

Na formulação 1, tanto para a BR47n1 quanto para a BR70n1, ocorreu uma variação muito pequena, indicativo de que a densidade de reticulação, nestas condições é pequena. O mesmo não ocorreu com a mistura 70/30 BRn/BRepodado formulação 1, a qual apresentou uma variação de torque bem significativa.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS VULCANIZADAS

As propriedades finais de vulcanizados dependem de uma série de fatores, como a natureza química do monômero, utilizado na síntese da borracha, da microestrutura da borracha, da densidade de reticulação e da topologia do reticulado.

Para uma mesma borracha, a densidade de reticulação vai depender do sistema de cura (agente de vulcanização e acelerador), da concentração do agente de vulcanização (neste caso o enxofre), e, a eficiência da reticulação está relacionada com a relação acelerador/enxofre. A relação acelerador/enxofre influencia a estrutura do reticulado (formação de pontes mono, di e polissulfídicas), e esta, por sua vez, as propriedades finais dos mesmos⁽⁶⁷⁾.

Pelo fato de um vulcanizado não ser mais solúvel, a densidade de reticulação ou cura é determinada indiretamente a partir das propriedades macroscópicas como tensão-deformação e grau de inchamento.

Com a finalidade de avaliar-se o efeito da concentração de enxofre, as amostras preparadas conforme o item 3.5, vulcanizadas a 150°C, foram submetidas a avaliação mecânica por medidas de tensão-deformação.

No item 2.7.1.1 apresentamos a equação 2.14 onde $\sigma = \nu/VkT(\alpha - \alpha^{-2})$ a qual indica que a tensão necessária para uma determinada deformação é diretamente proporcional ao número de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume. Ou ainda, pela relação de Mooney-Rivlin, equação 2.19, item 2.7.1.2, na qual tem-se que:

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

onde $[f^*]$ corresponde à tensão reduzida, e, $2C_1$ e $2C_2$ são constantes. $2C_1$ está diretamente relacionado com a densidade de reticulação pela relação, equação 2.20, item 2.7.1.2:

$$2C_1 = A_\phi \frac{\nu RT}{V}$$

onde para $A_\phi=1$ tem-se:

$$2C_1 = \frac{\nu RT}{V}$$

expressão a ser utilizada neste trabalho para a determinação da densidade de reticulação.

Para a caracterização dos vulcanizados quanto à densidade de reticulação ou grau de cura, todas as amostras foram submetidas à medidas de tensão-deformação e através do tratamento matemático adequado, segundo Mooney-Rivlin (item 2.7.1.2) determinou-se as grandezas $2C_1$, ν/V e Mc , valores estes encontrados na tabela 4.10.

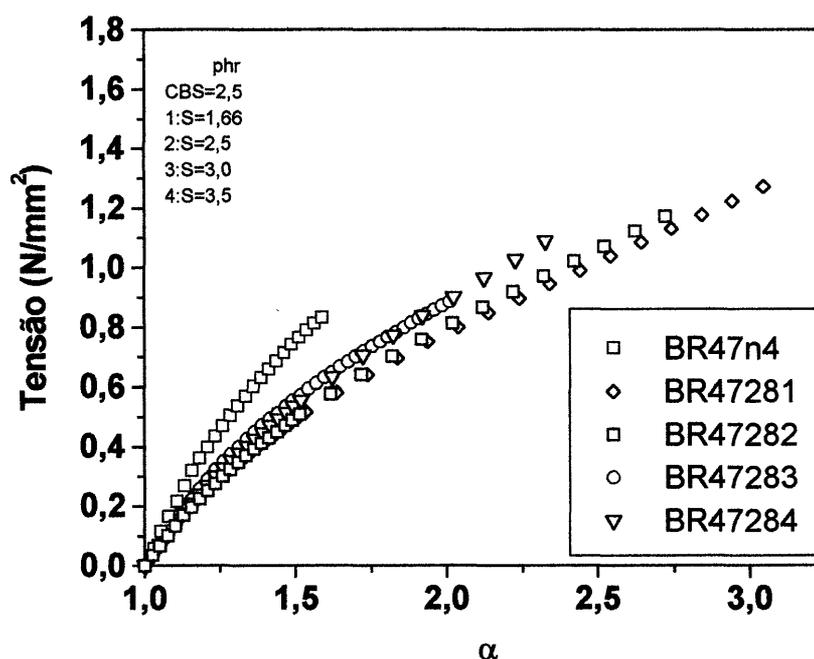
4.4.1 Comportamento frente a medidas de tensão-deformação

Após o ensaio das amostras, e tratamento adequado dos dados, as respectivas curvas de tensão (N/mm^2) *versus* alfa ($\alpha=L/L_0$), industrialmente também designado por lambda

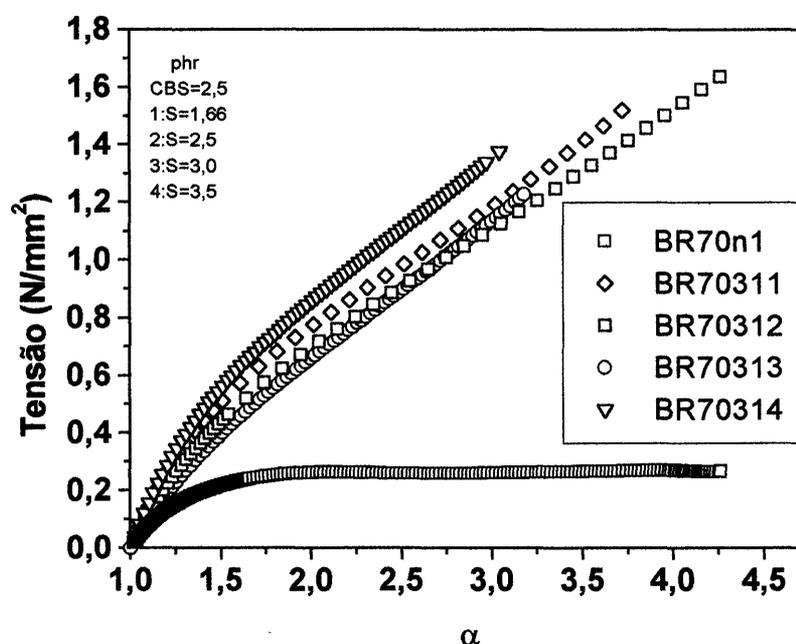
RESULTADOS e DISCUSSÕES

(λ), foram obtidas. Estas curvas fornecem informações quanto à elasticidade e/ou rigidez, módulo de Young, densidade de reticulação do material, dados estes importantes para uma aplicação posterior dos materiais poliméricos.

A figura 4.14 (a) apresenta curvas de tensão-alfa (α) dos vulcanizados de borracha de BR47 não epoxidada (BR47n4), e misturas 70/30 não epoxidada/epoxidada (28%) em quatro formulações distintas (1, 2, 3, 4) conforme especificado no item 3.5, enquanto as curvas 4.14 (b) referem-se as misturas vulcanizadas de BR70 não epoxidada (BR70n1) e BR7031, nas respectivas formulações 1,2,3,4.



(a)

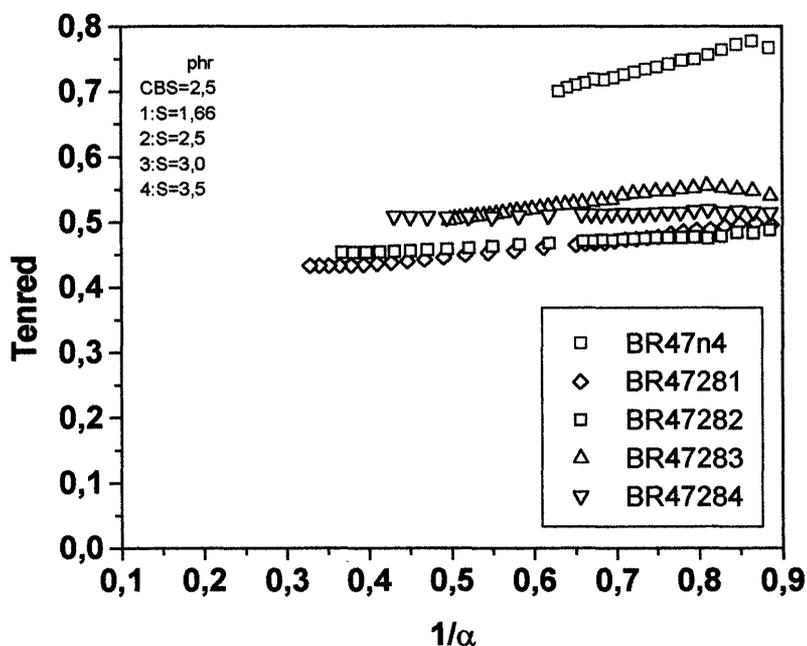


(b)

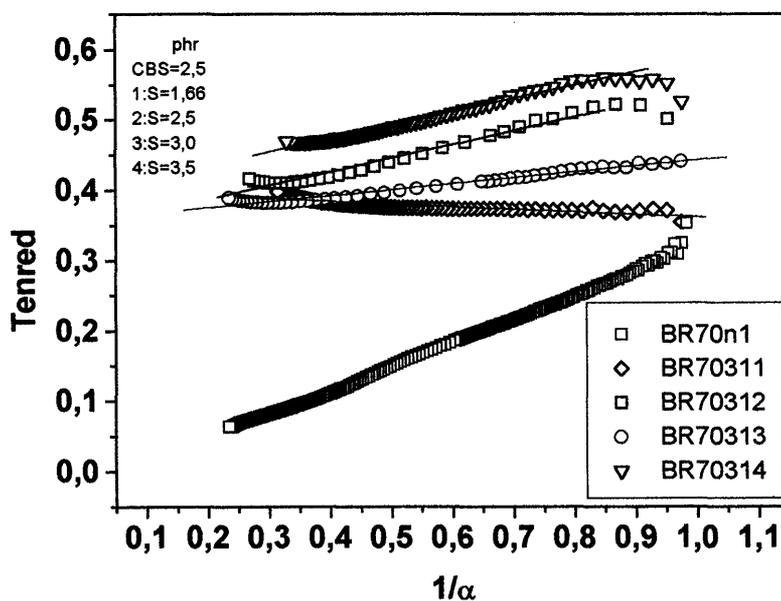
Fig. 4.14: Curvas de tensão-alfa ($\alpha=L/L_0$) para os vulcanizados da borracha BR não epoxidada e misturas 70/30 não epoxidada/epoxidada em quatro formulações distintas (1, 2, 3 e 4); (a) BR4728 e (b) BR7031.

Analisando-se as figura 4.14 (a) e (b) acima observa-se que as amostras apresentam um comportamento qualitativo similar, quanto à sua tensão e módulo de Young. Observa-se, também, que as misturas que possuem em sua composição borracha epoxidada apresentam uma maior deformação (ou alongação) se comparadas à mistura contendo somente borracha normal.

Submetendo-se estes dados ao tratamento segundo a teoria de Mooney-Rivlin, item 2.7.1.2 e extrapolando-se a uma deformação infinita ($1/\alpha=0$) obtém-se as correspondentes curvas da tensão reduzida (T_{red}) versus $1/\alpha$, figura 4.15 (a) e (b).



(a)



(b)

Fig. 4.15: Curvas obtidas para valores de tensão reduzida ($Tenred$) versus $1/\alpha$ para as misturas realizadas com amostras de BR47n, BR4728 (a) e BR70n, BR7031 (b) nas quatro formulações distintas (1, 2, 3 e 4).

No gráfico 4.15 (a) o qual demonstra o comportamento das misturas realizadas com a BR47, observa-se um comportamento similar para as misturas que contém borracha epoxidada em sua composição. Quanto à mistura realizada somente com borracha não epoxidada (BR47n), seguindo a formulação quatro (F4) esta apresentou uma densidade de reticulação superior; porém ao efetuarmos a mistura seguindo a formulação um (F1) a mesma escoou quando submetida ao ensaio de tensão-deformação, apresentando valores negativos de tensão reduzida, desta forma, não se adequando a teoria de Mooney-Rivlin, utilizada para descrever o comportamento das misturas neste trabalho.

O mesmo comportamento ocorreu ao efetuar-se a mistura do BR70n nas mesmas condições. Conclui-se que a quantidade de enxofre/acelerador utilizado a partir da formulação 1 não foi suficiente para obtenção de um bom reticulado, com estas borrachas.

O gráfico 4.15 (b) apresenta o comportamento das misturas realizadas contendo borrachas de BR70n e BR70 epoxidada a 31%. Observa-se o mesmo efeito descrito para o gráfico 4.15 (a) com relação a densidade de reticulação.

A tabela 4.10 apresenta os valores de $2C_1$ obtidos a partir dos gráficos da figura 4.15 (a) e (b) e valores de v/V (mols de cadeia/cm³), calculados a partir da equação 2.20, item 2.7.1.2, com $A_\phi=1$ e M_c respectivo, calculado a partir da equação 2.13, item 2.7.

Observa-se um pequeno aumento da densidade de reticulação com o aumento do teor de enxofre, bem como, observa-se uma diminuição da mesma com o aumento do teor de unidades 1,2.

Em princípio, deveria se observar um aumento maior na densidade de reticulação com o aumento do enxofre, pois ao passarmos de uma concentração de enxofre de 1,66 phr para 3,5 phr houve uma duplicação no teor de enxofre adicionado a mistura, mas o mesmo efeito não ocorreu com a densidade de cura, que apresentou um aumento cerca de 30% para a BR47 e cerca de 20% para a BR70.

Este pequeno aumento pode ser explicado pela estrutura dos pontos de reticulação de enxofre formado. O enxofre pode formar pontes monossulfídicas, dissulfídicas e polissulfídicas. Sempre que uma quantidade pequena de acelerador for utilizada ter-se-à a formação de muitas pontes polissulfídicas em detrimento das monossulfídicas. Muitas pontes polissulfídicas devem ter se formado e com isto a eficiência de vulcanização ficou baixa.

RESULTADOS e DISCUSSÕES

Deve ser lembrado que ao determinar-se o valor de $2C_1$ este engloba a densidade de reticulação química e a densidade de reticulação física, formada a partir dos entrelaçamentos físicos que foram “enclausurados” pela reticulação química. A densidade de reticulação física é determinada a partir da extrapolação da densidade de reticulação total, $(v/V)_t$, em função da concentração do agente de cura (enxofre, em mol/cm³ ou em phr), figura 4.16 (b e c) para concentração zero de enxofre.

Observa-se, neste caso, que, mesmo para uma concentração zero de agente de cura, enxofre, a extrapolação para um valor de zero de enxofre não corresponde a zero de densidade de reticulação.

Ao se calcular a densidade de reticulação química, por diferença, figura 4.16 (a), observa-se que esta é menor que a física, $(v/V)_f$. A física é função da natureza química e estrutura molecular e da massa molecular da borracha primária, enquanto a química é função do percentual de agente de cura e acelerador utilizado. A tabela 4.10 apresenta, também, os valores da densidade de reticulação química, calculados para as duas borrachas nas 4 (quatro) formulações, a partir da diferença entre a densidade de reticulação total e física. Esta aumenta proporcionalmente com o aumento do enxofre, no entanto a eficiência é baixa o que é um indicativo de ligações polissulfídicas.

RESULTADOS e DISCUSSÕES

Tabela 4.10: Valores médios de $2C_1$, v/V total e químico e Mc total e químico para as borrachas vulcanizadas BR47n, BR4728, BR70n, BR7031, nas quatro formulações distintas.

	$2C_1$	$v/V_t \times 10^4$ (mol/cm ³)	$v/V_q \times 10^4$ (mol/cm ³)	Mc_t a 298K (g/mol)	Mc_q a 298K (g/mol)
BR47n F4. S=3,5	0,51	2,07	0,99	4426	9010
BR4728					
F1. S=1,66	0,46	1,50	0,42	5946	21238
F2. S=2,5	0,41	1,67	0,59	5368	15118
F3. S= 3,0	0,43	1,75	0,67	5097	13313
F4. S= 3,5	0,50	1,96	0,88	4551	9802
BR70n F1. S= 1,66	-	-	-	-	-
BR7031					
F1. S=1,66	0.34	1.32	0,27	6758	33037
F2. S= 2,5	0.35	1.38	0,33	6464	27030
F3. S= 3,0	0.37	1.44	0,39	6194	22871
F4. S=3,5	0.40	1.60	0,55	5575	16218

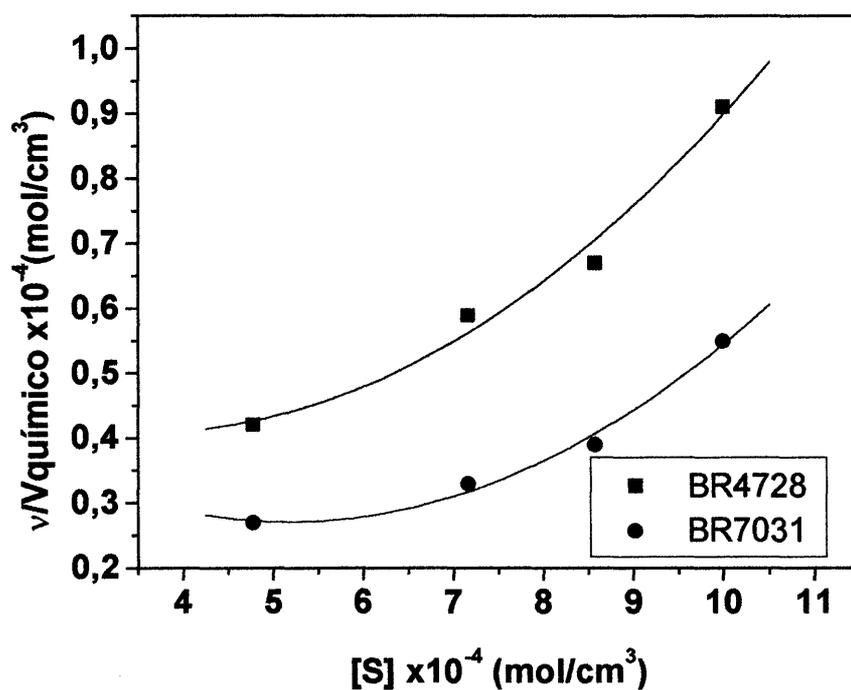
Como observa-se na tabela acima ocorre um aumento de $(v/V)_t$ com o aumento da quantidade de enxofre adicionado à mistura. Este comportamento está de acordo com o esperado, pois quanto mais átomos de enxofre presentes suscetíveis a formarem pontos de interligação maior será a probabilidade de aumentarmos a densidade de reticulação da mistura efetuada.

Como visto no item 2.7, os valores de Mc são inversamente proporcionais a v/V , como demonstrado na tabela 4.10 acima.

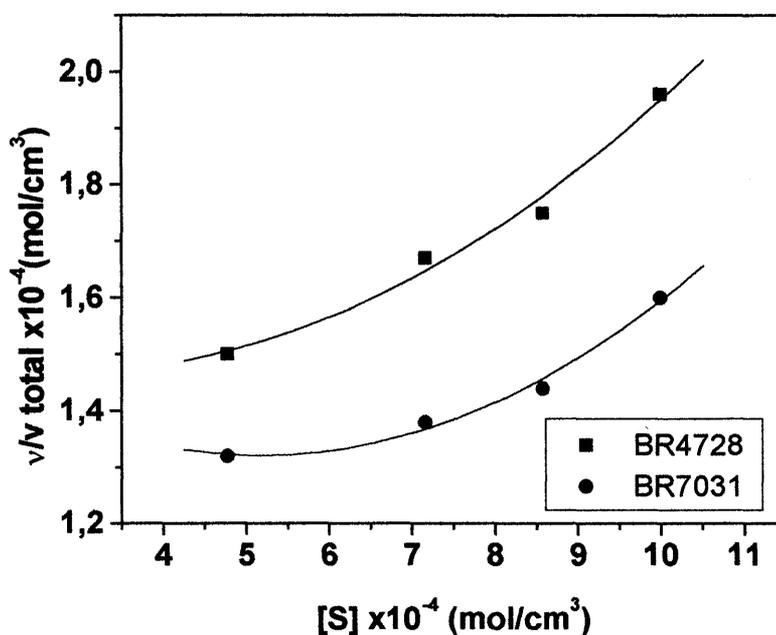
Outra observação importante é o fato da relação existente entre v/V e a tensão, ambas possuem um comportamento equivalente. Se observarmos a tabela verificamos que

ao aumentarmos v/V , ou seja, a densidade de reticulação, a tensão também aumenta, pois temos uma maior resistência do material ao rasgo, fato este associado à estrutura interna do material.

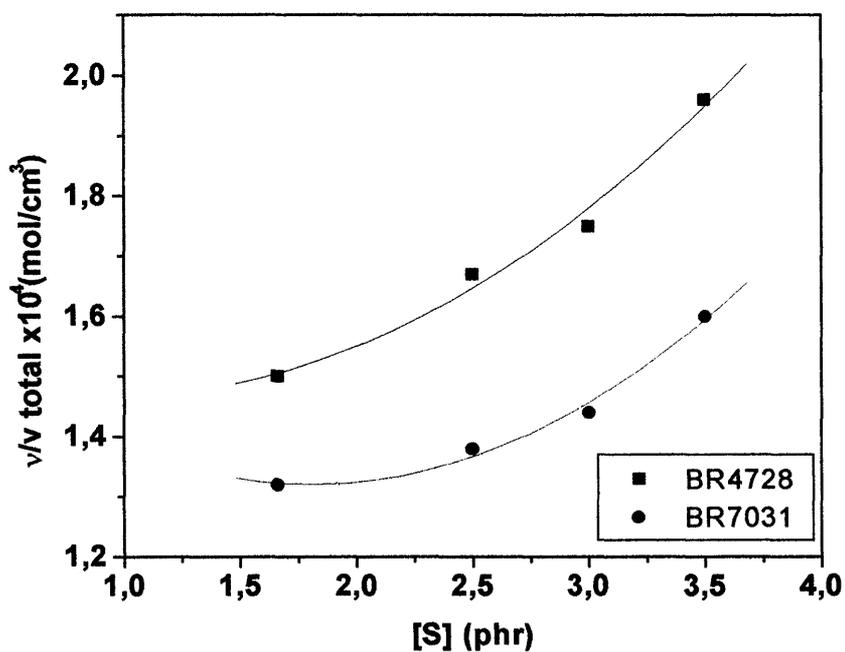
A figura 4.16 apresenta a densidade de reticulação química e total em função da concentração de enxofre, em mol/cm^3 , (fig.4.16 (a e b)) ou em phr (fig.4.16 (c)), enquanto a figura 4.17 apresenta a massa molecular média das cadeia do reticulado químico (fig. 4.17 (a)) e total (fig.4.17 (b e c)) em função do agente de vulcanização cujo valores estão registrados na tabela 4.10 já mencionada.



(a)

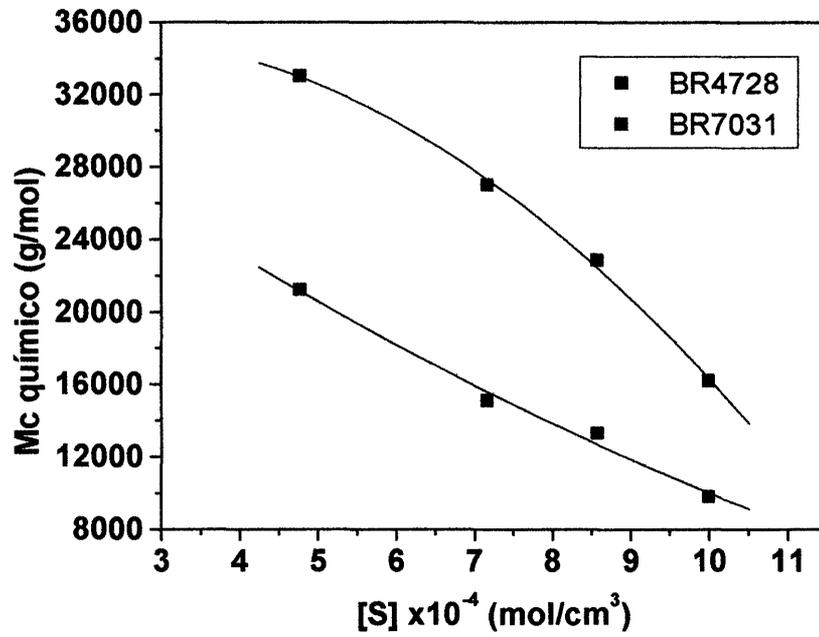


(b)

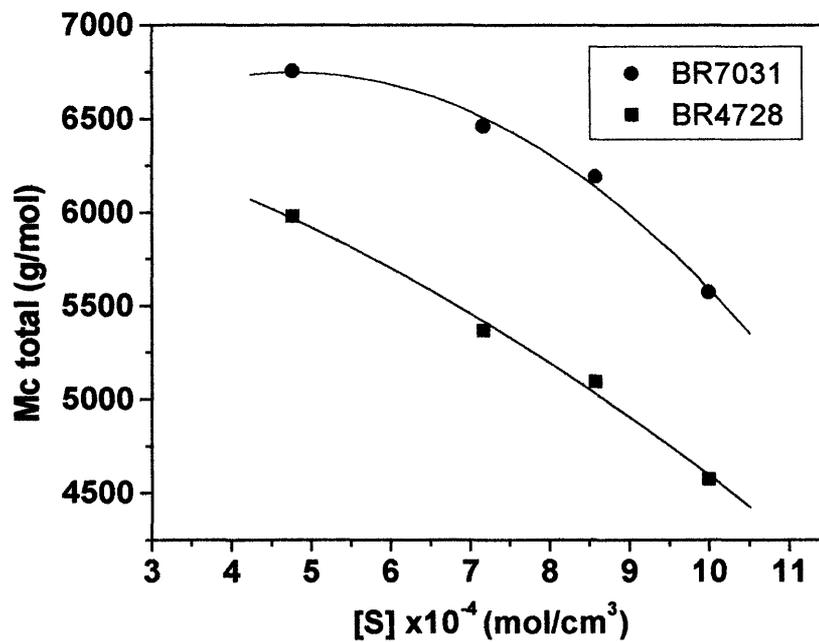


(c)

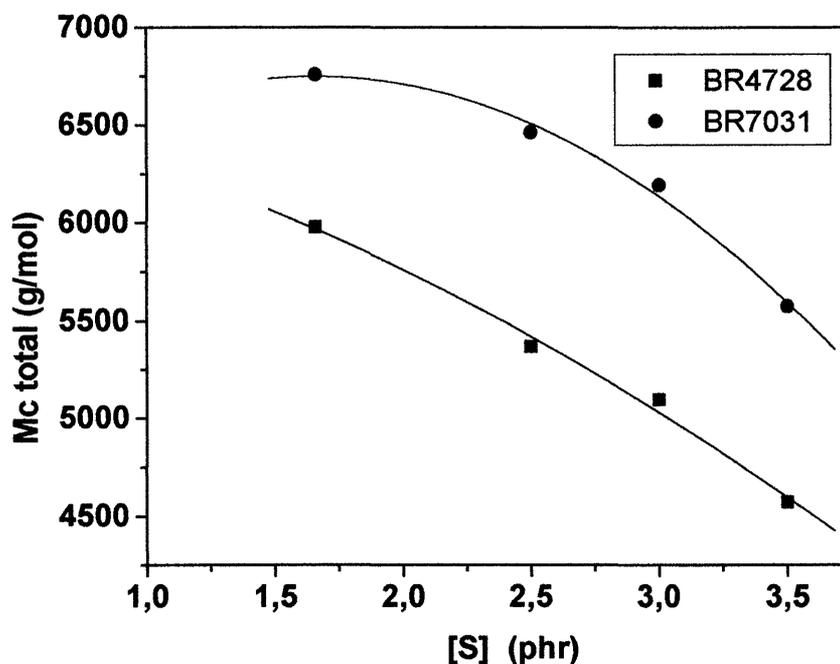
Fig. 4.16: Densidade de reticulação química $(v/V)_q$ e total $(v/V)_t$ versus $[S]$, em mol/cm³ (a e b) e $(v/V)_t$ versus $[S]$ em phr (c).



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.17: M_{c_q} e M_{c_t} versus $[S]$ em mol/cm³ (a e b) e M_{c_t} em phr (c).

Ao se analisar os gráficos acima verifica-se que valores de v/V não tendem a zero quando a concentração de enxofre equivale a zero, assim como não existe uma relação linear entre a concentração de enxofre e a densidade de reticulação química ao longo de todo o intervalo de composição. Isto se deve ao fato de que no início parte de enxofre é consumido para formar a estrutura tridimensional e alcançar-se o ponto de gel do sistema.

4.4.2 Comportamento dos vulcanizados frente ao Inchamento

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

Tinha-se por objetivo avaliar dois efeitos, o efeito da densidade de reticulação e o efeito da afinidade da borracha pelo solvente, pois um dos objetivos de se misturar

RESULTADOS e DISCUSSÕES

borrachas epoxidadas a não-epoxidadas é fazer com que o artefato final vulcanizado absorva menor quantidade de solvente apolar.

A tabela 4.11 registra os valores para o grau de inchamento, Q , a fração volumétrica de polímero no gel, V_r , e o valor de M_c , segundo Mooney-Rivlin. O valor do M_c encontra-se na tabela para efeitos comparativos. Para estas amostras não foi calculado o valor de M_c , por inchamento, pela ausência do valor adequado do parâmetro de interação polímero-solvente, χ , também chamado de parâmetro de Flory.

Tabela 4.11: Valores médios de V_r , Q e M_c , das amostras vulcanizadas inchadas em tolueno e em THF a 35°C.

Amostra	V_r	Q	V_r	Q	M_c Mooney-Rivlin
	em tolueno		em THF		
BR47n1	0,057	17,5	0,22	4,41	-
BR47n4	-	-	0,24	4,21	4426
BR47281	0,209	4,78	0,211	4,75	5946
BR47282	0,225	4,50	0,228	4,39	5368
BR47283	0,235	4,26	0,245	4,10	5097
BR47284	0,242	4,14	0,237	4,23	4551
BR70n1	-	-	0,186	5,27	-
BR70311	0,211	4,74	0,216	4,63	6758
BR70312	0,185	5,51	0,189	5,30	6464
BR70313	0,218	4,58	0,217	4,60	6194
BR70314	0,225	4,45	0,230	4,34	5575

A figura 4.18 apresenta os dados obtidos para os ensaios de inchamento realizados em tolueno e THF, respectivamente.

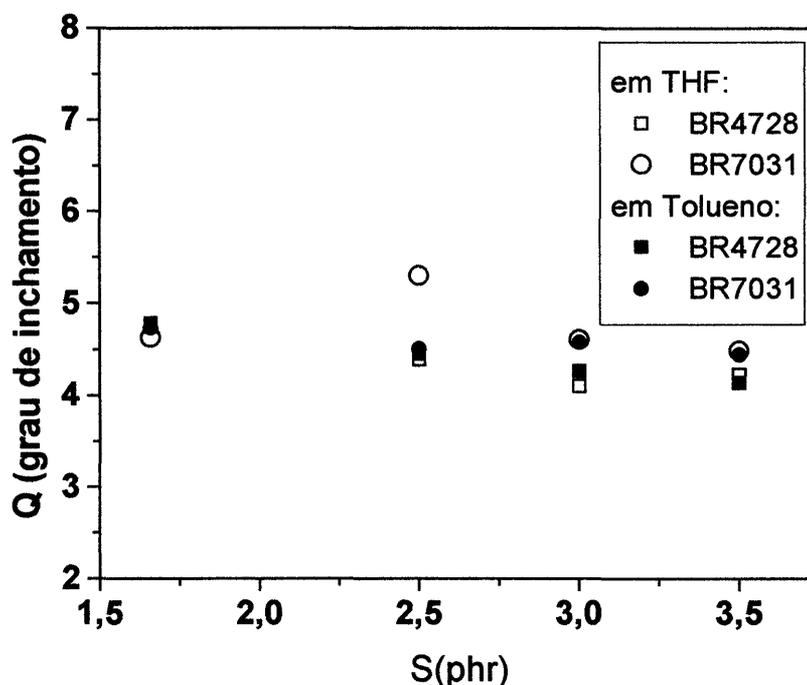


Fig. 4.18: Sobreposição dos resultados de inchamentos realizados a 35°C em Tolueno e THF para as diferentes misturas obtidas.

Analisando-se os resultados obtidos observa-se no inchamento a mesma tendência observada nas propriedades mecânicas. À medida que aumenta o teor de enxofre diminui o grau de inchamento. As pequenas diferenças justificam-se pela pequena diferença na densidade de reticulação das amostras. Quanto à afinidade pelo solvente, as amostras não apresentaram diferenças significativas. Conclui-se que para que o efeito da borracha epoxidada possa ser percebido, um maior percentual em massa de borracha ou um grau de epoxidação maior deveria ter sido utilizado na mistura.

O pequeno número de resultados não permite uma comparação direta entre as misturas 70/30 e a amostra contendo somente borracha pura, como é o caso da BR47n1 com BR47281 e, BR47n4 com BR47284.

4.4.3 Avaliação dos reticulados por medidas dinâmico-mecânicas

As propriedades finais de um material polimérico resultante de uma mistura física de vários componentes não reticulada ou reticulada depende dos componentes individuais

da mistura, mas também do grau de miscibilidade ou compatibilidade dos polímeros utilizados na mistura.

O grau de miscibilidade e/ou compatibilidade dos materiais define a morfologia do material e esta por sua vez, as propriedades finais do artefato.

Ao se misturar diferentes borrachas é conveniente ter-se uma idéia em que grau de separação de fase se encontram os componentes no reticulado.

Para a maioria dos pesquisadores e para uma aplicação tecnológica de uma mistura polimérica admite-se miscibilidade para um sistema quando este apresenta uma única temperatura de transição vítrea (T_g), e parcialmente miscível quando ocorre um deslocamento das respectivas T_g 's no sentido de uma maior aproximação entre as mesmas. No caso de apresentarem T_g 's na mistura igual ao seu respectivo valor no estado puro, os componentes são ditos imiscíveis.

Medidas dinâmico-mecânicas detectam as diferentes transições que ocorrem com o polímero, em um determinado intervalo de temperatura. Dentre destas diferentes transições inclui-se a temperatura de transição vítrea.

Com o objetivo de se avaliar a compatibilidade de borracha epoxidada com a não epoxidada análises dinâmico-mecânicas preliminares de algumas amostras foram realizadas sob módulo de torção retangular, em frequência de 1 Hz, com velocidade de aquecimento de 2°C/min em uma faixa de temperatura de -110°C a 100°C.

A figura 4.19 (a) e (b) apresenta a evolução da $\tan \delta$, definida como G''/G' , para as amostras de BR47 e BR70, respectivamente, onde compara-se a amostra não epoxidada com as misturas 70/30 correspondente.

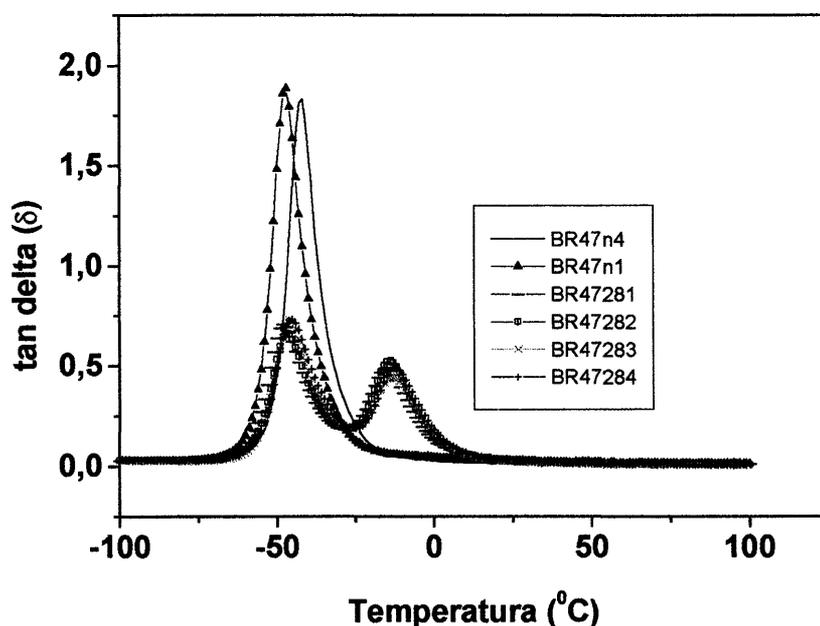
Nas misturas reticuladas observam-se, nitidamente, duas transições distintas, enquanto na borracha pura, ou seja, não epoxidada, apenas uma transição é observada. Pela localização dos máximos da variável $\tan \delta$, nas misturas e nos reticulados puros pode-se deduzir que mesmo presente em menor quantidade (30% em massa) os componentes encontram-se em fases distintas. As pequenas variações que ocorrem no deslocamento do máximo são atribuídas aos diferentes graus de reticulação das amostras, pois à medida que aumenta o grau de reticulação, ocorre um pequeno deslocamento da temperatura no máximo da transição.

A variação mais pronunciada no máximo da $\tan \delta$ para amostra BR70312 deve-se, provavelmente, à diferença no seu grau de cura.

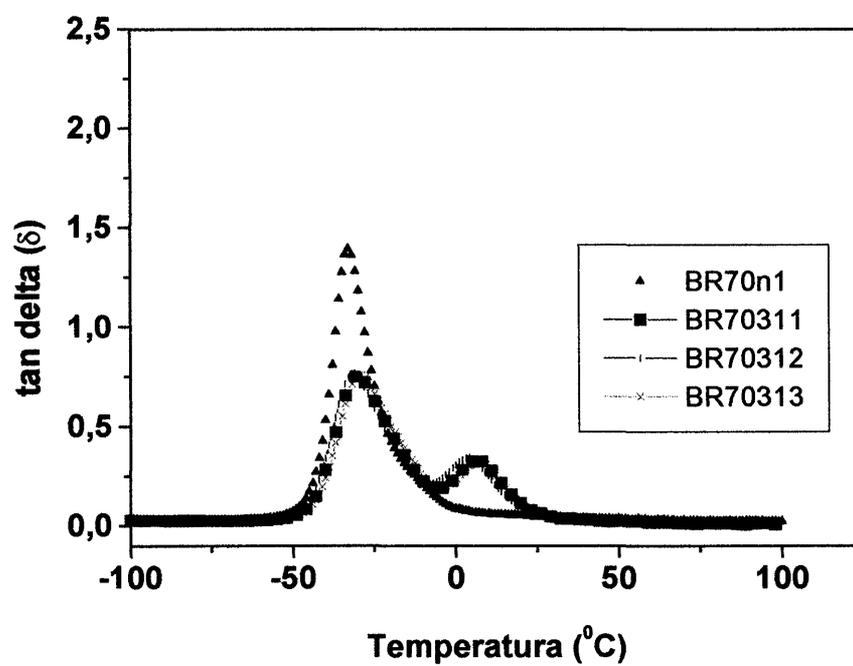
Quanto ao tamanho e forma das fases nada pode ser afirmado. Este parâmetro deveria ser analisado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A aplicação desta técnica não é fácil, pois os dois componentes da mistura são quimicamente muito semelhantes e, qualquer tentativa de marcação de uma das fases pode interferir na outra.

A partir dos valores de pico de $\tan \delta$ determina-se os valores da T_g . A figura 4.19 permite visualiza-los, enquanto a tabela 4.12 registra estes mesmos valores numéricos.

Estes valores mostram que a T_g aumenta com a concentração de enxofre ou com o grau de reticulação. A amostra reticulada da BRn apresenta o menor valor, o que demonstra a maior flexibilidade de suas cadeias em comparação as demais amostras. Este resultado pode ser confirmado na figura 4.19, que relaciona a $\tan \delta$ com a temperatura na região de transição vítrea.



(a)



(b)

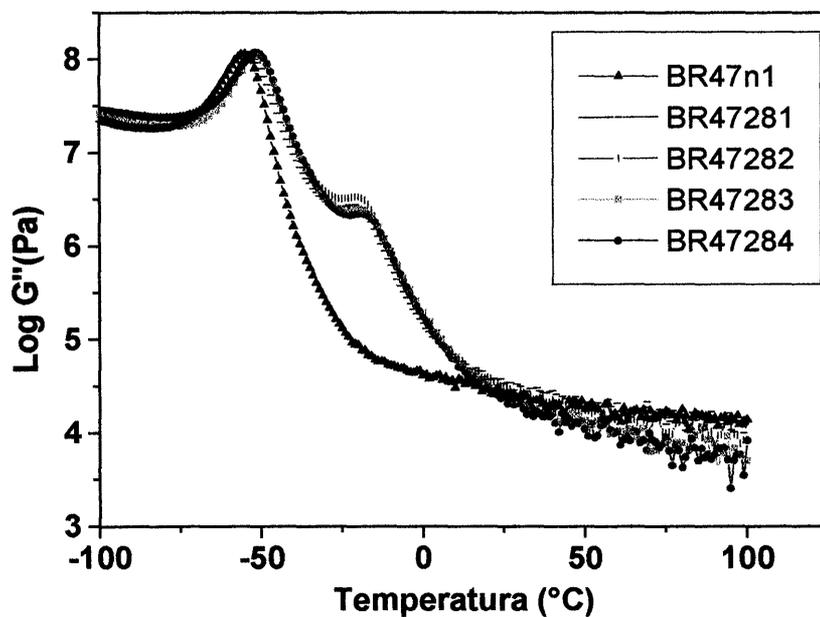
Fig. 4.19: Curvas de tan delta (δ) *versus* temperatura para os reticulados de BR47 e BR70, (a) e (b), respectivamente.

RESULTADOS e DISCUSSÕES

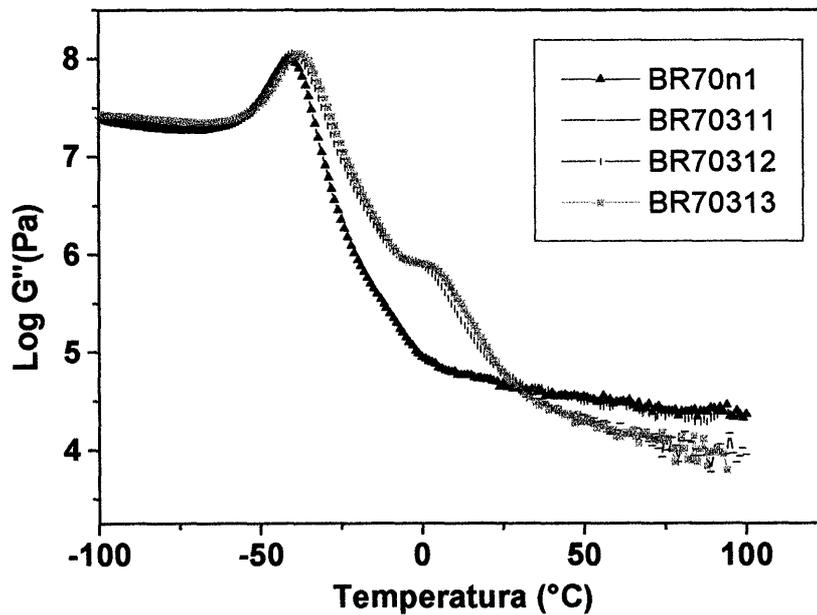
Tabela 4.12: Valores numéricos para a Tg encontrados a partir da análise dinâmico-mecânica para as diferentes amostras analisadas.

Amostra	pico máximo da tan delta	
BR47n1	-46,97	-
BR47n4	-41,97	-
BR47281	-48,04	-14,99
BR47282	-47,02	-13,95
BR47283	-46	-13,08
BR47284	-45	-12,94
BR70n1	-33,02	-
BR70311	-29,96	6,98
BR70312	-31,01	4,1
BR70313	-29,92	7,11
BR70314	Não realizado	

As figuras 4.20 (a) e (b) e, 4.21 (a) e (b) apresentam as curvas para o módulo de perda (G'') e módulo de armazenamento de energia (G') das borrachas BR47 e BR70 em estudo. Observa-se que tanto na região vítrea como na região elástica os diferentes reticulados de BR47 e BR70 apresentaram um comportamento semelhante, este comportamento também foi evidenciado nas medidas de tensão-deformação e de inchamento realizadas para a avaliação da densidade de reticulação.

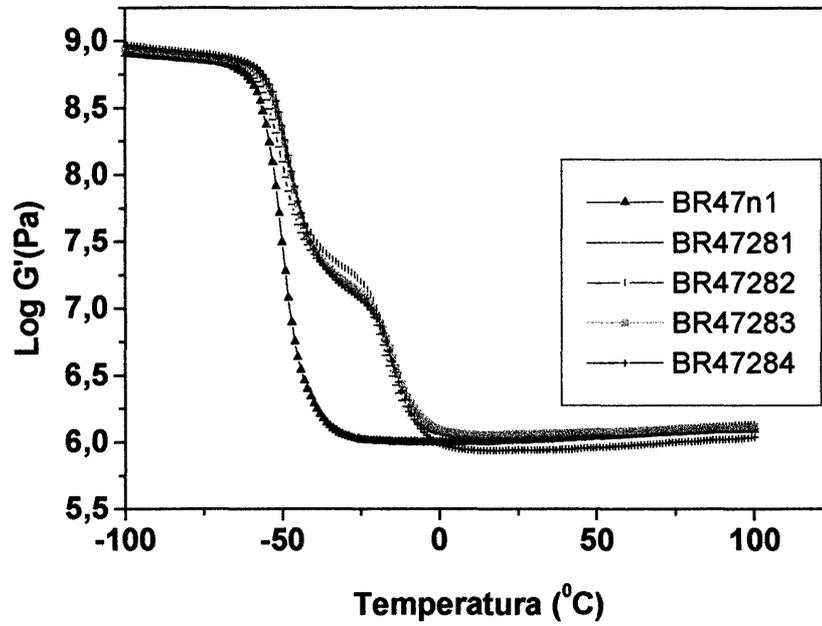


(a)

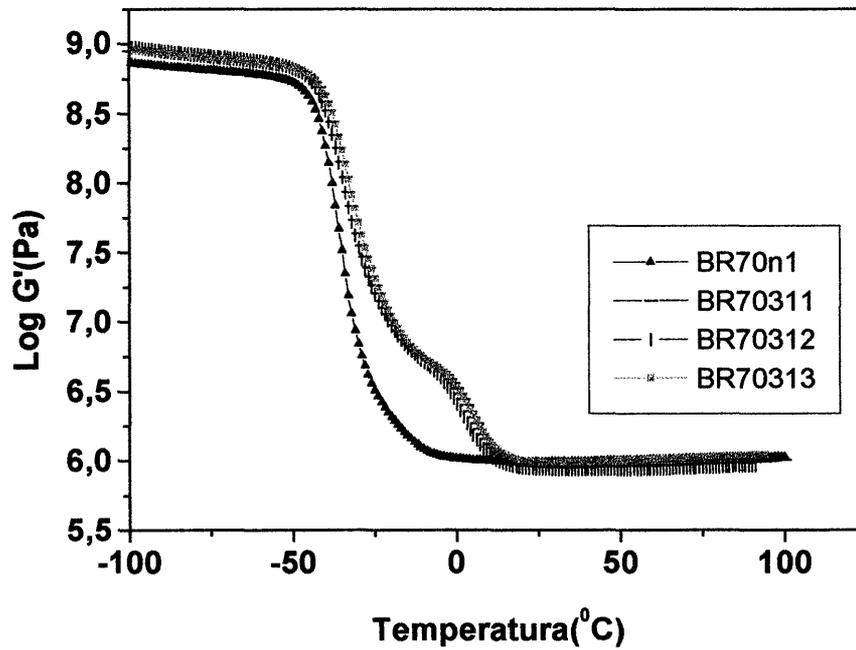


(b)

Fig. 4.20: Curvas do módulo de perda, G'' , versus Temperatura para as misturas de BR47 e BR70, (a) e (b), respectivamente.



(a)



(b)

Fig. 4.21: Curvas do módulo de armazenamento, G' , versus temperatura para as misturas de BR47 e BR70, (a) e (b), respectivamente.

4.4.3.1 Comportamento dinâmico-mecânico da borracha epoxidada pura.

A amostra BR4728 (28% epoxidada) não reticulada foi submetida a análise dinâmico-mecânica e suas transições registradas em função da temperatura, a uma frequência de 1 Hz, na região de -110° a 100°C .

A curva de $\tan \delta$ encontra-se na figura 4.22. Observa-se apenas 1(uma) transição com um valor para o máximo do pico da $\tan \delta$ de -23°C , valor este atribuído a T_g do material. Este valor é um pouco superior ao encontrado por DSC (-30°C) diferindo, desta forma, um pouco dos valores encontrados na 2ª transição das misturas reticuladas as quais, como mostra a tabela 4.12 encontra-se a -15°C . Considerando a diferença de equipamento de medida e o fato da amostra não estar reticulada, uma boa concordância entre os resultados é indicativo de que a borracha epoxidada pura apresenta uma única fase, não registrando heterogeneidades na epoxidação.

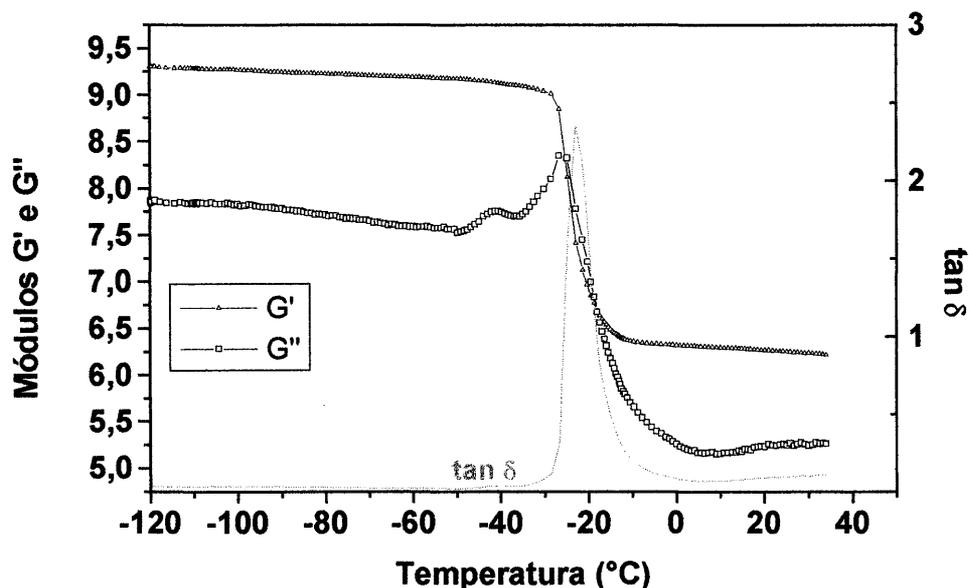


Fig. 4.22: Curvas do módulo de armazenamento, G' , módulo de perda, G'' e $\tan \delta$ versus temperatura para a amostra BR4728 não reticulada.

5. CONCLUSÕES:

Pelos resultados e discussões apresentados pode-se concluir que:

1. É possível epoxidar de maneira controlada polibutadienos com diferentes microestruturas, a partir do ácido perfórmico gerado *in situ*. Para as mesmas condições reacionais, o rendimento da reação depende da microestrutura da borracha de polibutadieno, sendo tanto menor, quanto maior o percentual de unidades 1,2 presentes na mesma. Na temperatura de 50°C e utilizando-se as relações molares $H_2O_2/C=C/HCOOH$ iguais a 3/2/1 não se observa gelificação do sistema, mesmo para longos tempos de reação e teores superiores a 50% de epoxidação. Igualmente, não se observam sinais de produtos provenientes de reações secundárias em análises de RMN de 1H , ^{13}C e Infravermelho.
2. Ao se utilizar as relações molares dos reagentes iguais a 3/2/2 obtêve-se os maiores graus de epoxidação em curtos tempos reacionais, sem percepção de produtos secundários originados da abertura do anel epóxi. Esta relação demonstrou-se ser a mais eficiente, dentre as relações estudadas para a obtenção de altos graus de epoxidação em curtos tempos de reação.
3. O grau de epoxidação pode ser determinado por RMN de 1H , observando-se o surgimento de dois picos em 2,70 e 2,90 ppm referentes aos hidrogênios dos anéis epóxidos, cuja intensidade aumenta enquanto diminui a intensidade dos hidrogênios olefínicos, *cis-trans* 1,4 e unidades 1,2. Observa-se, inicialmente, um maior decréscimo na intensidade dos hidrogênios olefínicos *cis-trans* 1,4 do que os hidrogênios vinílicos, os quais só para graus de epoxidação muito altos diminuem significativamente a sua intensidade. Esta observação está de acordo com os dados de literatura^(23,26,27,35,65) em que estudos envolvendo polibutadienos de baixa massa molecular constataram que a velocidade de epoxidação segue a ordem: *cis* ~ *trans* 1,4 > 1,2.
4. O rendimento na epoxidação depende também da concentração da água oxigenada, para uma mesma relação molar. Igualmente, observou-se uma dependência significativa do grau de epoxidação com a concentração dos reagentes, água oxigenada e ácido fórmico, no meio

reacional. A reação de epoxidação segue uma cinética de 2ª ordem, sendo dependente da concentração da água oxigenada e do ácido. O fato do ácido ser regenerado durante o processo e permanecer constante, facilita o cálculo das constantes de velocidades da reação, as quais variam com a microestrutura da borracha.

5. A introdução de grupos epóxidos torna a cadeia polimérica mais rígida, o que se reflete no aumento linear da temperatura de transição vítrea com o aumento do grau de epoxidação. Observa-se um aumento entre 0,4 e 1,0°C por mol % de epóxidos introduzidos na cadeia. Valores comparáveis são mencionados na literatura^(21,22) para a borracha natural e para polibutadienos epoxidados. Em função deste aumento linear, a temperatura de transição vítrea pode ser utilizada para determinar o grau de epoxidação.

6. Medidas de viscosidade em solução diluída das borrachas BR47 (original), 28% e 54 % epoxidadas e BR70 (original), 31% e 45% epoxidadas, apresentam uma relação linear entre a viscosidade reduzida e a concentração da solução para concentrações da solução inferiores a 5g/L. As borrachas BR4728 e BR7031 apresentaram-se um pouco mais viscosas do que as respectivas soluções das borrachas puras. Já as mais epoxidadas apresentaram uma viscosidade menor, a qual ficou bem mais acentuada na viscosidade das soluções da BR4754.

7. Análises de Cromatografia de Permeação em Gel das borrachas epoxidadas apresentam uma distribuição muito próxima a das amostras não epoxidadas, a partir do qual conclui-se que o sistema de epoxidação não degrada a borracha.

8. Ao misturarem-se borrachas não-epoxidadas com as respectivas borrachas epoxidadas (com grau de epoxidação de 30%), na proporção 70/30, em massa, observa-se uma pequena diferença entre o t_{90} (tempo necessário para se alcançar 90% do torque máximo em um reômetro de disco oscilatório) da mistura em relação à borracha pura. Paralelamente, observou-se um grande acréscimo do respectivo torque, ao passar-se da mistura contendo borracha não-epoxidada para a mistura contendo borracha epoxidada numa mesma

formulação. Isto é um indicativo de que a eficiência da vulcanização nos dois sistemas é diferente.

9. Ao se reticular as misturas 70/30, pelo sistema de reticulação S/CBS, observa-se um pequeno aumento da densidade de reticulação ao passar-se de 1,5 a 3,5 phr de S, com uma concentração constante de CBS igual a 2,5 phr. Uma análise a partir dos dados de tensão-deformação e aplicação da teoria de Mooney-Rivlin, indicam que a densidade de reticulação proveniente das interligações químicas por enxofre, é muito inferior a densidade de reticulação física, atribuída aos entrelaçamentos “enclausurados”, que se tornaram elasticamente efetivos.

10. Ao se aplicar o técnica do inchamento utilizando-se o tolueno e THF como solventes, nas amostras reticuladas puras e suas respectivas misturas 70/30, o grau de inchamento variou muito pouco, sendo a sua variação proporcional à densidade de reticulação, ou seja, à concentração de enxofre utilizada. Não se observou diferença significativa no inchamento entre os dois solventes, apesar da sua diferença de polaridade. Provavelmente, o percentual de unidades epoxidadas em relação ao total de unidades butadiênicas presentes no sistema é insuficiente para apresentar um comportamento diferenciado.

11. Medidas dinâmico-mecânicas realizadas nos sistemas reticulados constituídos a partir das borrachas puras, BR47n e BR70n, e suas respectivas misturas 70/30 mostraram uma única transição nos módulos de cisalhamento, G' e G'' para as borrachas puras e duas transições nas correspondentes misturas. O máximo do pico da $\tan \delta$, localiza-se, praticamente, na mesma temperatura, variando muito pouco com o grau de cura, ou teor de enxofre. A presença das duas transições é indicativo da separação de fase que ocorre nestes sistemas.

12. A amostra pura epoxidada BR4728 (28% epoxidada), não reticulada, apresentou apenas uma transição com o máximo da $\tan \delta$ um pouco superior a T_g encontrada por medidas de DSC da mesma amostra. O fato da mesma apresentar apenas um transição, dá um indicativo da aleatoriedade da epoxidação.

13. O sistema de vulcanização utilizando CBS/S nas formulações empregadas demonstrou-se insuficiente para a obtenção de reticulados com propriedades mecânicas satisfatórias, pois ao se caracterizar os mesmos propriedades muito similares em relação à tensão-deformação e inchamento para as quatro misturas foram encontradas. Desta forma, conclui-se que para obtenção de reticulados com borracha de polibutadieno a formulação do sistema S/CBS deve ser alterado ou o sistema de cura modificado.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Gelling, I. R.; Morrison, N. J.; *Rubb. Chem. and Tech.* **1985**, 58, 243
2. Gan, Leon-Huat; NG, Swee- Cheng; *Eur. Polym. J.* **1986**, 22, 7, 573
3. Nguyen, V. B., Termelezyan, L., Mihailov, M.; *J. Appl. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, 34, 1483
4. Gerbase, A. E.; Gregório, J. R.; Martinelli, M., Holleben, M.L.A, Jacobi, M.A.M.; Freitas, L. L.; Calcagno, C. I. W.; Mendes, A. N. F.; Pires, M. L.; *Catal. Today* **2000**, 57, 241
5. Badran, B. M.; El-Souckary, M.A. e Aggour, Sh., *Elastomerics* **1980**, 40, April
6. Zuchowska, D.; *Polymer* **1980**, 21,514
7. Gregório, J. R.; Gerbase, A. E.; Martinelli, M.; Holleben, M.L.A, Jacobi, M.A.M.; Freitas, L. L.; Marcoco, P. D.; *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 7, 401
8. Udipi, K.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 23, 3301
9. Roy, Sanjoy; Gupta, B. R. e De, S. K. In *Elastomer Technology Handbook*, ed. Nicholas P. Cheremisinoff **1993**, 17, 635
10. Gemmer, R. V. ; Golub, M. A.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1978**; 16, 2985
11. Gnecco, S.; Pooley , A.; Krause, M.; *Polym. Bull.* **1996**, 37, 609
12. Johnson, T.; Thomas, S.; *Polymer* **2000**, 41, 7511
13. Rahman, H. A.; Gelling, I.R.; Freakley, P. K.; *J. Nat. Rubb. Res.*; **1994**, vol.9, 4, 213
14. Apêndice – Tipos de surfactantes- Instituto de Engenharia Química-UFRGS
15. Schwartz, N. N. ; Blumbergs, J. H.; *J. Org. Chem.* **1976**, 29; 1976
16. Burfield, D. R.; Lim, K.-L.; Law, K.-S.; Ng, S.; *Polymer* **1984**, 125 , 995

17. Enciclopédia de Processos Químicos
18. Parker, R.E.; Isaacs, N.C.; Chem. Rev. **1959**, 59,737
19. Clayton A. May; Epoxy Resins- Chemistry and Technology, , 2^a ed.; Marcel Dekker Inc
20. Gelling, I.R.; British Patent 2123692 **1984**
21. Bac, N.V.; Terlemezian, L.; Mihailov, M.; J. Appl. Polym. Sci. **1993**, 50, 845
22. Bac, N. V.; Huu, C. C.; Pure Appl. Chem. **1996**, A33(12), 1949
23. Bac, N. V.; Terlemezian, L.; Mihailov, M.; Eur. Polym. J. **1990**, 26, 10, 1055
24. Perera, M.C.S.; Elix, J.A.; Bradbury, J.H.; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1988**, 26, 637
25. Wang, S.M.; Tsiang , R. C.-C.; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **1996**, 34, 1483
26. Dryuk, V.G.; Tetrahedron **1976**, 32, 2855
27. Bach, R. D; Canepa, C.; Winter, E., Blanchette, J.; Blanchette, E.; J. Org. Chem. **1997**, 62, 5191
28. Al-Ajlouni, A. M.; Espenson, J. H.; J. Org. Chem. **1996**, 61, 3969
29. Koerner ,T.; Slebocka-Tilk , H.; Brown R.S.; J. Org. Chem. **1999**, 64, 196
30. Bartlett, P. D; Rec. Chem. Progr. **1950**, 11, 47
31. Bartlett, P. D; Rec. Chem. Progr. **1957**, 18, 111
32. March, J.; Advanced Organic Chemistry 1983, 3^a ed.
33. Lynch, B. M.; Pausacker, K. H.; J. Chem. Soc. **1955** , 1525
34. Kwart ,Harold ; Hoffman ,D. M.; J. Org. Chem **1966** , 31 ,419

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

35. Aguiar, M.; Cabral, S.; Akcelrud, L., *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 3397
36. Hsiue, G. H.; Yang, J. M.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, 29, 1189
37. Ranjit, M.; Crivello, J.; *Pure Appl. Chem.* **1997**, A34 (2), 247
38. Souza, S. E.; Kee, A.; O'Brien, P.; Watson, S. T.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 387
39. Udipi, K.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 23, 3311
40. Swern, D.; *An Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 6, Mark, H. F.; Gaylord, N. G., Eds, Interscience, New York 1967, p85
41. Swern, D.; *Chem. Review* **1949**, 45, 1
42. Gipstein, E.; Nichik, F.; Offenbach, J. A.; *Anal. Chim. Acta* **1968**, 43, 129
43. Burfield, D. R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, vol 29, 1661
44. N., L.T. ; M. M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, vol 50, 845
45. Crivello, J. V.; Yang, B.; *Pure Appl. Chem.* **1994**, A31, 517
46. Heping, Y.; Sidong, L.; Zheng, P.; *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **1999**, vol. 58, 2930
47. Vernekar, S. P.; Sabne, M. B.; Patil, S. D.; Patil, A. S.; Idage, S. B.; Avadhani, C. V.; Sivaram, S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, 44, 2107
48. Bac, N.V.; Terlemezian, L.; Mihailov, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42, 2965
49. Ng, S.C.; Gan, L.H; *Eur. Polym. J.* **1986**, 07, 573
50. Thomas, G.V.; Nair, M.R.G.; *KGK 50 Jahrgang* **1997**, 5, 398
51. Bodor, G.; *Structural Investigation of Polymer*, Ellis Horwood 1991

INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRO
BIBLIOTECA

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

52. Giugno, I. C. R.; "Estudo do Envelhecimento Físico de Sistemas Epoxidílicos Estequiométricos DGEBA/DDM através da Análise Térmica". Dissertação de mestrado, I.Q.-UFRGS 1997
53. Richardson, M. J.; *Comprehensive Polymer Science*, vol.1, Pergamon Press
54. Stevens, M. P.; *Polymer Chemistry; An Introduction* Oxford University Press 1990
55. Hoffmann, W.; *Rubber Technology Handbook*, Hansers Publishers 1994
56. Cheng, S. Z.D.; *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* 1989, 43, 315
57. Gowariker, V.R.; Viswanathan, N.V. ; Jayadev, S.; *Polymer Science*; John Wiley & Sons 1986
58. Mark, J.; Eisenberg, A.; Graessley, W.W.; Mandelkern, L.; Samulski, E. T; Koenig, J.L; Wignall, G.D; *Physical Properties of Polymer*, ACS Professional Reference Book, American Chemistry Society 1993
59. Mays, J. W.; Barth, H. G., *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons 1991, 113, p232
60. Coran, A. Y.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* 1989, 2ª ed.,17
61. Akiba, M.; Hashim, A. S.; *Prog. Polym. Sci.* 1997, 22, p475
62. Gelling, I. R., UK Patent Application GB 2 113 692 A
63. Sanjoy, R.; Gupta , B.R.; Maiti , B. R; Namboodri, C. S. S.; *Polym. Eng. Sci.* 1993, 33, 2, 92
64. Sanjoy, R.; Gupta , B. R.; Maiti , B. R; *Elastomer Technology Handbook* 1993, ed. Nicholas P. Cheremisinoff, 17, p635
65. Mark, J. E.; Eirich, F., *Science and Technology of Rubber* 1978, 2ª ed., p339 e 211
66. Coran, A. Y.; *Rubber Chemistry and Technology* 1995, 68, 351

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

67. Porter, M.; The Chemistry of Sulfides, Interscience Publisher, New York 1968
68. Kleiner, T.; Dormagen; K. G. K.50 Jahrgang 1997, 1.
69. Fagundes, E.C.M.; “Estudo do sistema N-Ciclohexil-2-benzotiazol-Sulfenamida (CBS)/Enxofre na Vulcanização da Borracha Natural”. Dissertação de Mestrado, PPGEEMM- UFRGS, 1999
70. Coran, A. Y; Chemtech February 1983,106
71. Choung, S. H.; Chang, D. H.; J. Appl. Polym. Sci. 1996, 61, 449
72. Alliger, G; Sjothun, I.J; Vulcanization of Elastomers; Robert E. Krieger Publishing Company, 1978
73. Brown, M.; Introduction to Thermal Analysis, Chapman and Hall, 1988
74. Vilgis, T.A.; Heinrich, G.; Macromol. Theory Simul. 1994; vol.3, 271
75. Bandeira, M.A.M; “Síntese e Caracterização de Reticulados Heterogêneos Tridimensionais”. Dissertação de mestrado, I.Q.-UFRGS 1995
76. Loan, L.D., Rubber Chemistry and Technology 1967, 40, 149
77. Mark, J. E; Rubber Chemistry and Technology 1981, 55, 762
78. Mark, J.E; Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1992, 202-203,1
79. Erman, B.; Mark, J.E; “Rubberlike Elasticity- A Molecular Primer”, John Willey & Sons, Inc. USA 1988
80. Petzhold, C. L.; “Influência de Ligações de Hidrogênio sobre as propriedades de Elastômeros e Ligas Elastoméricas”. Dissertação de Mestrado, I.Q.-UFRGS 1989
81. Sperling, L. H; Introduction to Physical Polymer Science. A Willey –Interscience Publication
82. Mooney, M; J. Appl. Phys. 1940, 11, 582

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

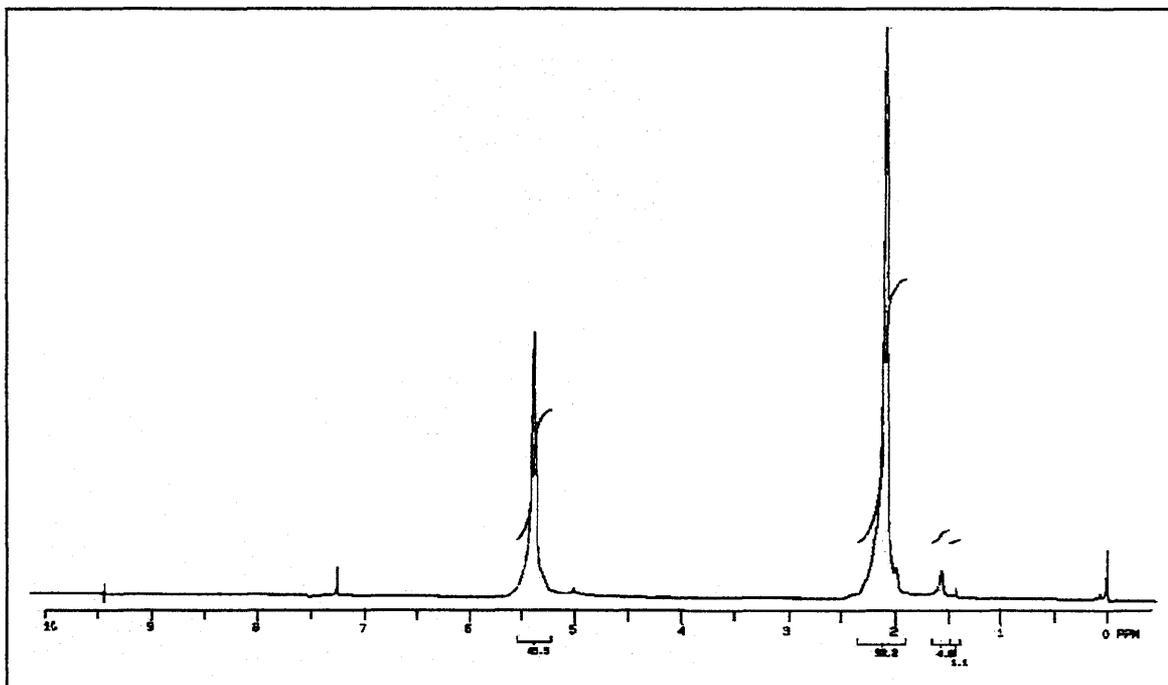
83. Mooney, M; J. Appl. Phys. **1948**, 19, 434
84. Rivlin, R.S; Trans. R. Sol (Lond) **1948** A240, 459,491,509
85. Versloot. P.; Dissertação, Rijksuniversiteit Leiden 1993
86. Mullins, L.; Thomas, A. G; J. Polym. Sci. **1960** 43. 13
87. Langley, N.R; Macromolecules **1960**, 1, 348
88. Subramanian, V.; Ganapathy, S.; Seshadri, K. R; Rubber World **1997**, nov. n°2, 217
89. Olabisi, O.; Robeson, L.M.; Shaw, M.T.; Polymer-Polymer Miscibility, Academic Press 1979, 3, 117
90. Costa, A. P. O; “Estudo do comportamento cinético e mecânico-dinâmico de resinas epóxi a base de óleo de soja epoxidado”. Dissertação de mestrado, I.Q.– UFRGS **2001**
91. Cowie, J.M.G., Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials, International Texbook Company Limited, 1973
92. Hiemenz, P.C.; Polymer Chemistry, Marcel Dekker 1984
93. Pedrini, C.; “Epoxidação de SBR’s: Obtenção e Avaliação de Propriedades”. Dissertação de Mestrado, I.Q.-UFRGS **1999**
94. Durbetaki, A. J.; Miles, C. M.; Anal. Chem. **1965**, 37, 1231
95. CD Rom Bayer –Polymers
96. Norma ASTM D 412
97. Seymour, R.; Carraher’s, C.; Polymer Chemistry, J.J. Lagowski 1996, 4ed., 5, 120
98. Jian, X.; Hay, A. S.; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **1990**, 286

7. ANEXOS

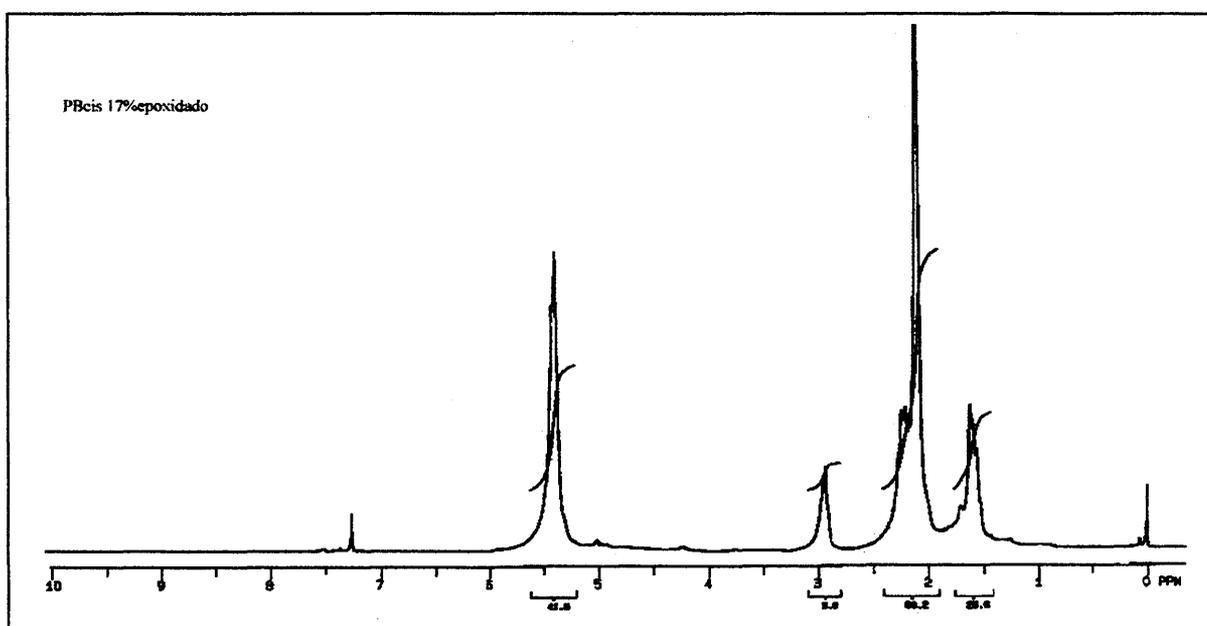
Anexo I: Tabela de formulações- cálculos para obtenção da massa em gramas.

Formulação	Componentes	phr	Densidade (g/cm ³)	volume	volume câmara (cm ³)	Massa (g)
F1	Borracha BR	70	0,892	78,48	30,44	27,16
	Borracha BR epoxidada	30	0,892	33,638	13,05	11,64
	ZnO	2,5	5,6	0,45	0,17	0,97
	Estearina	1	1	1	0,39	0,39
	CBS	2,5	1,2	2,09	0,80	0,96
	Enxofre	1,66	2,05	0,81	0,31	0,63
					116,47	44,85
F2	Borracha BR	70	0,892	78,46	30,34	27,06
	Borracha BR epoxidada	30	0,892	33,63	13,00	11,60
	ZnO	2,5	5,6	0,45	0,18	0,97
	Estearina	1	1	1	0,39	0,39
	CBS	2,5	1,2	2,09	0,48	0,96
	Enxofre	2,5	2,05	1,22	0,80	0,96
					116,85	44,85
F3	Borracha BR	70	0,892	78,48	30,27	27,00
	Borracha BR epoxidada	30	0,892	33,63	12,97	11,57
	ZnO	2,5	5,6	0,45	0,17	0,96
	Estearina	1	1	1	0,39	0,39
	CBS	2,5	1,2	2,09	0,80	0,96
	Enxofre	3	2,05	1,46	0,56	1,14
					116,66	44,85
F4	Borracha BR	70	0,892	78,48	30,21	26,95
	Borracha BR epoxidada	30	0,892	33,63	12,95	11,55
	ZnO	2,5	5,6	0,45	0,17	0,96
	Estearina	1	1	1	0,38	0,38
	CBS	2,5	1,2	0,80	0,80	0,96
	Enxofre	3,5	2,05	1,707	0,65	1,34
					116,06	44,85

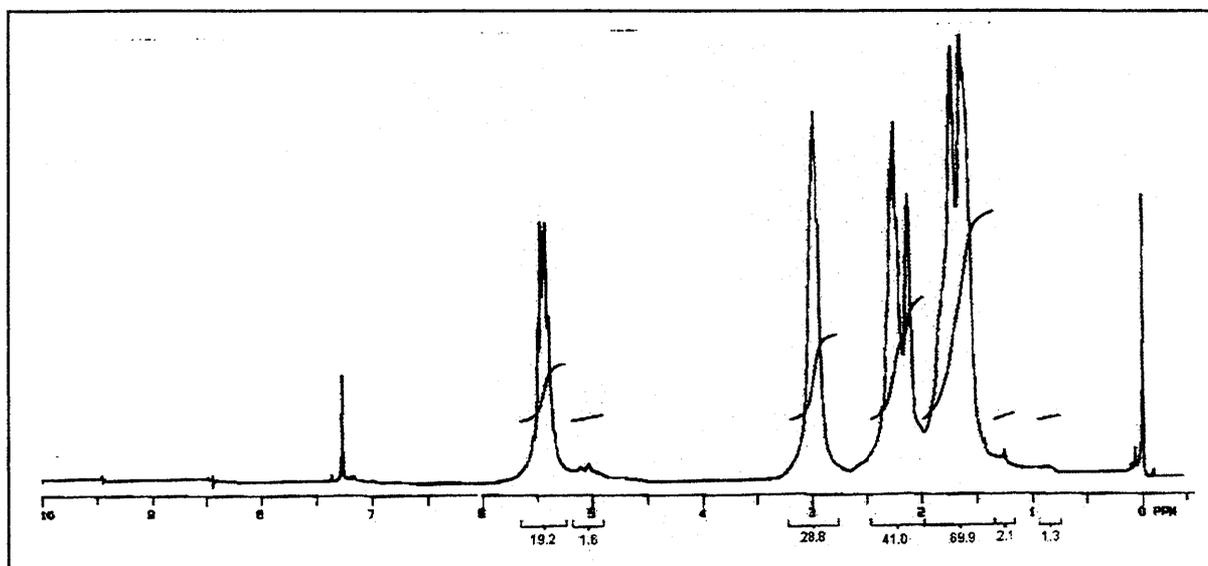
ANEXO II: Espectros de RMN de ^1H da amostra de BRcis original (a) e epoxidado 18%(b) e 60%(c).



(a)

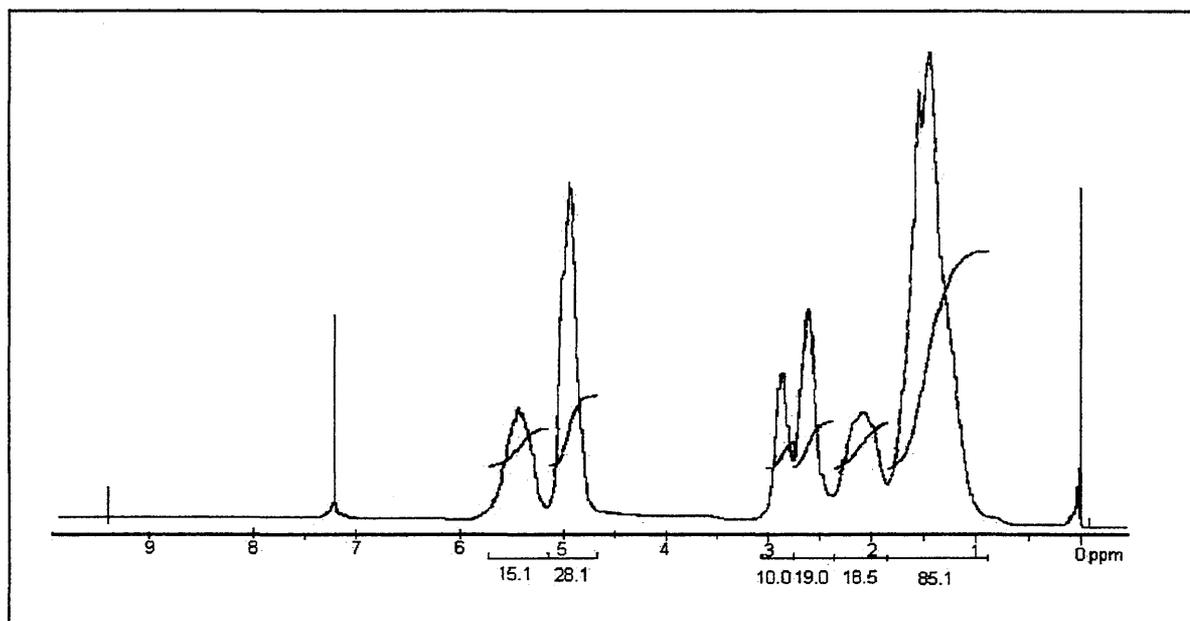


(b)

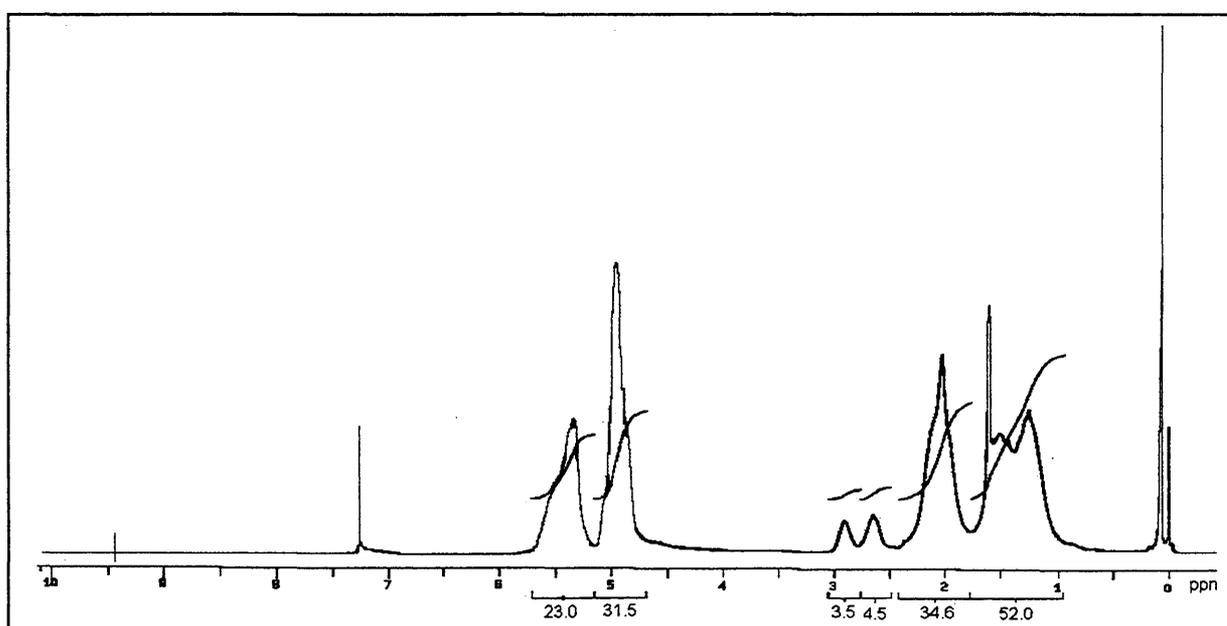


(c)

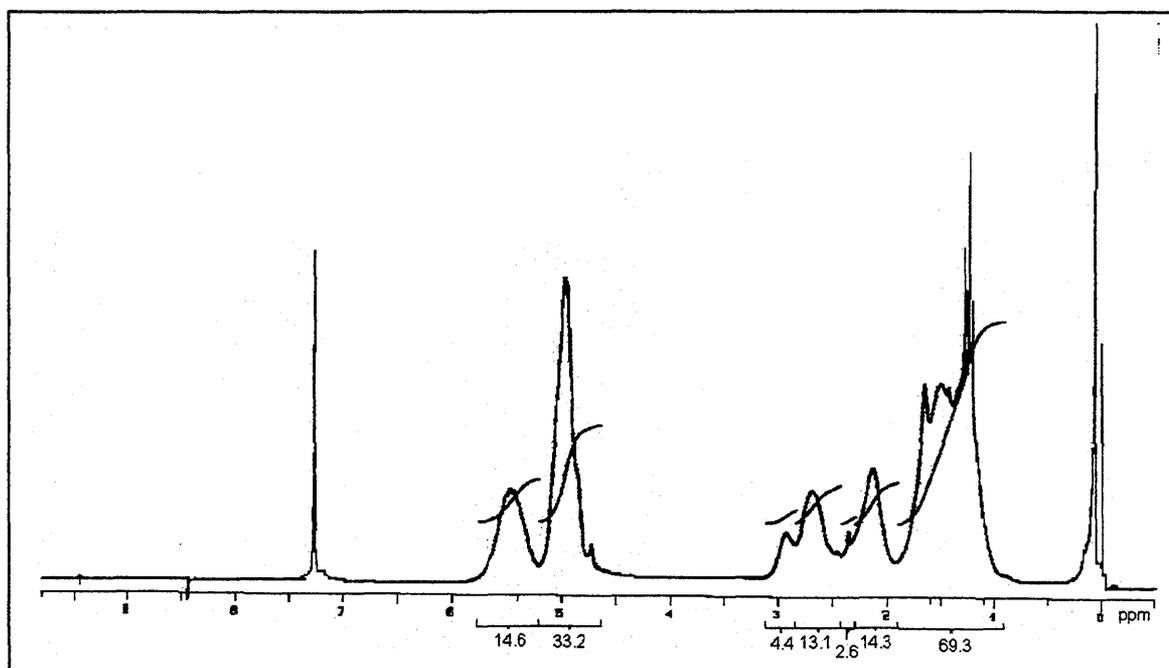
ANEXO III: Espectro de RMN de ^1H da amostra de BR4750 (50%epoxidado) (a); amostra de BR7017 (17%epoxidado) (b); BR8033 (33%epoxidado) (c).



(a)

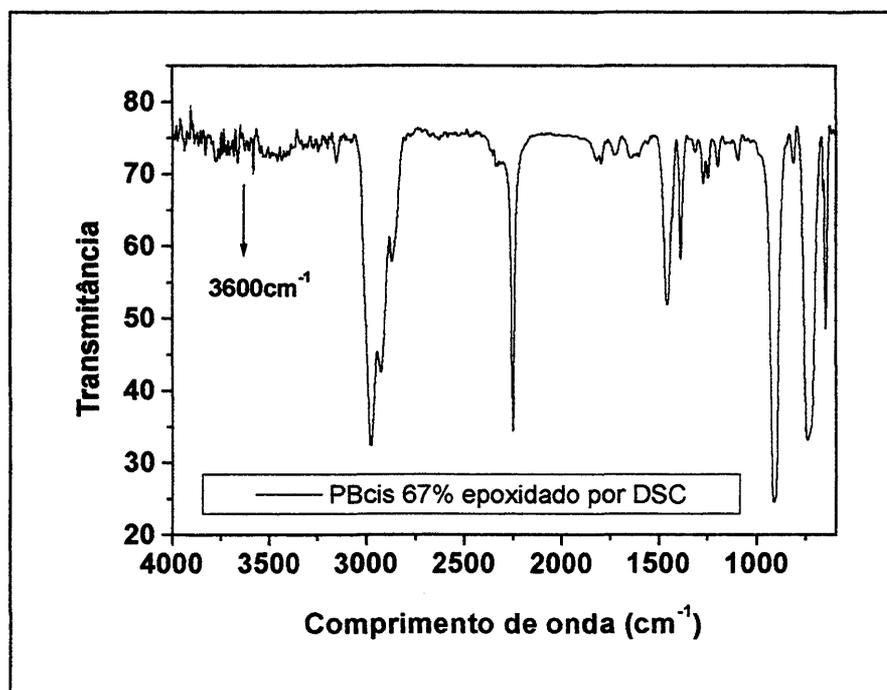


(b)



(c)

ANEXO IV: Análise de IV da amostra BRcis 67% epoxidada

INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRRGS
BIBLIOTECA