

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

**MELHORIA DA INTERAÇÃO POLÍMERO-CARGA ATRAVÉS DO
USO DE BORRACHA DE POLIBUTADIENO EPOXIDADA**

Marcus Vinícius Braum
Químico Industrial

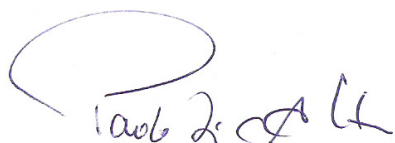
Dissertação para obtenção do título de mestre em química

Porto Alegre

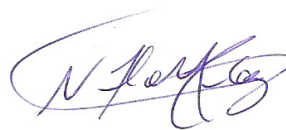
2006

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março de 2004 e julho de 2006, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Professora Doutora Marly Antônia Maldaner Jacobi. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

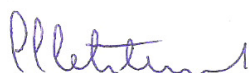
Comissão Examinadora:



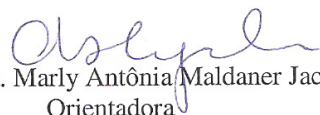
Dr. Paulo Luiz Andrade Coutinho



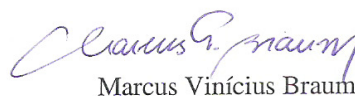
Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo



Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold



Profa. Dra. Marly Antônia Maldaner Jacobi
Orientadora



Marcus Vinícius Braum

Dedico à memória de meu avô Antônio, que despertou em mim o gosto pelas descobertas, e aos meus pais, por sempre permitirem que eu acreditasse nos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

À professora Marly Jacobi, por me apresentar o “mundo da borracha”, orientando-me desde a iniciação científica. Também por aceitar e facilitar meu retorno ao curso, pela paciência com as minhas teimosias e “flexibilidade” dos meus horários no laboratório.

Ao professor Robert Schuster, pelos valiosos 120 minutos de inspiração.

À professora Tatiana Rocha, pelas ótimas dicas e grande ajuda durante todo o trabalho.

Às queridas colegas de laboratório Adriana, Cristiane, Izabel e Luciane, pela paciência com que me ensinaram as rotinas do laboratório, pelas vezes que tiveram que limpar minhas sujeiras, pelas ajudas com algumas análises e pelas boas risadas que demos.

Aos colegas Eduardo e Vinícius do K215, pela ajuda com os ensaios de GPC e DSC.

A Fernando Salvadeo e Edson Zílio, pelo grande incentivo.

Aos colegas Ângela Almeida, Fabiano, Gilberto e Ortoni, da Pirelli Santo André, pelas ajudas com as análises de DSC, TGA e RPA.

Aos colegas do laboratório da Pirelli Gravataí, Ana Antunes, Andréia, Jonas, Júlio, Luciano e Milton, por todo o apoio que me deram durante o tempo em que compartilhamos este espaço.

Aos amigos e colegas de trabalho, pela força e por suportarem meus dias de mau humor.

Ao grande amigo-irmão Jair Bitello, por segurar as pontas durante minhas ausências da empresa, pela sinceridade e lealdade e pelas “doses” de auto-estima.

Aos meus pais Telmo e Lorena e meus irmãos Telma e César, pelo porto seguro, amor incondicional e orgulho que temos uns dos outros.

À minha esposa Rúvena e meu filho Douglas, por todo amor, carinho e atenção que eu não pude corresponder à altura, por compreenderem minha necessidade de ausência, por suportarem meus momentos de desequilíbrio.

A todos vocês que de alguma forma contribuíram para esta conquista, muitíssimo obrigado!

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Propriedades mecânico-dinâmicas	4
2.1.1 Princípio da equivalência tempo-temperatura	7
2.2 Temperatura de transição vítrea (T_g)	7
2.2.1 Fatores que influenciam a T_g	8
2.2.1.1 Comprimento de cadeia	8
2.2.1.2 Flexibilidade da cadeia	9
2.2.1.3 Grupos laterais	9
2.2.1.4 Ramificações	9
2.2.1.5 Reticulação	9
2.2.1.6 Copolímeros	10
2.2.1.7 Agentes plastificantes	10
2.2.2 Métodos de determinação da T_g	10
2.2.2.1 Métodos mecânicos	11
2.2.2.2 Métodos térmicos	12
2.2.2.3 Métodos volumétricos	12
2.2.2.4 Métodos dielétricos	13
2.3 Vulcanização	14
2.3.1 Efeitos da vulcanização sobre as propriedades do elastômero	14
2.3.2 Determinação das características de vulcanização: Reometria	15
2.3.2.1 Avaliação da cinética de vulcanização	17
2.3.3 Vulcanização com enxofre na presença de aceleradores	18
2.3.4 Caracterização de reticulados	20
2.3.5 Cálculo da densidade de reticulação – modelos	21
2.3.6 Modelo de rede Afim	21
2.3.7 Modelo de rede Phantom	22
2.3.8 Teoria de Mooney – Rivlin: Tratamento matemático	23
2.4 Efeito da microestrutura da borracha sobre o desempenho dos pneumáticos	25

2.4.1	Correlação entre a T_g e as características de desempenho	25
2.4.2	Avaliação do composto da banda de rodagem pelo nível de $\tan\delta$	26
2.4.3	Comportamento viscoelástico da borracha ideal	27
2.5	Emprego de cargas de reforço	28
2.5.1	Efeitos reforçantes	29
2.5.1.1	Interação polímero-carga: “ <i>Bound rubber</i> ”	30
2.5.2	Efeitos da adição de carga sobre as propriedades dinâmicas do vulcanizado	31
2.5.2.1	Efeito das propriedades da carga no seu volume efetivo em vulcanizados	32
2.5.2.2	Modos de formação das redes de carga e mecanismos de histerese dinâmica	34
2.5.2.3	Termodinâmica da formação da rede de carga – força diretora	37
2.5.2.4	Cinética da formação da rede de carga	40
2.5.3	Sílica como carga reforçante	42
2.5.3.1	Modificação superficial da sílica por adsorção física	43
2.5.3.2	Modificação superficial química da sílica	43
2.5.3.3	Emprego da sílica em compostos de bandas de rodagens: “Pneu Verde”	44
2.6	Epoxidação de polidienos	47
2.6.1	Reação de epoxidação	48
2.6.2	Caracterização de polímeros epoxidados via RMN- ^1H	49
2.6.3	Vulcanização de compostos contendo borracha epoxidada	50
3.	EXPERIMENTAL	51
3.1	Materiais e equipamentos utilizados	51
3.1.1	Equipamentos	51
3.1.2	Reagentes e solventes utilizados nas reações de epoxidação	51
3.1.3	Borrachas	52
3.1.4	Demais ingredientes das formulações	52
3.2	Metodologia	53
3.2.1	Epoxidação da BR-cis (Buna CB 10)	53
3.2.2	Caracterização das borrachas modificadas	54
3.2.3	Preparação das misturas	54
3.2.4	Ensaio reológico	58
3.2.4.1	Viscosidade Mooney	58
3.2.4.2	Reometria	58
3.2.5	Vulcanização dos compostos	58

3.2.6 Medidas de propriedades mecânicas	58
3.2.7 Medidas das propriedades mecânico-dinâmicas	60
3.2.7.1 Análises em RPA	60
3.2.7.2 Análises em DMA	60
3.2.8 Determinação do teor de borracha ligada (<i>bound rubber</i>)	61
3.2.9 Determinação do índice de dispersão por microscopia óptica	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1 Caracterização do BR-cis epoxidado (EpBR)	63
4.1.1 Determinação do grau de epoxidação	63
4.1.2 Propriedades térmicas do polibutadieno epoxidado (EpBR)	65
4.2 Propriedades reológicas dos compostos contendo sílica	70
4.2.1 Reologia de mistura	70
4.2.2 Viscosidade Mooney	74
4.2.3 Reometria	75
4.3 Determinação do teor de borracha ligada (<i>bound rubber</i>)	82
4.4 Estudo da reação EpBR-sílica por calorimetria diferencial exploratória (DSC)	84
4.5 Análise do índice de dispersão via microscopia óptica	85
4.6 Propriedades mecânicas dos compostos elastoméricos	87
4.6.1 Compostos sem carga	87
4.6.2 Compostos carregados com sílica	90
4.7 Propriedades dinâmicas dos compostos elastoméricos	93
4.7.1 Análises em RPA	93
4.7.2 Análises em DMA	96
5. CONCLUSÕES	99
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Ilustração do ângulo de fase (δ) para o atraso da tensão de resposta na deformação senoidal ⁴	4
Figura 2.2: Parâmetros dinâmicos em função da temperatura para um composto vulcanizado de SBR Duradene 715 sem carga ⁶	6
Figura 2.3: Esquema da dependência da T_g aparente na frequência da técnica utilizada para a sua medição ⁴⁶	11
Figura 2.4: Curva de DSC para um típico polímero orgânico ⁵⁹	12
Figura 2.5: Estudo de polivinilacetato ramificado via ensaio de dilatométrica ⁶⁰	13
Figura 2.6: Efeitos da densidade de reticulação sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados ⁴⁶	14
Figura 2.7: Esquemas das cavidades de ensaio dos reômetros do tipo ODR (a) e MDR (b) ¹⁷	15
Figura 2.8: Representação de uma curva reométrica isotérmica ⁶⁵	16
Figura 2.9: Representação esquemática da reação de vulcanização utilizando-se o acelerador CBS ⁴⁶	18
Figura 2.10: a) Estrutura do reticulado em função da relação acelerador/enxofre e b) Tipos de reticulado e modificações de cadeia ⁴⁶	19
Figura 2.11: Representação de um reticulado típico, indicando seus principais elementos estruturais ⁷⁰	20
Figura 2.12: Diagrama esquemático mostrando qualitativamente as previsões teóricas para as tensões reduzidas em função do inverso da elongação ⁴⁰	24
Figura 2.13: Gráficos de correlação entre algumas características de desempenho e a T_g ⁵ ...	25

Figura 2.14: Avaliação do composto de banda de rodagem a partir da curva de $\tan\delta$ para um composto vulcanizado de SBR1500 contendo 50 phr de negro-de-fumo N339. Experimento realizado em um analisador mecânico-dinâmico Rheovibron a 1 Hz ⁵	26
Figura 2.15: Comportamento viscoelástico considerado ideal para um composto de bandas de rodagens (curva tracejada em vermelho) em comparação com aqueles para as borrachas de uso geral. Experimento realizado em um analisador mecânico-dinâmico Rheovibron a 1 Hz ⁵	27
Figura 2.16: Efeitos contribuintes para o módulo de cisalhamento complexo de artefatos de borracha reticulada, contendo negro-de-fumo ou sílica como carga de reforço ⁴	29
Figura 2.17: Fator de perda, $\tan\delta$, em função da temperatura para compostos de SBR com variados teores de negro-de-fumo N234, sob deformação dinâmica de 5% e 10 Hz ⁶	31
Figura 2.18: Modelo da “ <i>rubber shell</i> ” ³⁹	33
Figura 2.19: Efeitos das propriedades da carga e interação polímero-carga no volume efetivo da carga ⁶	34
Figura 2.20: Gráfico da dependência de G' a 70 °C e 10 Hz para compostos de SBR com variados teores de negro-de-fumo N234 ⁶	35
Figura 2.21: Modelo da “ <i>joint rubber shell</i> ” ⁶	36
Figura 2.22: Representação esquemática da dispersão de negro-de-fumo ⁸	37
Figura 2.23: Mudança em energia associada com o processo de aglomeração ⁶	39
Figura 2.24: Representação esquemática das reações primária e secundária da sílica com o silano polissulfídico bis(trietoxisililpropil)tetrasulfeto (TESPT) ²⁶⁻²⁹	44
Figura 2.25: Representação esquemática da reação do silano bis(trietoxisililpropil)tetrasulfeto (TESPT) com um polímero insaturado ²⁶⁻²⁹	45
Figura 2.26: Representação da reação de epoxidação de dienos via ácido perfórmico gerado “ <i>in situ</i> ”.....	48

Figura 2.27: Representação esquemática do provável mecanismo de epoxidação de dienos via perácidos ³⁸	49
Figura 2.28: Produto da reação do 2,3-epoxi-2-metilpentano com o acelerador CBS ³⁷	50
Figura 3.1: Curvas de torque, energia e temperatura em função do tempo para a 1ª fase de mistura das séries B e C.....	56
Figura 3.2: Forma e dimensões do corpo de prova utilizado para os ensaios de tensão-deformação.....	59
Figura 3.3: Gráfico de Mooney-Rivlin da tensão reduzida versus $1/\lambda$ para a amostra vulcanizada A1.....	59
Figura 3.4: Termograma de TGA/DTG obtido para a amostra do resíduo da extração em tolueno (gel polímero-carga) para a segunda fase do composto C4 (sem adição de curativos e protetivos).....	61
Figura 4.1: Espectro de RMN- ¹ H comparativo para amostras de Buna CB 10 não epoxidada (a) e epoxidada a 7,8 mol% (b).....	64
Figura 4.2: Termogramas de DSC de amostras de EpBR a variados graus de epoxidação, em mol%, indicando os pontos de determinação da T_g e T_m para a amostra de referência.....	66
Figura 4.3: Termogramas de TGA (a) e DTG (b) de amostras de EpBR a variados graus de epoxidação.....	66
Figura 4.4: Provável estrutura do reticulado de borracha natural epoxidada (ENR), formado a partir da reação de um grupo epóxido com um álcool, produto da hidrólise ácida de outro grupo epóxido ³⁷	68
Figura 4.5: Gráficos das temperaturas de fusão cristalina (T_m) e transição vítrea (T_g) em função do grau de epoxidação para as amostras de EpBR.....	69
Figura 4.6: Gráficos dos percentuais de perda de massa, ocorridos durante o primeiro e segundo estágios de degradação térmica das amostras de EpBR, em função do grau de epoxidação.....	69

Figura 4.7: Evolução do torque e temperatura em função do tempo para as misturas do pré-disperso de primeira fase da série C, contendo sílica e demais ingredientes, com as borrachas BR-cis/EpBR8 em variadas proporções, de forma a complementar 25 phr (tabelas 3.2 e 3.4)..	71
Figura 4.8: Evolução do torque e temperatura em função do tempo para a mistura do pré-disperso de primeira fase B3, contendo sílica, TESPT e demais ingredientes, com 25 phr da borracha BR-cis (tabelas 3.2 e 3.4).....	71
Figura 4.9: Curvas de torque para o composto de referência (EpBR8 – 0 phr) com tempo de mistura prolongado e para um composto contendo 19 phr de EpBR8, sem adição de sílica.	72
Figura 4.10: Esquema proposto para a reação entre o polibutadieno epoxidado (EpBR) e sílica ocorrendo durante o processo de mistura, similar ao proposto na literatura ²³ com a borracha natural epoxidada (ENR), neste caso ocorrendo durante a vulcanização do composto.....	73
Figura 4.11: Efeito das condições de processamento (temperatura inicial da câmara e velocidade dos rotores) sobre o comportamento das curvas de torque para o composto C4 (19 phr EpBR8). As curvas foram deslocadas verticalmente para efeito de clareza.....	74
Figura 4.12: Comportamento da viscosidade em função do teor de silano e borracha epoxidada para as séries de compostos carregados com sílica e não carregados.....	75
Figura 4.13: Curvas normalizadas de reometria ODR a 160 °C dos compostos carregados com sílica da série B, contendo variados teores de TESPT.....	77
Figura 4.14: Curvas nomalizadas de reometria ODR a 160 °C dos compostos da série A, sem carga, contendo variados teores de EpBR8.....	79
Figura 4.15: Curvas normalizadas de reometria ODR a 160 °C dos compostos carregados com sílica da série C, contendo variados teores de EpBR8.....	80
Figura 4.16: Gráficos dos efeitos das adições de borracha epoxidada e silano sobre o tempo de queima (a), velocidade máxima de vulcanização (b), variação total de torque (c) e tempo ótimo de cura (d) para compostos sem carga (série A) e contendo 40 phr de sílica (séries B e C), obtidos a partir dos dados das tabelas 4.3 a 4.5.....	81

Figura 4.17: Termogramas de TGA (a) e DTG (b) obtidos para as amostras dos resíduos da extração em tolueno (gel polímero-carga) para os compostos de segunda fase (sem curativos e protetivos) da série C.....	82
Figura 4.18: Gráfico do teor de borracha ligada em função da quantidade de EpBR8 adicionada para os compostos de segunda fase (sem curativos e protetivos) da série C.....	83
Figura 4.19: Curvas de torque para os compostos C1 e C4 de segunda fase de mistura (sem adição de curativos e protetivos) a diferentes temperaturas.....	84
Figura 4.20: Termogramas de DSC de amostras dos compostos C1 e C4, de segunda fase de mistura e a diferentes temperaturas de processamento. Os experimentos foram realizados em corrida única, sob fluxo de N ₂ , de 50 a 220 °C e a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min..	85
Figura 4.21: Micrografias dos compostos vulcanizados das séries “B” e “C” obtidas via microscopia óptica.....	86
Figura 4.22: Gráficos do índice de dispersão de corpos de prova vulcanizados das séries C e B em função dos teores de borracha epoxidada e silano, obtidos via microscopia óptica.....	87
Figura 4.23: Comportamento de tensão versus deformação para a série de vulcanizados sem carga contendo variados teores de EpBR8 (série A). São representadas as curvas medianas de cada composto.....	88
Figura 4.24: Gráfico de Mooney-Rivlin da tensão reduzida versus $1/\lambda$ para as amostras vulcanizadas da série A, sem carga.....	89
Figura 4.25: Gráfico do efeito da adição de borracha epoxidada sobre a densidade de reticulação para os compostos da série A, sem carga.....	89
Figura 4.26: Comportamento de tensão <i>versus</i> deformação para as séries de vulcanizados carregados com sílica e empregando o agente de acoplamento TESPT (B). São representadas as curvas medianas de cada composto.....	90
Figura 4.27: Comportamento de tensão <i>versus</i> deformação para as séries de vulcanizados carregados com sílica e empregando EpBR8 (C). São representadas as curvas medianas de cada composto.....	91

Figura 4.28: Comportamento da tensão a 100% de alongamento para os vulcanizados sem carga e carregados com sílica, contendo TESPT ou EpBR8 a variados teores de grupos funcionais ativos.....	92
Figura 4.29: Gráficos normalizados da dependência de G' na deformação, a 60°C e 1,67 Hz (100 ciclos por minuto), para os vulcanizados contendo EpBR8 carregados com 40 phr de sílica.....	94
Figura 4.30: Gráficos normalizados da dependência de G' na deformação, a 60°C e 1,67 Hz (100 ciclos por minuto), para os vulcanizados contendo TESPT carregados com 40 phr de sílica.....	94
Figura 4.31: Diferença entre os módulos de armazenamento a 0,1% e 100% de deformação para as séries de compostos contendo TESPT e EpBR8.....	95
Figura 4.32: Influência das adições de TESPT e EpBR8 sobre o comportamento do módulo elástico a 2,5% de deformação e frequência de 2,0 Hz.....	96
Figura 4.33: Influência das adições de TESPT e EpBR8 sobre o comportamento da $\tan \delta$ a 2,5% de deformação e frequência de 2,0 Hz.....	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Classificação dos sistemas de vulcanização em função da relação acelerador/enxofre ⁶⁷	20
Tabela 3.1: Características dos polímeros utilizados.....	52
Tabela 3.2: Composição das misturas de borracha, em phr.....	55
Tabela 3.3: Procedimento de mistura para a série A.....	55
Tabela 3.4: Procedimento de mistura para as séries B e C.....	56
Tabela 4.1: Resultados das caracterizações via RMN- ¹ H da borracha BR-cis (CB 10) purificada e dos lotes de polibutadieno epoxidado (EpBR) produzidos.....	65
Tabela 4.2: Propriedades térmicas de amostras de polibutadieno epoxidado a diferentes graus obtidas a partir dos termogramas das figuras 4.2 e 4.3.....	67
Tabela 4.3: Características reométricas das amostras da série B, carregadas com sílica e contendo variados teores de TESPT, obtidas a partir das curvas da figura 4.13.....	78
Tabela 4.4: Características reométricas das amostras da série A, sem carga, contendo variados teores de EpBR8. Dados obtidos a partir das curvas da figura 4.14.....	78
Tabela 4.5: Características reométricas das amostras da série C, carregadas com sílica e contendo variados teores de EpBR8, obtidas a partir das curvas da figura 4.15.....	80
Tabela 4.6: Perdas de massa registradas a partir dos termogramas da figura 4.17 e teor de borracha ligada calculado (<i>Rb</i>).....	83
Tabela 4.7: Propriedades mecânicas das amostras da série A, obtidas a partir das curvas da figura 4.23.....	88
Tabela 4.8: Propriedades mecânicas das amostras da série B, obtidas a partir das curvas da figura 4.26.....	91

Tabela 4.9: Propriedades mecânicas das amostras da série C, obtidas a partir das curvas da figura 4.27..... 92

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A_ϕ — fator de estrutura

A_0 — área inicial da seção no estado não deformado

a_T — fator de deslocamento

BR — borracha de polibutadieno

c_1, c_2 — parâmetros de WLF

C_1, C_2 — parâmetros de Mooney-Rivlin

CBS — N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida

CHA — ciclohexilamina

C_p — capacidade calorífica a pressão constante

DIAS — sistema de análise do índice de dispersão

DMA — analisador mecânico-dinâmico

DTG — análise termogravimétrica diferencial

DOPG — di-*o*-toluilguanidina

DPG — difenilguanidina

DSC — calorimetria diferencial exploratória

DTPD — N-fenil-N'-*o*-toluil-p-fenilenodiamina

ENR — borracha natural epoxidada

EpBR — borracha de polibutadieno epoxidada

EpBR8 — borracha de polibutadieno epoxidada a 8%

f — força

f — coeficiente de resistência da partícula no meio coloidal

f_s — fator de forma para as partículas de carga

$[f^*]$ — tensão reduzida

$[f^*]_{afim}$ — tensão reduzida, calculada pelo modelo Afim

$[f^*]_{ph}$ — tensão reduzida, calculada pelo modelo Phantom

G_o — módulo de cisalhamento do elastômero puro

G_f — módulo de cisalhamento do elastômero com carga

G^* — módulo de cisalhamento complexo

G' — módulo de armazenamento de energia

G'_0 — módulo de armazenamento de energia a 0,28% de deformação

G'_{100} — módulo de armazenamento de energia a 100% de deformação

G'_n — módulo de armazenamento de energia normalizado

G'' — módulo de perda de energia

GPC — cromatografia de permeação em gel

IR — borracha de poli-isopreno

k — constante de velocidade de conversão

k — constante de Boltzmann

L — comprimento final da amostra deformada

L_o — comprimento inicial da amostra

MBT — 2-mercaptobenzotiazol

MBTS — 2,2'-ditiobisbenzotiazol

MBTP — acelerador polissulfídico derivado do 2,2'-ditiobisbenzotiazol

M_c — massa molar média entre pontos de reticulação

MDR — reômetro de cavidade oscilante

MH — torque máximo da amostra

ML — torque mínimo da amostra

ML_{min} — menor torque mínimo da série

m/m — relação massa de soluto / massa de solução

M_n — massa molecular numérica média

m/v — relação massa de soluto / volume de solução

M_w — massa molecular ponderal média

n — ordem de reação

N234 — negro-de-fumo de baixo tamanho de partícula e alta estrutura

N330 — negro-de-fumo de médio tamanho de partícula e baixa estrutura

N339 — negro-de-fumo de médio tamanho de partícula e média-alta estrutura

NR — borracha natural

ODR — reômetro de disco oscilante

ODTMS — octadeciltrimetoxisilano

phr — partes por cem de borracha

6PPD — N-1,3-dimetil-butil-N'-fenil-p-fenilenodiamina

ppm — partes por milhão

r — raio de uma partícula esférica

R — constante universal dos gases (8,314 J/mol.K⁻¹)

R_b — teor de borracha ligada (*bound rubber*)

RMN-¹H — ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RPA — analisador reológico mecânico-dinâmico

rpm — rotações por minuto

SBR — copolímero aleatório de estireno-butadieno

SSBR — copolímero aleatório de estireno-butadieno polimerizado em solução

s — área superficial da carga

S — torque reométrico

S_{min} — torque mínimo

S_{max} — torque máximo

S_n — torque normalizado

t — tempo

t_i — tempo de incubação

T — temperatura absoluta

$\tan\delta$ — fator de amortecimento, tangente delta

TESPD — bis(trietoxisililpropil)dissulfeto

TESPT — bis(trietoxisililpropil)tetrassulfeto

T_g — temperatura de transição vítrea

TGA — análise termogravimétrica

THF — tetrahydrofurano

T_m — temperatura de fusão cristalina

T_{max} — temperatura referente à velocidade máxima de perda

TMS — tetrametilsilano

t_{90} — tempo ótimo de vulcanização

t_{51} — tempo de queima ou pré-vulcanização (scorch)

UM — unidade Mooney

V — volume

v'_{mc} — velocidade máxima de cura

w — fração mássica

W_a — energia adesiva

W_a^d — componente dispersiva da energia adesiva

W_a^p — energia adesiva devido às interações polares

W_a^h — energia adesiva devido às interações por ligações de hidrogênio

W_a^{ab} — energia adesiva devido às interações ácido-base

W_{ff} — energia adesiva total entre as partículas de carga

W_{fp} — energia adesiva total entre as partículas de carga e o polímero

W_{pp} — energia adesiva total entre as unidades do polímero

WLF — William – Landel – Ferry

α — deformação relativa ($\alpha = L/L_0$)

β — fator de expansão da carga

δ — deslocamento químico

δ — ângulo de fase

δ_{ag} — distância média entre os agregados de carga

ϕ — funcionalidade do retículo

ϕ_f — fração volumétrica da carga incorporada

γ — deformação de cisalhamento

γ_0 — amplitude de deformação máxima

γ_s — energia livre superficial do sólido

γ_s^d — componente dispersiva da energia livre superficial do sólido

γ_s^{sp} — componente específica da energia livre superficial do sólido

γ_s^p — componente polar da energia livre superficial do sólido

Δ — constante de difusão de um sistema coloidal

$\Delta G'$ — diferença entre os módulos de armazenamento de energia a 0,28% e 100% de deformação da amostra analisada

ΔH — variação de entalpia

ΔH_f — variação de entalpia para o processo de fusão

ΔW — mudança total em energia adesiva

ΔS — variação total de entropia

ΔS_f — variação de entropia para o processo de fusão

μ — número de pontos de interligação

μ/V — número de pontos de interligação por unidade de volume

η — viscosidade

λ — deformação relativa ($\lambda = L/L_0$)

ν — número de cadeias elasticamente efetivas

ν/V — número de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume

ψ_T — mobilidade dos segmentos de cadeia

ρ — densidade

σ — tensão

σ_0 — tensão de resposta à máxima deformação

τ — tempo de relaxação

τ_0 — tempo de relaxação à temperatura de referência

ω — frequência angular

χ — variável de conversão

RESUMO

Desde a sua origem, a indústria de pneumáticos tem empregado muitos esforços para acompanhar a grande evolução tecnológica da indústria automobilística. O desenvolvimento da tecnologia do “pneu verde”, empregando sílica precipitada associada a organossilanos ao invés de negro-de-fumo, representou um significativo avanço nas melhorias simultâneas da aderência em pista molhada e resistência ao rolamento. Porém, os elevados custos de produção devido às dificuldades de processamento e alto custo das matérias-primas destes pneus ainda motivam a busca por soluções alternativas.

No presente trabalho, a borracha cis-polibutadieno epoxidada a baixos graus, EpBR, foi utilizada como alternativa de substituição ao silano em misturas físicas com borrachas não modificadas e sílica. Foram estudados os efeitos da melhora na interação borracha-sílica sobre as características de processabilidade destes compostos e qualidade de dispersão da carga, bem como sobre as propriedades mecânicas e dinâmicas dos vulcanizados, sempre em comparação com compostos silanizados.

Foi constatado que a reação entre EpBR e sílica pode ser controlada através da manipulação de variáveis do processo de mistura. Também se observou um aumento no teor de borracha ligada diretamente proporcional à quantidade de EpBR adicionada, resultando em compostos com mais alta viscosidade, mas com melhores propriedades dinâmicas do que os análogos silanizados.

ABSTRACT

Since its beginning, the tire industry has done many efforts to follow the great technological evolution in the automobile industry. The development of the “green tire” technology, using silica in conjunction with organosilanes instead of carbonblack, represented a significant advance in the simultaneous improvements of wet grip and rolling resistance. However, the higher production costs due to the difficult processing behavior and higher material costs of these tires still motivate the search for alternative solutions.

In the present work, lightly epoxidized cis-polybutadiene rubber, EpBR, was used in substitution to the organosilanes in physical mixing with non-modified rubbers and silica. The improvement in the rubber-filler interaction and its effect on the processing characteristics and filler dispersion quality of these compounds had been investigated, as well as the mechanical and dynamic properties of the vulcanizates. These results were compared with those obtained for compounds contained silanes.

It was evidenced that the reaction between EpBR and silica can be controlled through the manipulation of the mixing process variables. Also an increase in the bound rubber content directly proportional on the amount of added EpBR was observed, resulting in compounds with higher viscosity, but with better dynamic properties than the analogous ones using silanes.

1. INTRODUÇÃO

O mercado vem exigindo da indústria de pneumáticos um contínuo desenvolvimento de seus produtos, no sentido de que se tornem mais duráveis e proporcionem maior segurança e economia de combustível. Estes requerimentos apenas podem ser atingidos através de melhorias nas propriedades de resistência à abrasão, aderência em pista molhada (principalmente) e resistência ao rolamento, respectivamente¹. Por possuírem caráter antagônico, estas demandas são conhecidas na literatura como Triângulo Mágico, o qual é apresentado na figura 1.1, representando o fato de que quando uma destas propriedades é melhorada as outras geralmente pioram².

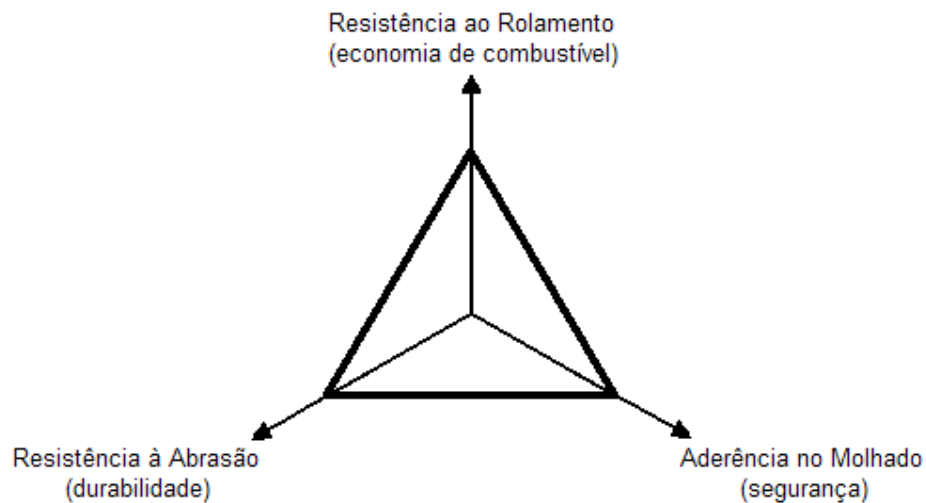


Figura 1.1: Características críticas de desempenho de um pneumático: O Triângulo Mágico².

O balanço destas características para um determinado pneu tem freqüentemente dependido do mercado para o qual ele é dirigido. Em qualquer parte do mundo, o item segurança é primordial, sobretudo quando se fala em pneus de passeio. Economia de combustível, entretanto, tem se tornado um fator de importância crescente para a indústria e mercado europeus. Esta preocupação encontra motivos no esgotamento das reservas energéticas não renováveis e nos problemas ambientais decorrentes das emissões atmosféricas pelos veículos automotores nos grandes centros urbanos, haja vista a estimativa de que, em um automóvel de passeio, a contribuição dos pneus para o consumo total de combustível esteja entre 8 e 18%. Já no que diz respeito ao mercado americano, onde maiores distâncias são geralmente cobertas durante a vida útil de um pneu, a exigência é mais voltada à durabilidade do produto³.

As características de desempenho estão relacionadas às propriedades mecânico-dinâmicas do material constituinte da banda de rodagem: A resistência ao rolamento, por exemplo, está relacionada à histerese na região viscoelástica linear, frequência angular de um pneu em movimento. Enquanto isso a derrapagem no molhado, por se tratar de um fenômeno de alta frequência, está fortemente relacionada à temperatura de transição vítrea do composto. Analogamente, se admite que o desgaste da banda de rodagem esteja associado a movimentos de frequências ainda mais altas que ocorrem durante as frenagens, levando-se a aceitar a correlação entre a T_g e resistência à abrasão⁴⁻⁶.

Uma vez que as propriedades dinâmicas dependem da mobilidade das cadeias poliméricas, a qual sofre influência da temperatura do material, Nordsiek⁵ e Wang⁶ estabeleceram a correlação entre o fator de amortecimento ($\tan\delta$) e módulos de perda (G'') e armazenamento (G') com as propriedades mais importantes dos pneus, conforme é mostrado na figura 1.2⁴.

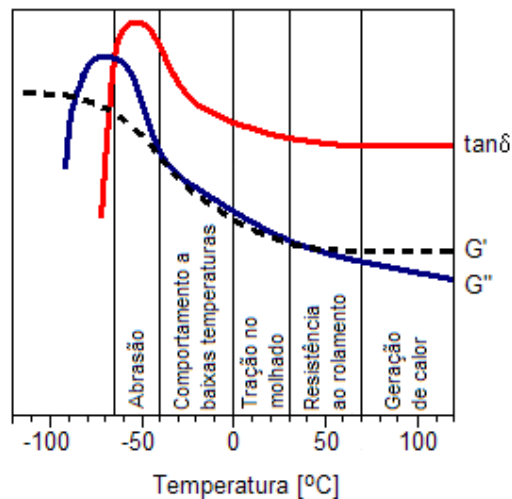


Figura 1.2: Perfil de temperatura do fator de amortecimento ($\tan\delta$), módulos elástico (G') e viscoso (G'') e a correlação com as propriedades mais importantes dos pneus⁴.

As propriedades mecânico-dinâmicas não são influenciadas apenas pelos diferentes tipos de polímeros empregados, mas também pela qualidade das interações que se estabelecem entre carga e polímero^{4,10,35}. Quando o negro-de-fumo é incorporado ao polímero, o nível de interação física entre eles é alto. Contrastando com este fato, a interação entre as partículas de sílica e a borracha apolar é muito fraca, estabelecendo-se a ligação polímero-carga somente através do uso de um agente de acoplamento. Além disso, também ocorre a interação das partículas de carga entre si, a qual é predominante acima de um limite

crítico de concentração de carga no composto. A partir desta concentração se estabelece uma rede de aglomerados de carga e as propriedades do material mudam drasticamente^{4,7}.

O desenvolvimento da tecnologia do “pneu verde” no início dos anos 90, consistindo do emprego de sílica como carga de reforço principal, associada a um silano bifuncional como agente de acoplamento, representou um significativo avanço na melhoria de propriedades como aderência no molhado e resistência ao rolamento. A capacidade de economia de combustível estimada para estes pneus chega a 4% em relação os análogos que utilizam negro-de-fumo como carga de reforço^{3,4}. Este incentivo econômico e ambiental da tecnologia da sílica tem sido importante o suficiente para compensar os elevados custos de produção devido às dificuldades de processamento e alto custo das matérias-primas destes pneus. Entretanto ainda justificam-se os esforços pela busca de alternativas no sentido de transpor tais dificuldades.

O presente trabalho teve como objetivo a modificação química do polibutadieno alto-cis de forma a aumentar a sua interação com a sílica em compostos para bandas de rodagens, melhorando-lhes a processabilidade sem prejuízo das excelentes propriedades dinâmicas dos vulcanizados em relação à atual tecnologia sílica/silano. Para atendimento a estes propósitos, as seguintes atividades foram desenvolvidas:

- Epoxidação da borracha comercial Buna CB 10 a 7-8 mol% e sua caracterização;
- Utilização das borrachas modificadas em misturas físicas com SSBR e BR carregadas com 40 phr de sílica e demais aditivos de uso freqüente em compostos de bandas de rodagens (exceto organosilano). Otimização das condições de mistura;
- Estudos de microscopia óptica para avaliação do efeito da adição de borracha epoxidada sobre a qualidade da dispersão da sílica;
- Avaliação do teor de borracha ligada e ensaios de DSC dos compostos não vulcanizados, a fim de investigar a natureza da interação estabelecida entre borracha epoxidada e sílica;
- Análise do comportamento reológico dos compostos não vulcanizados através de ensaios de viscosidade Mooney e reometria de disco oscilante, buscando identificar os efeitos da adição da borracha modificada sobre a processabilidade do material;
- Medição das propriedades mecânicas e dinâmicas dos compostos vulcanizados, correlacionando os resultados obtidos aos possíveis efeitos sobre as características críticas de desempenho;
- Confronto entre os resultados das avaliações acima com aqueles obtidos para misturas análogas utilizando o silano TESPT como agente de acoplamento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROPRIEDADES MECÂNICO-DINÂMICAS

Conforme já foi mencionado, o desempenho de um pneumático está relacionado às propriedades mecânico-dinâmicas do composto da banda de rodagem. Quando é fornecida uma certa quantidade de energia a este material, parte dela é armazenada elasticamente e parte é dissipada sob a forma de calor. O fornecimento de energia a um material viscoelástico pode ser modelado como uma deformação de cisalhamento senoidal $\gamma(t)$ de frequência angular ω . A tensão de resposta $\sigma(t)$ também é senoidal, mas está fora de fase em relação à deformação:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad \text{Equação 2.1}$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \cdot \cos(\delta) + \sigma_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \text{sen}(\delta) \quad \text{Equação 2.2}$$

onde γ_0 é a amplitude de deformação máxima, σ_0 é a tensão de resposta à máxima deformação, t é o tempo e δ é o ângulo de fase. O ângulo de fase é ilustrado graficamente na figura 2.1:

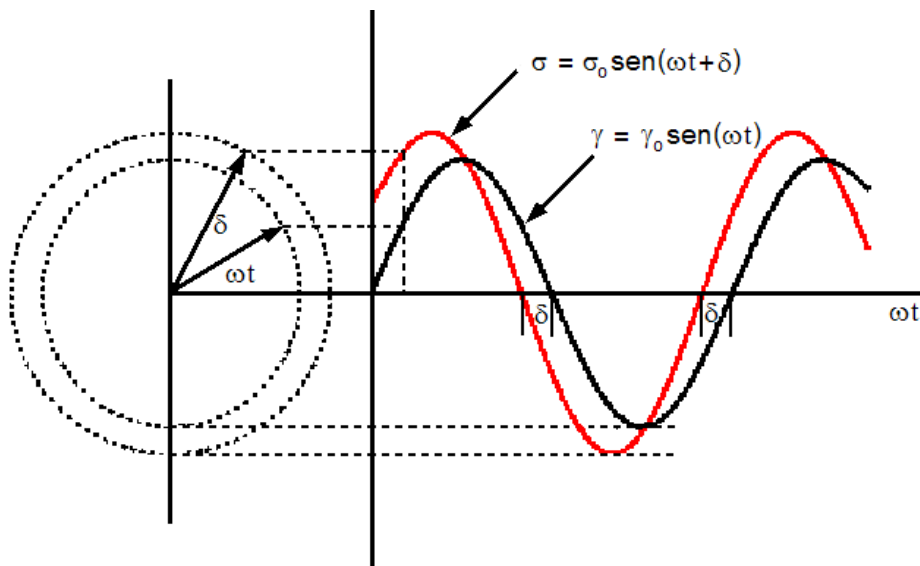


Figura 2.1: Ilustração do ângulo de fase (δ) para o atraso da tensão de resposta na deformação senoidal⁴.

A tensão de cisalhamento pode ser separada em duas contribuições, uma em fase e outra 90° fora de fase com a deformação. As duas componentes podem ser descritas pela definição de dois módulos:

$$G' = (\sigma_o / \gamma_o). \cos(\delta) \quad \text{Equação 2.3}$$

$$G'' = (\sigma_o / \gamma_o). \sin(\delta) \quad \text{Equação 2.4}$$

G' é a componente em fase e G'' a componente fora de fase com a deformação dinâmica. A correlação entre tensão e deformação dinâmica é expressa pela combinação das equações 2.3 e 2.4, conforme segue:

$$\sigma(t) = \gamma_o.[G'.\sin(\omega t) + G''.\cos(\omega t)] \quad \text{Equação 2.5}$$

As duas componentes são as partes real e imaginária do módulo de cisalhamento G^* , quando descrito sob a forma complexa:

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{Equação 2.6}$$

Ou,

$$G^{*2} = G'^2 + iG''^2 \quad \text{Equação 2.7}$$

Onde G' é o módulo de armazenamento ou elástico e G'' é o módulo de perda ou viscoso. O ângulo de fase pode então ser definido em função destes dois módulos:

$$\tan \delta = G'' / G' \quad \text{Equação 2.8}$$

Ambos os módulos dependem da temperatura e frequência da deformação aplicada, sendo esta dependência o resultado do nível de mobilidade das cadeias poliméricas e seus segmentos. A figura 2.2 mostra a dependência na temperatura dos módulos de perda e armazenamento, bem como da tangente de perda ou fator de amortecimento ($\tan \delta$), para um composto vulcanizado de SBR Duradene 715, sem carga⁶.

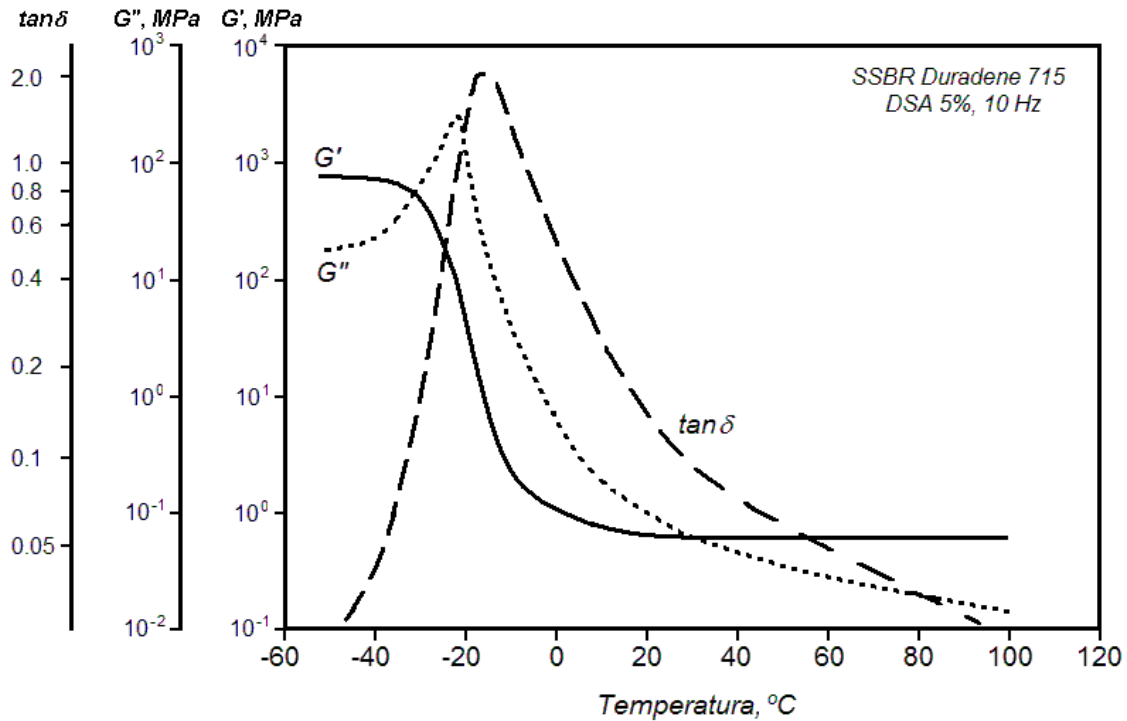


Figura 2.2: Parâmetros dinâmicos em função da temperatura para um composto vulcanizado de SBR Duradene 715 sem carga⁶.

A temperaturas suficientemente baixas, o valor de $\tan \delta$ é muito baixo em função de que a viscosidade da borracha é muito elevada e o volume livre no polímero é tão pequeno que o movimento dos segmentos de cadeia do polímero são grandemente dificultados na escala de tempo envolvida no experimento dinâmico (frequência). Isto resulta em uma dissipação de energia muito baixa e, portanto, uma baixa histerese. Sob estas condições o polímero se encontra no estado vítreo, com um módulo elástico muito elevado.

O movimento dos segmentos de cadeia aumenta com a elevação da temperatura. Quando a temperatura atinge um certo nível, o volume livre do polímero aumenta mais rapidamente do que a expansão de volume das moléculas, facilitando o movimento segmental. A partir deste ponto, o qual é conhecido como temperatura de transição vítrea, T_g , a viscosidade do polímero cai muito rapidamente e as acomodações moleculares ocorrem com maior facilidade, de forma que o módulo elástico diminui e a dissipação de energia entre as moléculas do polímero aumenta, resultando em elevada histerese.

A temperaturas ainda mais elevadas, o movimento Browniano é tão rápido e a viscosidade é tão baixa no polímero que a energia térmica torna-se comparável à barreira de energia potencial para a rotação segmental, permitindo que as mudanças conformacionais

sejam rápidas o suficiente para serem capazes de acompanhar a deformação dinâmica. Estas mudanças conformacionais de longo alcance estão associadas a uma alta elasticidade entrópica e baixa resistência à deformação, e o material encontra-se agora na região do platô elástico, com baixo módulo e baixa dissipação de energia durante a deformação dinâmica^{4,6,46,51}.

2.1.1 Princípio da equivalência tempo-temperatura

Para um dado polímero, os comportamentos das propriedades dinâmicas em função da temperatura dependem da escala de tempo do experimento. Desta forma, uma vez que todos os movimentos moleculares são afetados da mesma maneira, o princípio da equivalência tempo-temperatura assegura que a medida de uma determinada propriedade (G' , G'' ou $\tan \delta$) a uma dada temperatura T e frequência ω é essencialmente equivalente a uma outra a T_o e ωa_T . Assim, o fator de deslocamento a_T é definido como a razão entre os tempos de relaxação a uma dada temperatura T e à temperatura de referência T_o , de acordo com a equação 2.9:

$$a_T = \tau(T) / \tau_o(T_o) \quad \text{Equação 2.9}$$

Para polímeros amorfos a dependência do fator de deslocamento a_T na temperatura é expressa pela equação de WLF (William-Landel-Ferry):

$$\log a_T = [-c_1(T - T_o)]/[c_2 + (T - T_o)] \quad \text{Equação 2.10}$$

Onde c_1 e c_2 dependem da natureza do polímero e da temperatura de referência escolhida^{46,51,56}.

2.2 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (Tg)

A transição vítrea de um polímero semi-cristalino ou predominantemente amorfo está relacionada à energia térmica requerida para possibilitar mudanças nos ângulos de torção das ligações C-C da cadeia do polímero e, portanto, na sua conformação. Logo, quando tal

polímero se encontra a uma temperatura abaixo da T_g , a conformação de suas cadeias se encontra “congelada” e o material apresenta comportamento vítreo: quebradiço e com elevadas dureza e rigidez.

Esta propriedade é de tal importância que, em primeira análise, geralmente define a utilidade do material como plástico ou elastômero: O primeiro apresenta T_g acima da temperatura ambiente, enquanto que os materiais normalmente utilizados como elastômeros apresentam T_g na faixa de -30 a -100 °C. A razão para tanto é que à temperatura ambiente os tempos de relaxação dos segmentos de cadeia devem ser curtos o suficiente para permitir que o material se deforme sob tensões relativamente baixas (10^7 dinas/cm²) em períodos razoavelmente curtos^{40,46,51,57,58}.

2.2.1 Fatores que influenciam a T_g

A T_g pode ser caracterizada como a temperatura acima da qual as mudanças nos ângulos de torção dos segmentos de cadeia tornam-se possíveis, esta então dependerá dos fatores que afetam a habilidade de rotação destas ligações, como a arquitetura do polímero, intensidade das interações intermoleculares e presença de agentes plastificantes.

Estas mudanças conformacionais também dependem da escala de tempo (ou frequência) na qual o comportamento está sendo monitorado, bem como da história térmica da amostra^{40,46,51,58}.

2.2.1.1 Comprimento de cadeia

Uma vez que os finais de cadeia têm maior nível de mobilidade rotacional que os segmentos intermediários, cada um deles terá algum volume livre associado. Logo, quanto mais curtas as cadeias de um polímero maior o número de terminações por unidade de volume. Isto resulta em maior volume livre total e, conseqüentemente, menor T_g .

Por outro lado, com o progressivo aumento do tamanho da cadeia a T_g torna-se sucessivamente maior, tendendo porém a um valor constante para polímeros com alta massa molecular^{40,51,58}.

2.2.1.2 Flexibilidade da cadeia

Para cadeias mais flexíveis a energia de ativação necessária para as mudanças conformacionais será menor, podendo ocorrer a temperaturas mais baixas. Portanto, a T_g para estas cadeias será mais baixa do que para aquelas mais rígidas.

Quando existem estruturas cíclicas no meio das cadeias, como nos casos da celulose e do poli(etileno tereftalato), a rigidez torna-se muito elevada, e por consequência também a T_g . Por outro lado, cadeias contendo ligações com baixa energia rotacional, como $-(CH_2 - CH_2)-$, $-(CH_2 - O - CH_2)-$ e $-(Si - O - Si)-$, apresentarão muito baixa T_g por serem altamente flexíveis^{40,51,58}.

2.2.1.3 Grupos laterais

Grupos laterais mais volumosos, como por exemplo o fenila, oferecem maior impedimento estérico à rotação das ligações da cadeia principal, reduzindo a flexibilidade o suficiente para permitir uma maior aproximação entre as moléculas. Isto leva a uma redução no volume livre e, portanto, mais elevada T_g . Grupos polares como $-Cl$, $-CN$ e $-OH$, capazes de estabelecer interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo ou ligações de hidrogênio, têm efeito ainda mais pronunciado sobre o aumento da T_g ^{51,58}.

2.2.1.4 Ramificações

Os polímeros mais ramificados em regra apresentam maior número de finais de cadeia, logo maior volume livre e menor T_g . Porém as ramificações também podem impedir a rotação das ligações da cadeia principal, a exemplo dos grupos volumosos e pouco flexíveis. Assim, o comportamento da T_g dependerá de qual dos dois efeitos será preponderante^{51,58}.

2.2.1.5 Reticulação

A reticulação do polímero exerce um efeito de aproximação das moléculas, reduz sua mobilidade e o número de terminais livres, fazendo com que haja um leve incremento na T_g ⁵¹.

2.2.1.6 Copolímeros

Copolímeros em bloco e aleatórios apresentam diferentes efeitos sobre a temperatura de transição vítrea: Os primeiros caracterizam-se por apresentarem dois valores de T_g , correspondentes a cada um dos blocos. Já os copolímeros aleatórios mostram apenas um valor de T_g , intermediário entre aqueles dos homopolímeros, e que pode ser descrito pela seguinte relação empírica:

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} \quad \text{Equação 2.11}$$

onde w_1 e w_2 são as frações mássicas dos componentes 1 e 2, respectivamente^{40,51}.

2.2.1.7 Agentes plastificantes

A adição de pequenas moléculas a um determinado polímero exercerá o efeito de afastamento das cadeias, promovendo um aumento do volume livre. O abaixamento da T_g pela adição destes plastificantes pode portanto tornar-se de grande importância tecnológica, na medida em que amplia a possibilidade de emprego de um dado polímero^{51,57}.

2.2.2 Métodos de determinação da T_g

Como as propriedades mecânicas são controladas pela T_g , elas evidentemente podem ser utilizadas para medi-la, porém outras propriedades também sofrem mudanças durante esta transição. Termodinamicamente, a T_g é considerada como uma transição de pseudo-segunda ordem, não sendo verificada neste evento uma mudança descontínua no volume da amostra, mas sim na sua taxa de variação com a temperatura. Uma vez que volume e temperatura são variáveis termodinâmicas fundamentais, as quais descrevem adequadamente as propriedades de equilíbrio de um sistema fechado a pressão constante, pode-se prever que a maioria das propriedades físicas também apresentarão alguma descontinuidade em sua taxa de variação durante a transição vítrea.

Existem muitos métodos disponíveis para a determinação da temperatura de transição vítrea, porém o valor encontrado em cada um deles dependerá muito das condições

experimentais adotadas, como frequência de medição e velocidade de aquecimento ou resfriamento. Portanto, a T_g medida experimentalmente é uma função do tempo de relaxação da variável sob observação, não havendo um valor absoluto^{46,59,60}. A figura 2.3 apresenta, de forma esquemática, a dependência da T_g aparente em relação à frequência de medição para diversas técnicas, algumas das quais serão descritas a seguir.

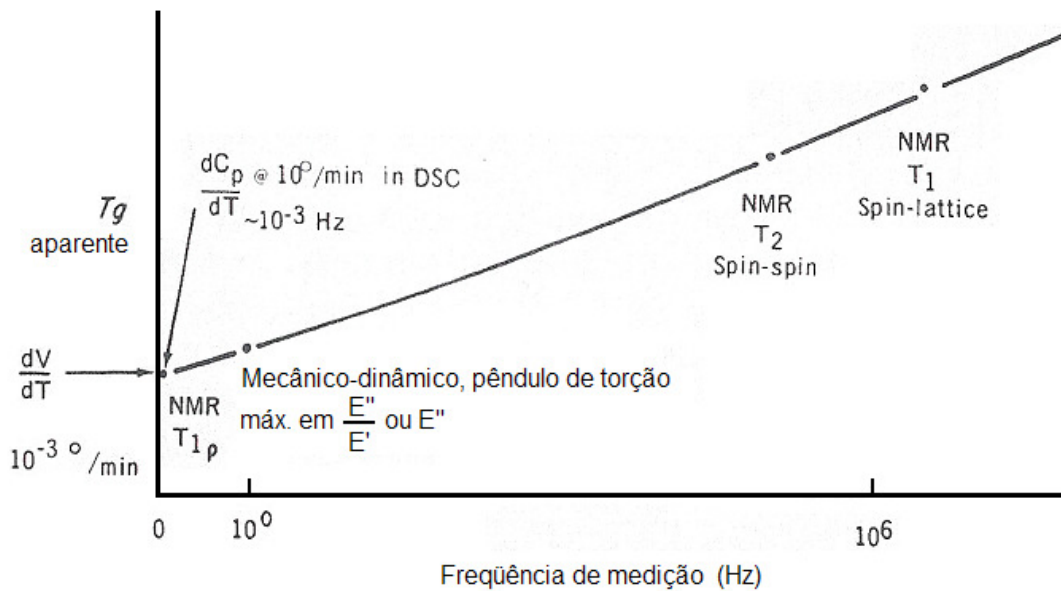


Figura 2.3: Esquema da dependência da T_g aparente na frequência da técnica utilizada para a sua medição⁴⁶.

2.2.2.1 Métodos mecânicos

A T_g pode ser determinada pela medida do módulo elástico em função da temperatura através do uso de um pêndulo de torção, por exemplo, já que em torno da região de transição vítrea há uma grande queda no valor do módulo. Entretanto os métodos de uso mais difundido são as análises mecânico-dinâmicas (DMA, DMTA), através das quais se pode medir os módulos elástico e dinâmico e a perda energética ocorrida durante a deformação cíclica em função da temperatura. Neste caso, a temperatura em que surge o máximo do pico do fator de perda ($\tan \delta$) é normalmente tomada como a T_g ^{46,59,60}. Um exemplo de análise de DMA é apresentado na figura 2.2.

2.2.2.2 Métodos térmicos

A exemplo das transições de segunda ordem, a transição vítrea é acompanhada por uma mudança na capacidade calorífica, mas nenhuma mudança em entalpia ($\Delta H = 0$). Para a maioria dos elastômeros, o C_p é da ordem de 0,5 cal/g°C acima da T_g , porém durante a T_g a variação de capacidade calorífica fica em torno de 0,1 cal/g°C.

A capacidade calorífica à pressão constante (C_p) é uma propriedade térmica facilmente detectável. Através da técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC), uma amostra do material a analisar e outra de referência (material inerte, com C_p total similar) são submetidas a um programa de aquecimento ou resfriamento. O equipamento então registra a diferença de temperatura (ΔT) que se desenvolve entre amostra e referência ou a diferença na quantidade de energia necessária para manter ambas a mesma temperatura. Desta forma, quando a amostra sofre uma mudança discreta em sua capacidade calorífica isto aparece como uma descontinuidade na linha de base. A T_g medida por esta técnica é também uma função da velocidade de aquecimento^{46,59}. A figura 2.4 apresenta uma curva de DSC típica para polímeros orgânicos, onde estão assinalados diferentes fenômenos térmicos, inclusive a transição vítrea.

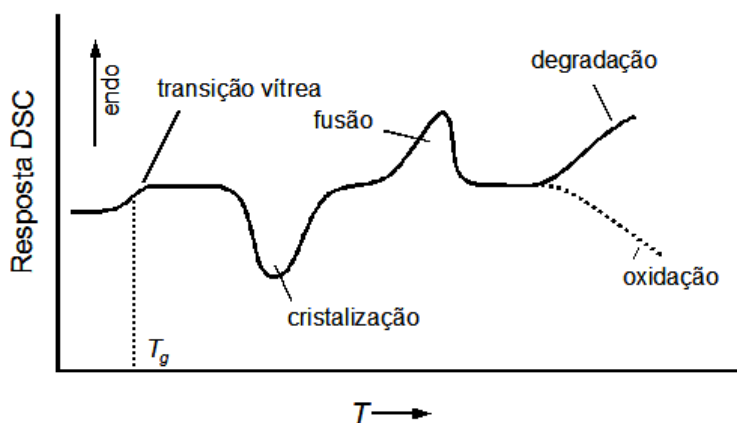


Figura 2.4: Curva de DSC para um típico polímero orgânico⁵⁹.

2.2.2.3 Métodos volumétricos

O volume real das moléculas permanece o mesmo durante a T_g , mas o volume necessário aos movimentos segmentais de maior alcance (volume livre) aumenta. Logo,

construindo-se um gráfico do volume específico ou coeficiente de expansão térmica contra a temperatura será possível determinar o valor da T_g .

A técnica utilizada para acompanhar as mudanças de volume que ocorrem durante a variação de temperatura de um material é conhecida como dilatométrica. Consiste em colocar a amostra em um bulbo conectado a um capilar de forma que as variações de volume ocorridas com o aumento de temperatura sejam registradas como variações na altura da coluna de mercúrio, assim como em um termômetro. Evidentemente, a expansão do mercúrio devido à variação de temperatura deve ser levada em consideração. Na figura 2.5 é apresentado um exemplo de aplicação da técnica, para um polivinilacetato ramificado^{51,60}.

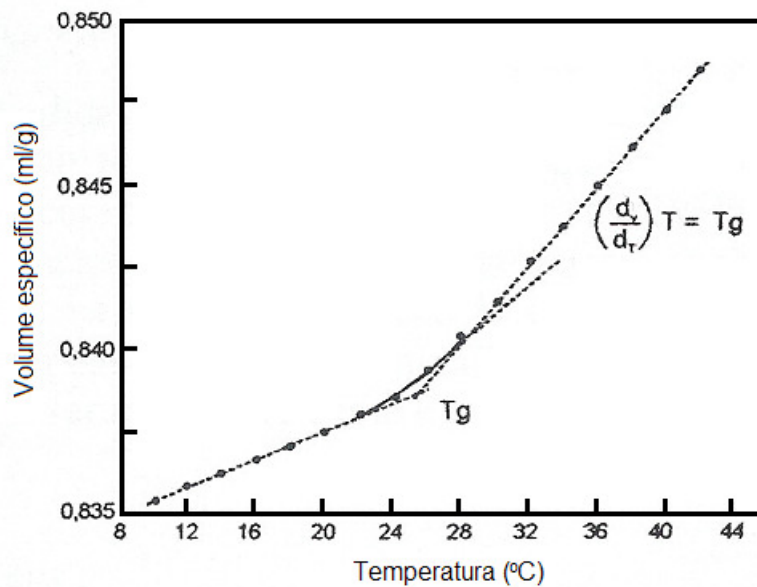


Figura 2.5: Estudo de polivinilacetato ramificado via ensaio de dilatométrica⁶⁰.

2.2.2.4 Métodos dielétricos

Quando um campo elétrico alternado é aplicado a um polímero, qualquer grupo polar está alinhado a ele. A permissividade é baixa quando a amostra está no estado vítreo, uma vez que a orientação das ligações polares não é possível, porém ocorre um grande incremento em torno da T_g . A temperaturas mais elevadas o aumento nas vibrações térmicas provoca uma nova queda na permissividade. Caso a frequência do campo seja aumentada, os grupos polares terão menos tempo para se alinharem e a T_g será deslocada para mais altas temperaturas^{51,60}.

2.3 VULCANIZAÇÃO

O processo de vulcanização consiste da formação de uma rede molecular através da interligação de diferentes cadeias poliméricas em alguns pontos. A estrutura tridimensional resultante deste processo, chamada elastômero, adquire a propriedade de praticamente recuperar a forma original após ser submetida a grandes deformações mecânicas. Portanto, a vulcanização produz um efeito de aumento da elasticidade e redução da plasticidade da borracha.

De acordo com a teoria da elasticidade da borracha⁶⁴, a força retrativa que se opõe a uma deformação é proporcional ao número de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume da rede do elastômero. Entende-se por cadeia elasticamente efetiva o segmento de cadeia entre dois pontos de junção da rede, logo um incremento no número de junções acarreta um aumento do número de cadeias elasticamente efetivas. Em um polímero de alto peso molecular, não vulcanizado e acima da T_m , apenas os entrelaçamentos desempenham o papel de pontos de junção físicos e o seu número aumenta com a massa molecular⁴⁶.

2.3.1 Efeitos da vulcanização sobre as propriedades do elastômero

Os principais efeitos da vulcanização sobre as propriedades do elastômero são representados na figura 2.6. É digno de nota, entretanto, que estas propriedades não são funções apenas da densidade de reticulação, mas também são afetadas pelo tipo e estrutura do reticulado, natureza do polímero, tipo e quantidade de carga adicionada, entre outros.

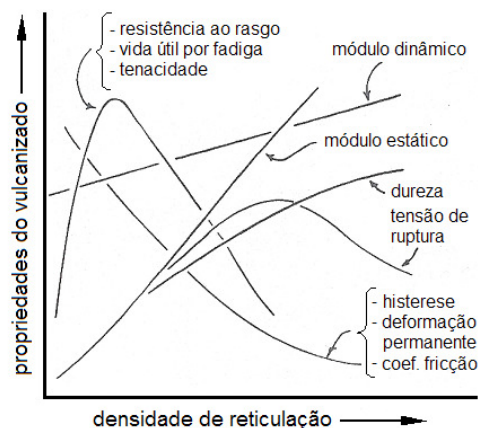


Figura 2.6: Efeitos da densidade de reticulação sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados⁴⁶.

Observa-se que ambos os módulos estático e dinâmico aumentam com a densidade reticulação, porém em diferentes extensões. A razão para este comportamento diferenciado é que o módulo dinâmico aqui representado é composto das componentes viscosa e elástica, enquanto o módulo estático é a medida apenas da resposta elástica. A vulcanização, portanto, provoca uma mudança do comportamento plástico ou viscoso para o elástico.

Tanto a resistência ao rasgo quanto a vida útil por fadiga e tenacidade aumentam rapidamente com uma pequena densidade de reticulação, mas acabam diminuindo com o subsequente aumento do número de ligações cruzadas. Estas propriedades estão relacionadas com a energia de ruptura. A histerese é uma medida da energia de deformação que não é armazenada na rede do reticulado, mas convertida em calor; observa-se que esta propriedade diminui com o aumento do número de cadeias elasticamente efetivas. Como as propriedades relacionadas com a energia de ruptura aumentam com o grau de reticulação e com a histerese, elas acabam apresentando um máximo para densidades de reticulação intermediárias⁴⁶.

2.3.2 Determinação das características de vulcanização: Reometria

São considerados parâmetros críticos do processo de vulcanização, o tempo decorrido até o início da reticulação (tempo de queima, pré-vulcanização ou *scorch time*), a velocidade com que ocorre e sua extensão. É preciso que haja tempo suficiente para que o composto seja devidamente processado antes que a vulcanização seja iniciada. Além disso, a formação das ligações cruzadas deve ser rápida (produtividade) e sua extensão muito bem controlada⁴⁶.

O equipamento normalmente utilizado para determinar os parâmetros de vulcanização é o reômetro. Na figura 2.7 são apresentados os princípios de funcionamento dos reômetros do tipo ODR (disco oscilante) e MDR (cavidade oscilante). Os métodos de análise são definidos nas normas ASTM D 2084 e ASTM D 5289, respectivamente.

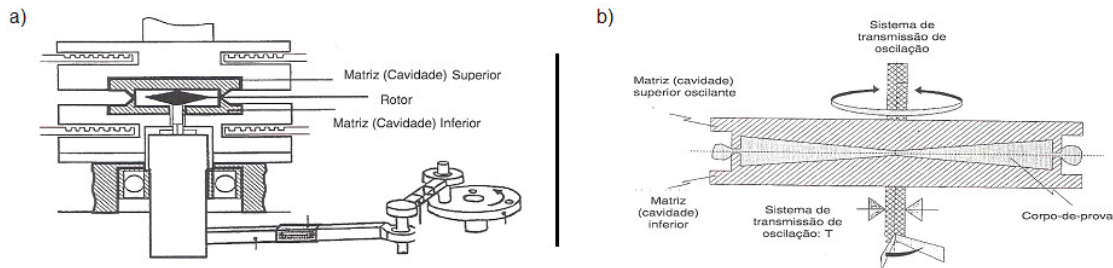


Figura 2.7: Esquemas das cavidades de ensaio dos reômetros do tipo ODR (a) e MDR (b)¹⁷.

O ensaio consiste em prensar a amostra em uma cavidade termicamente regulada à temperatura de vulcanização selecionada e medir o torque produzido pelo composto em resposta a uma oscilação de baixa amplitude de um rotor bicônico (ODR) ou de uma meia-cavidade (MDR). O torque medido é então registrado em função do tempo, produzindo uma curva típica como a representada na figura 2.8.

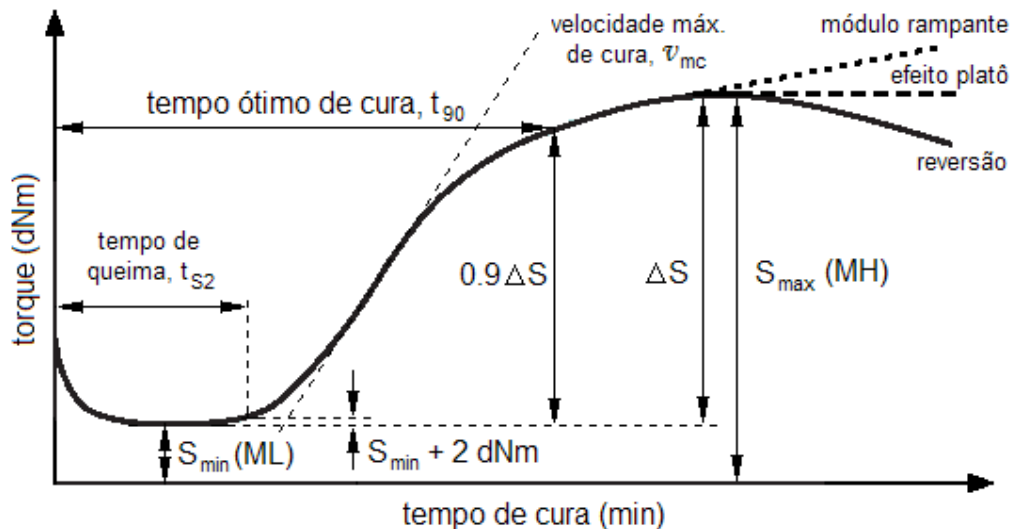


Figura 2.8: Representação de uma curva reométrica isotérmica⁶⁵.

No início do processo a amostra é aquecida e começa a fluir, fazendo com que o torque diminua até um valor mínimo (ML ou S_{min}), o qual reflete razoavelmente a viscosidade do composto na temperatura de ensaio. A partir de um certo tempo decorrido, denominado de tempo de queima ou pré-vulcanização (t_{s2}), inicia-se o processo de formação das ligações cruzadas, provocando a elevação do torque. O tempo de pré-vulcanização é considerado o limite de processabilidade do composto, sendo definido como o tempo necessário para aumentar o torque mínimo de 2 dNm quando é aplicada amplitude de oscilação de ± 3 ou $\pm 5^\circ$, ou de 1 dNm quando o arco utilizado é de $\pm 0,5$ ou $\pm 1^\circ$. Na medida em que o processo de vulcanização evolui, o torque continua a aumentar até ser atingido um valor máximo (MH ou S_{max}), o qual é proporcional ao módulo elástico do vulcanizado a baixas deformações^{17,46,65}.

Em geral os artefatos de borracha não são vulcanizados até ser atingido o torque máximo, mas sim até o chamado tempo ótimo de cura, t_{90} , o qual é determinado segundo a equação 2.12.

$$t_{90} = t_{0.9\Delta S} + t_{S_{min}} \quad \text{Equação 2.12}$$

Em muitos casos, após ser atingido o *MH* o torque volta a diminuir. Este fenômeno é conhecido por reversão, e consiste na perda de estruturas de rede pelo envelhecimento térmico não oxidativo. A reversão normalmente ocorre em compostos contendo borrachas isoprênicas (NR e IR) e torna-se mais severa a temperaturas acima de 150 °C, em vulcanizados contendo um grande número de ligações polissulfídicas (sistema convencional). Admite-se que este processo ocorra principalmente devido à quebra destas ligações para a formação de estruturas cíclicas, elasticamente inefetivas. Pouca ou nenhuma cisão de cadeia ocorre durante a reversão destas borrachas, já que tal processo de degradação provavelmente ocorra por um mecanismo iônico, sendo especialmente problemática na presença de bases amínicas^{46,106,107}.

2.3.2.1 Avaliação da cinética de vulcanização

Uma vez que o ensaio reométrico permite o acompanhamento do curso da reação de vulcanização à temperatura constante em termos da variação no módulo de cisalhamento em função do tempo, ou de uma medida proporcional a este, a avaliação da cinética de reticulação também é possível a partir destas isotermas. O procedimento para esta avaliação é previsto em norma específica¹⁰¹, e fundamenta-se na pressuposta proporcionalidade direta entre o módulo de cisalhamento e a densidade de reticulação, segundo a teoria da elasticidade da borracha.

São considerados como parâmetros cinéticos para um processo químico o tempo de incubação, t_i , a variável de conversão, χ , a ordem de reação, n , a constante de velocidade de conversão, k , e o tempo de conversão, t . As reações de reticulação freqüentemente podem ser descritas como processos de primeira ordem ($n = 1$), neste caso a velocidade de conversão é dada pela equação 2.13:

$$d\chi/dt = k(1 - \chi) \quad \text{Equação 2.13}$$

que após integração, tem-se

$$\ln(1 - \chi) = -k(t - t_i) \quad \text{Equação 2.14}$$

onde,

$$\chi = (S_t - S_{min}) / (S_{max} - S_{min}) \quad \text{Equação 2.15}$$

Logo, se a reação seguir o mecanismo de 1^a ordem, traçando-se um gráfico de $\ln(1 - \chi)$ em função de t , com $t > t_i$, a constante de velocidade de conversão, k , será obtida a partir da inclinação da reta de conversão:

$$k = [\ln(1 - \chi_1) - \ln(1 - \chi_2)] / (t_2 - t_1) \quad \text{Equação 2.16}$$

O tempo de incubação é definido como o tempo decorrido do início do ensaio ($t = 0$) até o instante em que a reticulação tem início. No gráfico de $\ln(1-\chi)$ em função de t , t_i é a intersecção da reta de conversão com o eixo do tempo¹⁰¹.

2.3.3 Vulcanização com enxofre na presença de aceleradores

Para que o processo de vulcanização possa ocorrer dentro de um intervalo de tempo considerado viável do ponto de vista comercial, é preciso que se adicione à formulação substâncias químicas capazes de abreviar o tempo desta reação, os chamados aceleradores. Um dos aceleradores mais utilizados é o CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida), devido ao fato de não produzir nitrosaminas e ser capaz de proporcionar elevada velocidade de cura combinada com excelente segurança de processo. A vulcanização de polidienos empregando o acelerador CBS provavelmente ocorre segundo o esquema a seguir⁴⁶:

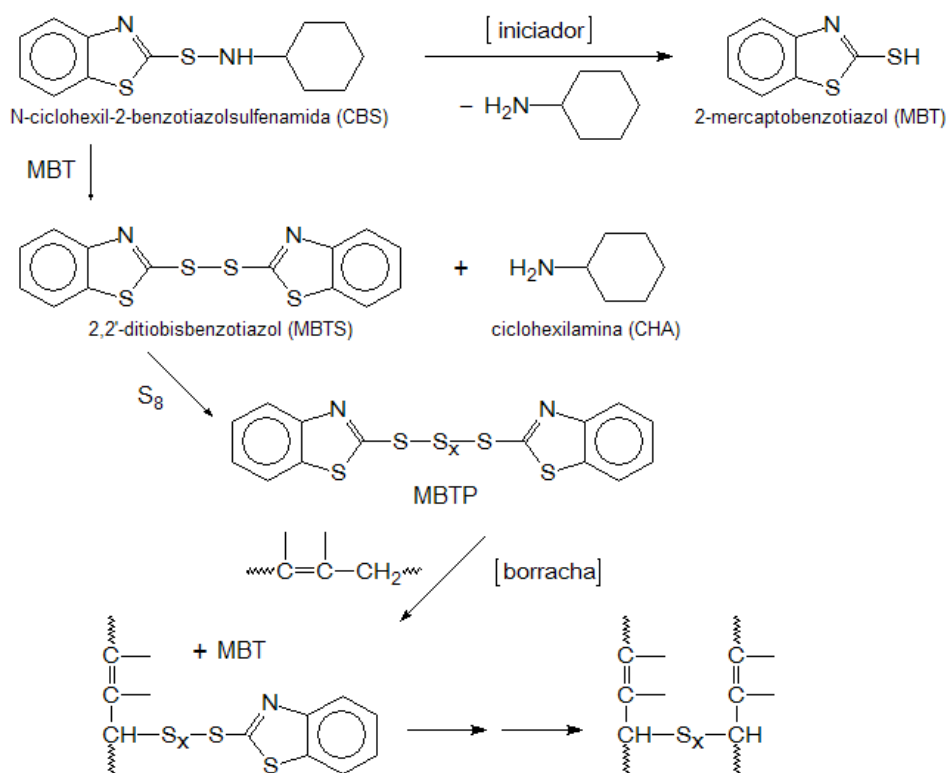


Figura 2.9: Representação esquemática da reação de vulcanização utilizando-se o acelerador CBS⁴⁶.

Na primeira etapa o acelerador reage com o enxofre para produzir um acelerador polissulfídico do tipo $Ac - S_x - Ac$, onde Ac é um radical orgânico derivado do acelerador. A seguir o acelerador polissulfídico ataca a borracha na posição alílica através de um processo concertado, levando a polissulfetos poliméricos do tipo $borracha - S_x - Ac$, os quais numa terceira etapa reagem diretamente ou através de um intermediário reativo para produzir as pontes polissulfídicas do reticulado^{46,58,66}.

A ação dos ingredientes de formulação conhecidos como “ativadores”, como o ZnO e ácidos graxos, consiste em aumentar a eficiência e velocidade da vulcanização. Presume-se que o processo envolva a formação de complexos de zinco com os aceleradores, bem como com os aceleradores polissulfídicos e polissulfetos poliméricos, provavelmente facilitando a clivagem das ligações S – S nas reações concertadas mencionadas anteriormente^{46,58}.

A estrutura do reticulado é fortemente afetada pela relação entre as concentrações de acelerador e enxofre presentes na formulação. Quanto menor esta relação, maior a quantidade de ligações polissulfídicas e estruturas cíclicas, ao passo que um progressivo aumento na concentração de acelerador em relação à de enxofre leva ao incremento na proporção de ligações monossulfídicas e de grupos pendentes do tipo $borracha - S_x - Ac$, conforme demonstrado na figura 2.10.

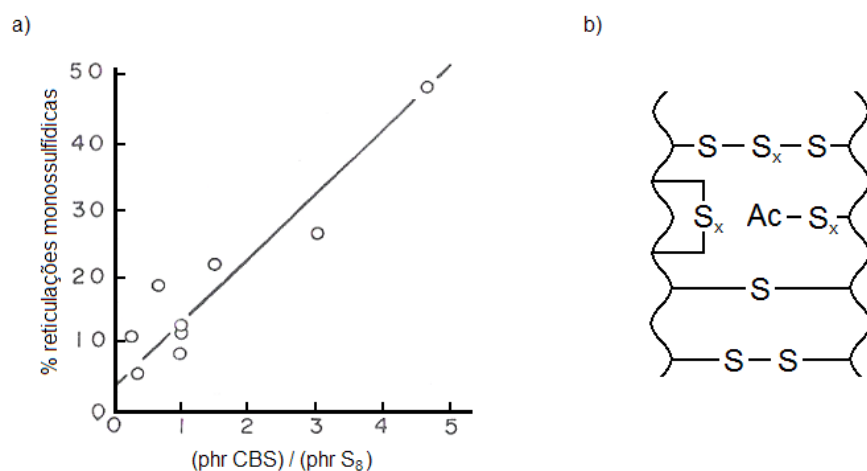


Figura 2.10: a) Estrutura do reticulado em função da relação acelerador/enxofre e b) Tipos de reticulado e modificações de cadeia⁴⁶.

Em função destas diferenças estruturais produzidas no reticulado, os sistemas de vulcanização são classificados em função da relação acelerador/enxofre em convencional, semi-eficiente e eficiente, conforme demonstrado na tabela 2.1⁶⁷.

Tabela 2.1: Classificação dos sistemas de vulcanização em função da relação acelerador/enxofre⁶⁷.

Sistema de vulcanização	Enxofre (S, phr)	Acelerador (Ac, phr)	Relação Ac/S
Convencional	2,0 - 3,5	1,2 - 0,4	0,1 - 0,6
Semi-eficiente	1,0 - 1,7	2,5 - 1,2	0,7 - 2,5
Eficiente	0,4 - 0,8	5,0 - 2,0	2,5 - 12,5

2.3.4 Caracterização de reticulados

As propriedades de uma borracha vulcanizada sem carga não dependem apenas da natureza química e microestrutura do polímero e do grau de reticulação, mas também das características do reticulado. A estrutura tridimensional desta rede é formada por pontos de interligação químicos e físicos, tratando-se estes últimos de entrelaçamentos que acabam por tornar-se elasticamente efetivos após a vulcanização. Podem ainda ser encontradas regiões conhecidas como “clusters”, as quais possuem elevada densidade de cura e, segundo algumas teorias⁶⁸, se comportariam como um único nó químico multifuncional durante a deformação. Estes “clusters” são de grande importância nos chamados reticulados heterogêneos⁶⁹.

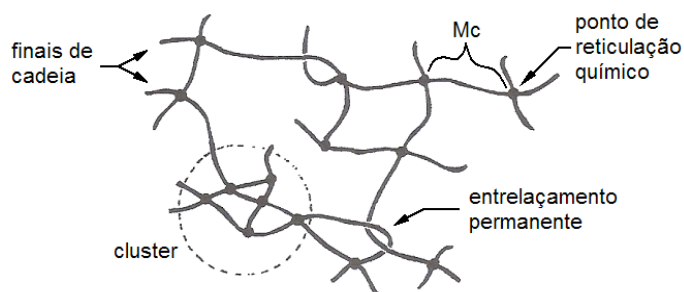


Figura 2.11: Representação de um reticulado típico, indicando seus principais elementos estruturais⁷⁰.

Define-se por grau de reticulação o número de interligações por unidade de volume, podendo ser expresso pelas três grandezas interdependentes apresentadas a seguir:

- I) Número de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume, ν/V , sendo uma cadeia definida como o segmento que une dois pontos de reticulação consecutivos;

II) Número de pontos de interligação por unidade de volume, μ/V , o qual é diretamente proporcional à grandeza anterior. Tanto ν quanto μ dependem da funcionalidade do retículo, ϕ , a qual é definida como o número de cadeias que emanam de um determinado ponto de interligação, e estão relacionadas segundo a equação 2.17.

$$\mu = (2/\phi)\nu \quad \text{Equação 2.17}$$

Os mais importantes tipos de reticulado são os trifuncionais ($\phi = 3$) e tetrafuncionais ($\phi = 4$).

III) Massa molar média entre pontos de reticulação, M_c , a qual depende da densidade da borracha, é inversamente proporcional ao número de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume, conforme descrito na equação 2.18.

$$M_c = \rho/(v/V) \quad \text{Equação 2.18}$$

2.3.5 Cálculo da densidade de reticulação - modelos

Uma vez cessada a aplicação de uma força externa deformante, uma amostra de borracha vulcanizada tende, dependendo da amostra e da força aplicada, a praticamente recuperar sua forma original. O fenômeno descrito acima é conhecido como elasticidade da borracha, sendo definida como tensão, a razão entre a força aplicada e a área da seção transversal da amostra. Vários modelos têm sido propostos para explicar este comportamento, todos buscando relacionar a tensão necessária para uma dada deformação reversível com a densidade de reticulação total do material (interligações químicas e entrelaçamentos)^{40,70}.

2.3.6 Modelo de rede Afim

Segundo o modelo Afim, os pontos de reticulação estão fixos na rede tridimensional, deslocando-se apenas quando uma força lhes é aplicada. Desta forma, o deslocamento microscópico varia linearmente com o deslocamento macroscópico da amostra, o que vale dizer que a deformação microscópica é “afim” à macroscópica^{40,70}.

2.3.7 Modelo de rede Phantom

Pelo modelo de rede Phantom, os pontos de junção flutuam o tempo todo sem serem impedidos pela presença das cadeias vizinhas, sendo que a extensão destas flutuações não é afetada pela deformação macroscópica da amostra. A denominação “phantom” origina-se desta assumida habilidade dos pontos de junção em flutuar, apesar de suas amarrações às cadeias da rede

Uma vez que a deformação microscópica média é considerada como sendo menor que aquela imposta macroscopicamente, a deformação é marcadamente *não-afim*. Em função desta redução no deslocamento dos pontos de reticulação, foi introduzido o fator A_ϕ , necessariamente menor do que 1^{40,70}.

Desta forma, pode-se descrever uma deformação uniaxial pela seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{f}{A_o} = A_\phi \frac{\nu kT}{V} (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{Equação 2.19}$$

Onde:

σ tensão

f força

A_o área inicial da seção no estado não deformado

A_ϕ fator de estrutura, depende da teoria aplicada, variando de 0,5 a 1

ν/V número de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume

k constante de Boltzmann

T temperatura absoluta

λ L/L_o

L comprimento final da amostra deformada

L_o comprimento inicial da amostra

A equação 2.19 também pode ser reescrita como

$$\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = [f^*] = A_\phi \frac{\nu kT}{V} = G \quad \text{Equação 2.20}$$

onde $[f^*]$ é a tensão reduzida e G o módulo de cisalhamento.

Para o modelo Afim, $A_\phi = 1$, enquanto que para o modelo Phantom,

$$A_\phi = 1 - (2/\phi) \quad \text{Equação 2.21}$$

Para o caso da reticulação com enxofre, $\phi = 4$, e portanto $A_\phi = A_4 = 1/2$. Logo,

$$[f^*]_{ph} = (1/2) \frac{v k T}{V} = (1/2) [f^*]_{afim} \quad \text{Equação 2.22}$$

Lembrando que $v/V = \rho/Mc$, assumindo o modelo Afim ($A_\phi=1$) e substituindo na equação 2.20:

$$\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = \frac{\rho R T}{M c} = [f^*] = G \quad \text{Equação 2.23}$$

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^{40,70}.

2.3.8 Teoria de Mooney – Rivlin: Tratamento matemático

Conforme se pode concluir da análise da equação 2.20, ambos os modelos discutidos pressupõem que a tensão reduzida seja constante ao longo de toda a deformação. Este comportamento não reflete a realidade, logo a função deformação proposta ($\lambda - \lambda^{-2}$) não é adequada para descrever o comportamento macroscópico observado, ocorrendo desvios significativos a médias e grandes deformações. Concebida com o intuito de refinar estes modelos, a teoria de Mooney – Rivlin introduziu a seguinte relação:

$$[f^*] = 2C_1 + 2C_2 \lambda^{-1} \quad \text{Equação 2.24}$$

Onde $2C_1$ e $2C_2$ são constantes, estando a primeira relacionada à densidade de reticulação do composto. No caso de $2C_2$ ainda existem muitas controvérsias quanto à sua interpretação, mas sabe-se que está relacionada com a estrutura do reticulado. Na figura 2.12 estão representadas qualitativamente as predições teóricas para a tensão reduzida em função do inverso da deformação segundo as teorias de Mooney – Rivlin, Afim e Phantom^{40,60,70}.

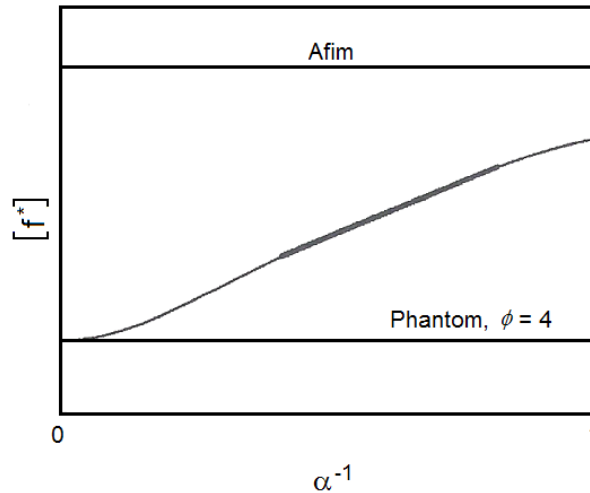


Figura 2.12: Diagrama esquemático mostrando qualitativamente as previsões teóricas para as tensões reduzidas em função do inverso da elongação⁴⁰.

Para muitas amostras reais submetidas a pequenas deformações (isto é, $\lambda \approx 1$), a tensão reduzida é igual a $2C_1 + 2C_2$, aproximando-se do comportamento afim. Já para deformações infinitas ($\lambda^{-1} = 0$), a tensão reduzida iguala-se a $2C_1$ e o comportamento observado aproxima-se daquele previsto pelo modelo Phantom.

Logo, tratando-se adequadamente os dados obtidos a partir de ensaios de tensão-deformação de amostras com área de seção transversal conhecida, é possível obter-se o valor de $2C_1$ por extrapolação a deformação infinita. Uma vez conhecido o valor de A_ϕ , a densidade de reticulação (ν/V) pode ser calculada a partir da equação 2.25:

$$2C_1 = A_\phi \nu RT/V \quad \text{Equação 2.25}$$

No presente trabalho será adotado o valor de $A_\phi = 1$, o qual é normalmente aplicado tecnologicamente e que também aqui constitui-se de um critério válido, tendo em vista o caráter comparativo e relativo deste estudo.

Também é possível avaliar a contribuição dos entrelaçamentos para a elasticidade do material, relacionando-se os valores de $2C_1$ com o teor de agente de reticulação utilizado. Caso esta contribuição fosse nula, o valor de $2C_1$ deveria igualar-se a zero para a amostra sem curativos, o que experimentalmente não se verifica. Na prática, é usual determinar-se a parcela da elasticidade relativa aos entrelaçamentos relacionando-se μ/V total com o percentual de agente de reticulação utilizado^{71,72}.

2.4 EFEITO DA MICROESTRUTURA DA BORRACHA SOBRE O DESEMPENHO DOS PNEUMÁTICOS

Há muitas décadas SBR, NR e BR têm sido as borrachas mais comumente empregadas em compostos de bandas de rodagens. Esta escolha é o resultado do conhecimento das peculiaridades funcionais destes polímeros, decorrentes da reconhecida correlação entre suas características estruturais e as propriedades dos pneumáticos⁵.

2.4.1 Correlação entre a T_g e as características de desempenho

Em função do que já foi relatado anteriormente, a T_g demonstra ser um critério físico de grande utilidade na medida em que reflete o nível de mobilidade molecular de um dado polímero a uma determinada temperatura. Desta forma tem sido demonstrado que, para as mais importantes borrachas de uso geral, os níveis de elasticidade, amortecimento, absorção de óleo e permeabilidade a gases relacionam-se com os valores de T_g dentro de um amplo intervalo de temperaturas de teste. Entretanto foi ainda de maior importância para a indústria de pneumáticos a descoberta de que as características de abrasão e aderência no molhado guardam elevada correlação com a T_g , conforme demonstrado na figura 2.13⁵.

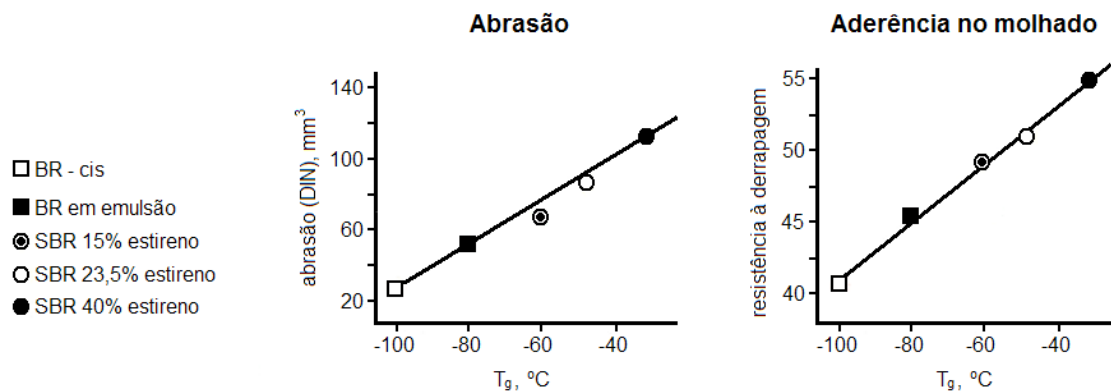


Figura 2.13: Gráficos de correlação entre algumas características de desempenho e a T_g ⁵.

Por outro lado, em estudos realizados a temperaturas mais elevadas ficou demonstrado que mesmo utilizando polímeros com T_g 's comparáveis, porém de diferentes microestruturas (grupos laterais vinila *versus* fenila), os comportamentos quanto ao desenvolvimento de calor

sob carga dinâmica foram muito distintos. Estes resultados serviram para apontar a limitação da utilização da T_g como único critério de avaliação das propriedades do material⁶¹.

2.4.2 Avaliação do composto da banda de rodagem pelo nível de $\tan \delta$

A análise das curvas de $\tan \delta$ possibilita uma descrição mais precisa do comportamento viscoelástico do composto elastomérico. Através da avaliação do nível de $\tan \delta$ em faixas de temperatura específicas (figura 2.14) tem sido possível fazer inferências sobre as propriedades mais importantes de um composto de bandas de rodagem, graças à vasta experiência com um grande número de polímeros modelo⁵.

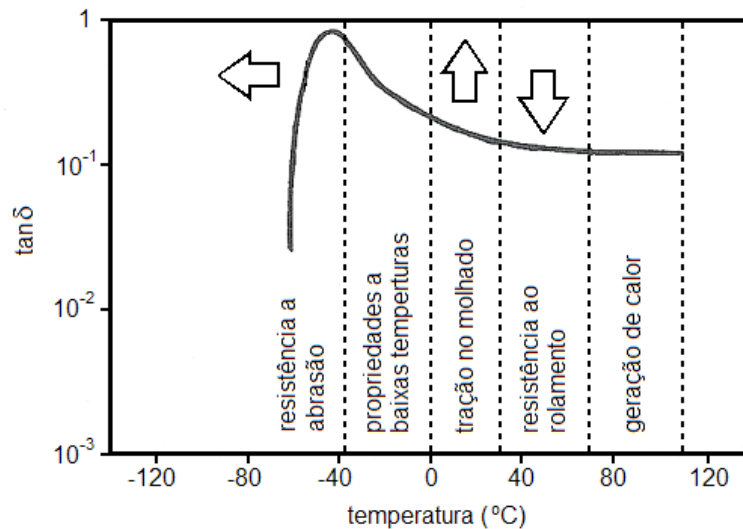


Figura 2.14: Avaliação do composto de banda de rodagem a partir da curva de $\tan \delta$ para um composto vulcanizado de SBR1500 contendo 50 phr de negro-de-fumo N339. Experimento realizado em um analisador mecânico-dinâmico Rheovibron a 1 Hz⁵.

Tem sido encontrado na literatura que as deformações cíclicas do composto da banda de rodagem devido à rotação e frenagem podem ser aproximadas como um processo com energia fornecida constante, porém envolvendo diferentes temperaturas e frequências. Assim, a resistência ao rolamento estaria relacionada ao movimento do pneu como um todo, correspondendo a uma deformação com frequência na faixa de 10-100 Hz e temperatura de 50-80 °C. No caso da derrapagem ou aderência no molhado, a tensão é gerada pela resistência

da superfície da pista ao movimento da banda de rodagem em contato com ela. A frequência deste movimento depende muito da rugosidade da pista, mas acredita-se que esteja em torno de 10^4 a 10^7 Hz, à temperatura ambiente. Uma vez que estas frequências são muito elevadas para serem medidas, aplica-se o princípio da equivalência tempo-temperatura (WLF) para reduzi-las a um nível mensurável (1 Hz, por exemplo) a uma temperatura mais baixa^{6,62,63}.

Desta forma, do ponto de vista das propriedades viscoelásticas, espera-se que um material que apresente um baixo valor de $\tan\delta$ no intervalo de temperatura de 30-70 °C proporcione uma baixa resistência ao rolamento. Um composto ideal também deveria demonstrar elevada histerese a temperaturas mais baixas, de forma a se obter elevada resistência a derrapagens e aderência em pista molhada, além de possuir T_g suficientemente baixa para garantir uma boa resistência à abrasão^{5,6}.

2.4.3 Comportamento viscoelástico da borracha ideal

Levando-se em consideração os requisitos apresentados acima, não seria tarefa difícil prever o comportamento de algumas borrachas de uso geral quanto às características críticas de desempenho a partir de suas curvas de $\tan\delta$, as quais são apresentadas na figura 2.15.

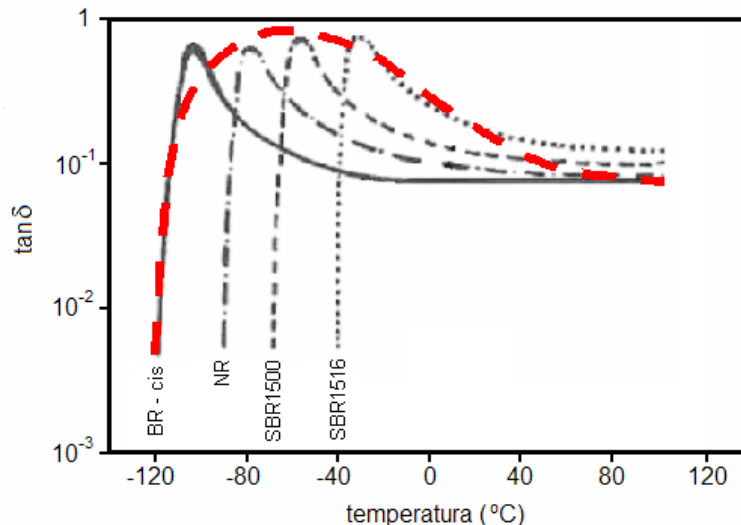


Figura 2.15: Comportamento viscoelástico considerado ideal para um composto de bandas de rodagens (curva tracejada em vermelho) em comparação com aqueles para as borrachas de uso geral. Experimento realizado em um analisador mecânico-dinâmico Rheovibron a 1 Hz⁵.

Devido à extremamente baixa T_g apresentada pelo BR-cis, é de se esperar que esta borracha tenha uma excelente resistência à abrasão. Também a baixa histerese no intervalo de 30 a 70 °C é garantia de baixa resistência ao rolamento e geração de calor. Por outro lado, a baixa propriedade de amortecimento na faixa de temperaturas de 0 a 30 °C torna este material completamente inadequado para o atendimento à demanda de aderência no molhado.

Um comportamento completamente oposto é apresentado pela borracha SBR1516, a qual contém elevado teor de estireno (40%) e portanto restrita mobilidade segmental. A elevada T_g e alto nível de $\tan\delta$ a altas temperaturas conferem ao material pobres propriedades de abrasão e elevada resistência ao rolamento. No entanto, esta borracha oferece excelente tração no molhado devido a sua alta histerese entre 0 e 30 °C.

Pelo visto, uma única borracha dentre as comercialmente disponíveis não seria capaz de atender satisfatoriamente ao dito comportamento viscoelástico ideal de um composto para uso em bandas de rodagens de alto desempenho (linha tracejada em vermelho no gráfico da figura 2.15). Na prática este problema é geralmente resolvido pela mistura de borrachas de diferentes microestruturas. No caso de pneus de automóveis, por exemplo, uma mistura de BR-cis (30 phr) e SSB alto vinil e alto estireno (70 phr) garante um excelente balanço destas propriedades^{1,5,6}.

2.5 EMPREGO DE CARGAS DE REFORÇO

A primeira preocupação da indústria de pneumáticos entre o final do século 19 e início do século 20 foi aumentar a confiabilidade e longevidade de seus produtos. Naquele período a vida útil de um pneu era muito curta, entre 1200 e 1500 km. No entanto, por volta de 1916, uma grande inovação multiplicou por 5 a sua durabilidade: O emprego do negro-de-fumo como carga de reforço.

Além de conferir melhoras significativas em propriedades como dureza, tenacidade, resistências ao rasgo e desgaste, a adição de cargas reforçantes a compostos de borracha resulta também em consideráveis mudanças nas suas propriedades dinâmicas, não apenas nos módulos viscoso e elástico, mas também no fator de perda. Assim, uma vez que a histerese dinâmica e sua dependência na temperatura podem ser influenciadas em grande extensão pelos aspectos morfológicos da carga, bem como pelas características químicas e físico-químicas de sua superfície, é de se esperar que estes parâmetros afetem consideravelmente as já referidas características críticas de desempenho dos pneumáticos^{4,6}.

2.5.1 Efeitos reforçantes

É preciso que se estabeleçam interações entre a carga e o polímero para que ocorra o efeito reforçante. Estas interações podem ser fortes, como no caso de ligações covalentes entre o polímero e grupos funcionais presentes na superfície da carga, ou fracas como as forças atrativas físicas.

Além da interação polímero-carga, também ocorrem interações entre as partículas de carga, predominantemente acima de uma certa concentração crítica, ou ponto de percolação. A partir desta concentração se estabelece uma rede carga-carga e as propriedades do material mudam drasticamente. Porém estas interações influenciam as características do material já a baixos teores de carga, sendo medidas pelo decaimento do valor do módulo de cisalhamento em função da deformação, conhecido como efeito Payne. As principais contribuições da carga para o valor do módulo de cisalhamento complexo originam-se do efeito hidrodinâmico, das interações polímero-carga e carga-carga. A figura 2.16 ilustra as contribuições para o módulo de cisalhamento que são dependentes (efeito Payne) e independentes do nível de deformação dinâmica para compostos carregados com negro-de-fumo e sílica^{4,7}.

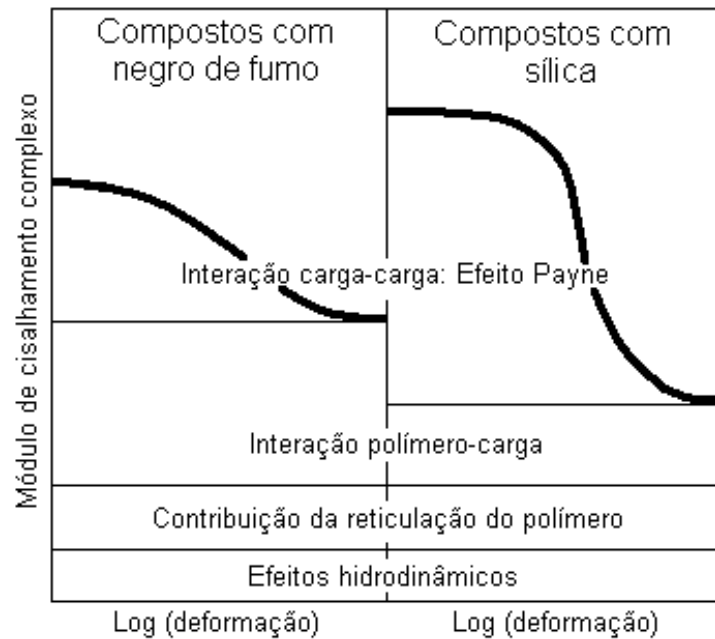


Figura 2.16: Efeitos contribuintes para o módulo de cisalhamento complexo de artefatos de borracha reticulada, contendo negro-de-fumo ou sílica como carga de reforço⁴.

2.5.1.1 Interação polímero-carga: “*Bound rubber*”

A incorporação de negro-de-fumo e outras cargas reforçantes em uma matriz polimérica, originalmente solúvel em um solvente apropriado, invariavelmente resulta na perda parcial da solubilidade do polímero neste solvente. Uma certa fração da borracha, usualmente denominada como borracha ligada ou “*bound rubber*”, *Rb*, fica fortemente adsorvida à superfície das partículas de carga e, como resultado, as ligações polímero-carga estabelecidas são capazes de resistir à ação dessortiva dos solventes. Logo, quando uma determinada quantidade não vulcanizada deste composto é submetida à extração com bons solventes, obtém-se como resíduo um gel de estrutura tridimensional contendo toda a carga mais a fração de borracha ligada a esta, normalmente denominado “*carbon gel*” ou “*gel polímero-carga*”.

A ligação polímero-carga pode resultar da sobreposição de muitos possíveis fenômenos, como adsorção física, quimiosorção, entrelaçamentos físicos de moléculas livres e reticulação de cadeias livres ao complexo gel-carga⁴⁶. É conhecido que o valor de *Rb* aumenta com a área superficial específica, com o nível de desenvolvimento de estrutura e atividade superficial da carga, razões pelas quais os valores de “*bound rubber*” tendem a se correlacionar com a ação reforçante da carga. Entretanto, o fato da medida de *Rb* ser fortemente influenciada pelas características morfológicas da carga faz dela um critério de avaliação da atividade superficial deficiente. Neste sentido, alguns autores^{89,90} têm descrito técnicas experimentais mais elaboradas com o intuito de isolar a contribuição dos mecanismos de adsorção mais energéticos, como a quimiosorção, do fenômeno geral da ligação polímero-carga.

Além das características da carga, também a natureza química do polímero, sua massa molecular e distribuição influenciam a ligação polímero-carga e, portanto, o teor de *Rb*. É encontrado que, para os polímeros de larga distribuição de massa molecular, a adsorção das moléculas maiores à superfície da carga é estatisticamente favorecida.

O teor de borracha ligada observado para uma dada amostra também é muito dependente das condições de mistura do composto, assim como da própria técnica analítica adotada para a sua determinação. Logo, o valor encontrado não possui significado *per se*, exceto em estudos comparativos sob condições estritamente controladas^{46,48,87-91}.

2.5.2 Efeitos da adição de carga sobre as propriedades dinâmicas do vulcanizado

Geralmente se observa que a concentração de carga pode influenciar a dependência da temperatura das propriedades dinâmicas do composto elastomérico. Tem sido observado que enquanto os módulos elástico (G') e viscoso (G'') aumentam com o teor de negro-de-fumo ao longo de um grande intervalo térmico, o efeito desta carga sobre a $\tan\delta$, que é a relação entre G'' e G' , varia por faixas específicas de temperatura. Conforme se pode observar na figura 2.17, a baixas temperaturas $\tan\delta$ diminui com o incremento no teor de carga, enquanto o inverso é observado a temperaturas mais elevadas. A temperatura onde o máximo de $\tan\delta$ aparece não varia com a concentração de carga.

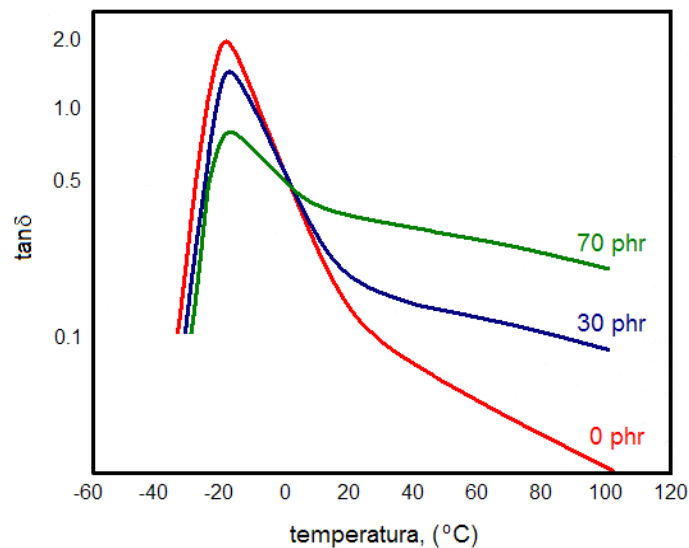


Figura 2.17: Fator de perda, $\tan\delta$, em função da temperatura para compostos de SSBR com variados teores de negro-de-fumo N234, sob deformação dinâmica de 5% e 10 Hz⁶.

Estes resultados levaram à conclusão de que os efeitos da adição de carga a diferentes faixas de temperaturas são governados por mecanismos distintos. O efeito da temperatura na região do máximo (pico) de $\tan\delta$ pode ser interpretado em termos de uma redução na fração de polímero livre no composto. Considerando que sob estas condições apenas a borracha pode responder de forma significativa pela dissipação energética observada, o aumento no volume de carga leva a uma redução na $\tan\delta$ do material. Entretanto, na medida em que a temperatura aumenta, a contribuição das redes de carga para o processo de histerese dinâmica torna-se cada vez mais significativo, a ponto de tornar-se a principal fonte de dissipação de energia⁶.

2.5.2.1 Efeito das propriedades da carga no seu volume efetivo em vulcanizados

Quando uma determinada quantidade de carga é incorporada a um composto de borracha, o comportamento observado em algumas de suas propriedades poderia sugerir que sua concentração fosse muito maior do que sua fração de volume real, calculada com base em sua densidade e massa total adicionada. Desta forma, muitos destes efeitos são freqüentemente explicados em termos do *volume efetivo* de carga, ao invés do volume real. Uma vez que as cargas são classificadas com base no tamanho de partícula, forma, estrutura e energia superficial, estes parâmetros (e talvez outros) parecem influenciar o volume efetivo de diferentes maneiras, como descrito a seguir⁶:

➤ **Anisometria da partícula:** Aplicando a equação de Einstein – Smallwood ao módulo de Young, Guth e Gold⁷⁴ introduziram um fator de forma que levasse em consideração o efeito da anisometria da partícula de carga, ou seja, da relação entre a sua maior e menor dimensão, f_s (para partículas esféricas, $f_s = 1$). Eles encontraram que o módulo de cisalhamento para o elastômero com carga, G_f , considerando-se apenas a contribuição do efeito hidrodinâmico, é dado pela equação 2.26:

$$G_f = G_o(1 + 0.67f_s\phi_f + 1.62f_s^2\phi_f^2) \quad \text{Equação 2.26}$$

Onde G_o é o módulo de cisalhamento para o elastômero puro e ϕ_f é a fração volumétrica da carga incorporada. Logo, em compostos contendo cargas com idênticas áreas superficiais e natureza química, mas diferentes formas, o módulo aumenta com o aumento da anisometria^{4,6}.

➤ **Estrutura primária:** Medalia⁷³ propôs que, em compostos contendo negro-de-fumo de mais alta estrutura, uma maior porção de borracha estaria “oclusa” nestes agregados primários, estando portanto blindada contra a deformação. Esta fração de borracha comportar-se-ia preferencialmente como sendo parte da carga, contribuindo para um aumento do seu volume efetivo. Este seria um fator geométrico que apresentaria uma menor dependência da temperatura e nível de deformação^{6,73}.

➤ **Tamanho de partícula e atividade superficial:** A depender da intensidade da interação polímero-carga, pode ocorrer a adsorção física ou quimiosorção das moléculas da borracha na superfície da carga, levando a uma imobilização tão efetiva dos segmentos de cadeia mais

próximos à interface que os mesmos estariam em um estado *quasi-vítreo*. Segundo o modelo de reforço conhecido como “*rubber shell*”, existem regiões distintas no polímero, caracterizadas por diferentes níveis de mobilidade molecular: A partir de uma “casca” interna de elevado módulo, constituída de borracha no estado *quasi-vítreo*, o módulo começa a diminuir gradualmente com a distância à superfície da carga até atingir o nível da matriz, conforme é representado na figura 2.18:

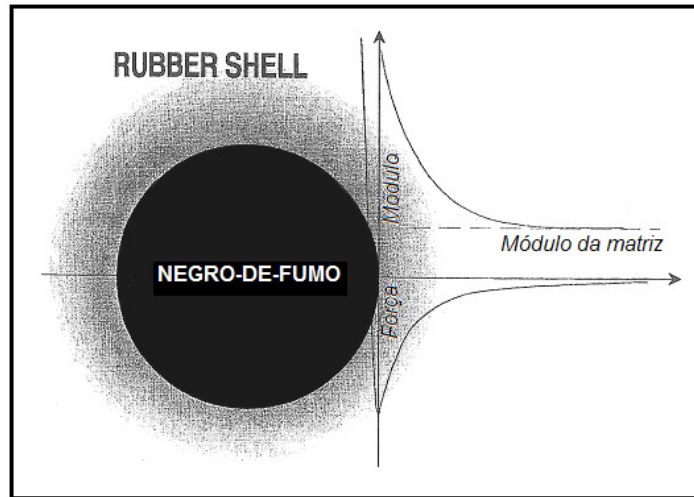


Figura 2.18: Modelo da “*rubber shell*”³⁹.

A quantidade de borracha no estado *quasi-vítreo*, ou volume da “casca”, obviamente depende a força da interação polímero-carga e da área superficial da carga. Portanto, a “atividade” ou energia superficial e tamanho de partícula podem ser considerados como fatores com forte influência sobre o volume efetivo da carga^{6,39}.

➤ **Estrutura secundária:** Aumentando-se o teor de carga, os agregados desta tendem a se associar, formando aglomerados. Isto pode conduzir à formação de uma estrutura do tipo cadeia, denominada como estrutura secundária ou rede de carga. A porção de borracha “aprisionada” nestes aglomerados ou estruturas secundárias também pode aumentar consideravelmente o volume efetivo da carga, conforme evidenciado pela viscosidade do composto, módulo de Young e dureza. Como será discutido posteriormente, a aglomeração será elevada quando houver grande diferença em energia superficial entre polímero e carga, somada a uma reduzida distância interagregados (pequeno tamanho de partícula). Esta aglomeração é altamente dependente do nível de deformação e da temperatura: Os aglomerados

são largamente destruídos a níveis de deformação moderados a altos, ao passo que a elevação da temperatura enfraquece a interação interagregados e diminui o módulo da “*rubber shell*”, liberando a borracha aprisionada. Todos estes mecanismos são sumarizados na figura 2.19^{6,75}.






	<i>Efeito</i>	<i>Mecanismo</i>	<i>Parâmetros relacionados à carga</i>	<i>Dependência da temp. e deformação</i>	<i>Volume efetivo da carga</i>
	Volume	Hidrodinâmico			ϕ
	Forma	Orientação	Estrutura	Deformação	$\phi', \phi' > \phi$
	Agregação ramificada	Orientação Oclusão	Estrutura	Deformação Temperatura	$\phi'', \phi'' > \phi'$
	Interação polímero-carga	Imobilização Rubber shell	Área superficial Atividade superf.	Temperatura (forte)	$\phi''', \phi''' > \phi''$
	Interação interagregados	Rede de carga Aprisionamento	Tamanho agregado Energia superficial	Temperatura (forte) Deformação (forte)	$\phi''''', \phi'''' > \phi'''$

Figura 2.19: Efeitos das propriedades da carga e interação polímero-carga no volume efetivo da carga⁶.

2.5.2.2 Modos de formação das redes de carga e mecanismos de histerese dinâmica

A figura 2.20 apresenta graficamente a variação do módulo elástico, medido a 70 °C e 10 Hz, em função do logaritmo da amplitude de deformação para compostos vulcanizados de SSBR contendo variados teores de negro-de-fumo N234. Conforme pode ser visto, enquanto para a amostra sem carga o módulo não muda significativamente com o aumento da amplitude de deformação, para as amostras carregadas ele diminui, mostrando um típico comportamento não linear denominado efeito Payne. Este efeito aumenta exponencialmente com o aumento do teor de carga, e está relacionado à rede formada pela aglomeração da carga na matriz polimérica. Conforme já fora mencionado anteriormente, a borracha “aprisionada” nos aglomerados da rede contribui para o aumento do volume efetivo da carga, e portanto também para o aumento do módulo, o qual é governado primariamente pela concentração de carga. A quebra da rede de carga pelo aumento na amplitude de deformação libera a borracha aprisionada, diminuindo a fração de volume efetivo da carga e também o módulo^{6,7}.

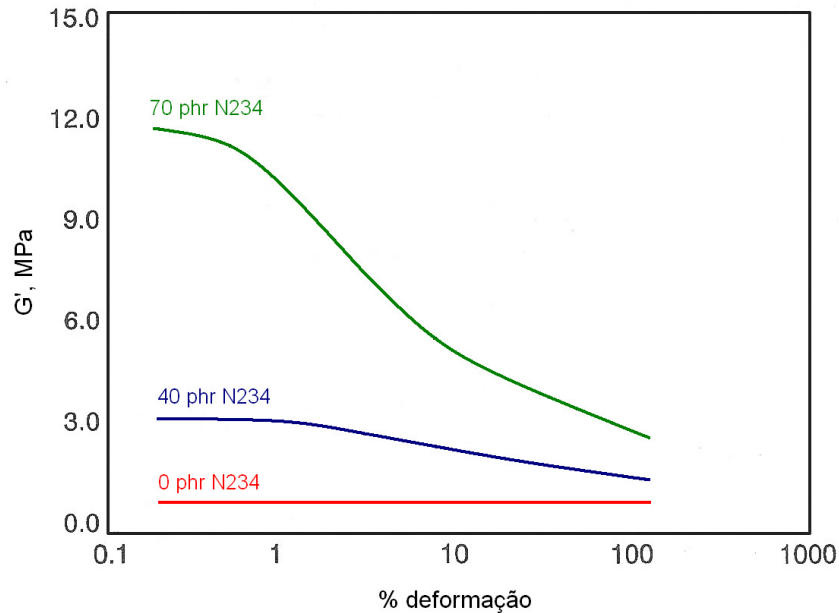


Figura 2.20: Gráfico da dependência de G' a 70 °C e 10 Hz para compostos de SSBR com variados teores de negro-de-fumo N234⁶.

As redes de carga podem ser formadas de diferentes maneiras, conseqüentemente a histerese dinâmica também se dará por diferentes mecanismos. A depender do nível das interações polímero–carga e carga–carga, a rede pode ser formada preferencialmente por contato direto, via mecanismo “*joint rubber shell*” ou por ambos.

➤ **Contato direto:** Para o caso de cargas altamente polares como a sílica, a qual é incompatível com borrachas hidrocarbonetos, a rede pode formar-se primariamente por contato direto entre os agregados, conforme propuseram Wolff e Wang⁷⁵. Para este caso em particular, o contato provavelmente se daria por ligações de hidrogênio, formando uma construção rígida rapidamente destrutível acima de um certo nível de deformação. Acredita-se que para as redes de carga formadas por este mecanismo, o processo de dissipação de energia tenha origem na quebra e restauração destas estruturas. Isto sugere que a temperaturas mais elevadas a fricção interna entre os agregados seja o mecanismo de histerese dominante. Já na região da transição vítrea, a interação carga–carga torna-se tão elevada que a rede de carga não pode ser quebrada a baixas deformações, sendo a porção de borracha aprisionada nestes aglomerados a responsável pelo aumento no volume efetivo da carga e, conseqüentemente, na reduzida histerese em relação a um vulcanizado análogo sem carga^{6,75}.

➤ **Joint rubber shell:** Conforme discutido anteriormente, os segmentos de cadeia são mais fortemente adsorvidos à superfície da carga com o aumento da interação polímero – carga, resultando em uma “*rubber shell*”. Quando duas ou mais partículas ou agregados de carga estão próximos o suficiente, eles podem formar um aglomerado via “*joint rubber shell*” conforme representado na figura 2.21, no qual o módulo do polímero é mais alto do que o da matriz. A rede de carga formada por este mecanismo seria muito menos rígida do que aquela formada por contato direto dos agregados, começaria a se desfazer a níveis de deformação relativamente mais baixos mas a uma menor velocidade.

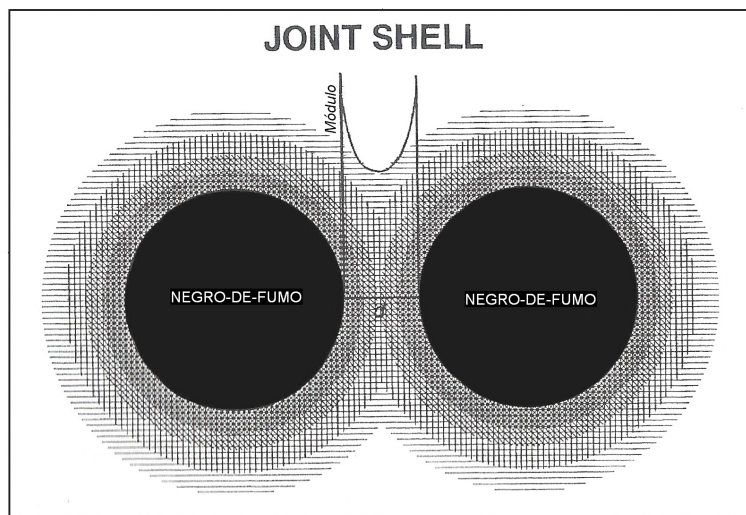


Figura 2.21: Modelo da “*joint rubber shell*”⁶.

Para este tipo de rede de carga, o mecanismo proposto para explicar o comportamento da histerese dinâmica é muito diferente daquele das redes formadas por contato direto. Os segmentos de cadeia ligados à superfície da carga por adsorção física ou quimiosorção contribuem para o processo de dissipação energética de forma mais significativa que a matriz, haja vista suas restritas mobilidades.

Com a redução da temperatura, as interações carga–carga e polímero–carga são incrementadas, resultando no aumentando da espessura da “*rubber shell*”. Logo, quando a temperatura é baixa o suficiente para que o polímero envolvido na “*rubber shell*” esteja no estado vítreo ou na zona de transição e a matriz esteja ainda no estado elastomérico, a fração de volume efetivo da carga é aumentado substancialmente, uma vez que tanto a borracha imobilizada na “*rubber shell*” quanto aquela aprisionada na rede comportam-se como carga. Em função disto, nesta faixa de temperatura a histerese do vulcanizado carregado será mais

baixa do que aquela apresentada pelo composto sem carga. Aumentando a temperatura, a mobilidade molecular da borracha na “*rubber shell*” também aumentará, diminuindo sua espessura de forma que a “*joint rubber*” seja progressivamente desfeita. Conseqüentemente, a dissipação de energia em função da temperatura diminuirá mais rapidamente do que o observado para o composto sem carga, tanto pela redução da quantidade de borracha imobilizada na “*rubber shell*” quanto pela liberação da borracha aprisionada na rede de carga.

2.5.2.3 Termodinâmica da formação da rede de carga – força diretora

Durante o processo de mistura, é necessário fornecer certa quantidade de energia para a quebra dos aglomerados e dispersão dos agregados na matriz polimérica, a qual está relacionada à qualidade das interações carga–carga e polímero–carga que se estabelecem no sistema considerado. Conforme é ilustrado na figura 2.22, mesmo quando a carga é bem dispersa na borracha, os agregados tendem a se reaglomerar para a formação de uma rede de carga. Obviamente, este processo de reaglomeração (ou floculação) da carga também é determinado pelas forças atrativas entre as partículas dos agregados, pelas interações entre as moléculas do polímero e entre polímero e carga^{4,6,8}.

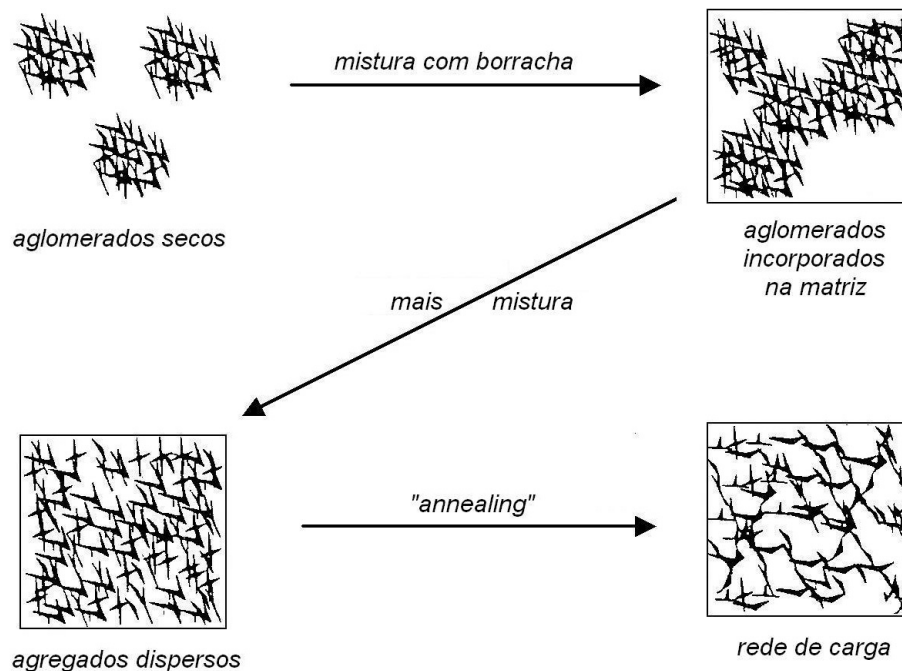


Figura 2.22: Representação esquemática da dispersão de negro-de-fumo⁸.

Conforme os tipos de interações existentes entre moléculas próximas umas das outras, como por exemplo interações dispersivas, dipolo-dipolo induzido, dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e ácido-base, existirão diferentes tipos de forças coesivas no material. No interior de um sólido, as moléculas interagem com as vizinhas da mesma forma, logo a força resultante é nula. Já no caso de um ponto localizado na superfície do material, a resultante está direcionada para o seu interior, sendo a energia livre superficial do sólido, γ_s , definida como a metade da energia necessária para clivar reversivelmente um plano unitário paralelo à superfície, $W_{cliv.}$:

$$\gamma_s = W_{cliv.}/2 \quad \text{Equação 2.27}$$

No caso de todas as forças coesivas envolvidas, a energia livre superficial é normalmente expressa como a soma das componentes dispersiva, γ_s^d , e específica, γ_s^{sp} , esta última englobando a soma das demais componentes (polar, ligações de hidrogênio, etc.):

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad \text{Equação 2.28}$$

É sabido que a possível interação entre dois materiais 1 e 2 é determinada pelas suas energias superficiais. De acordo com o modelo de Fowke⁷⁶, quando apenas forças dispersivas são responsáveis pela interação, a energia de adesão entre estes dois materiais corresponde ao valor da média geométrica de suas energias livres superficiais:

$$W_a^d = 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} \quad \text{Equação 2.29}$$

Onde W_a^d é a componente dispersiva da energia adesiva e γ_1^d e γ_2^d são as componentes dispersivas das energias livres superficiais dos materiais 1 e 2, respectivamente. O mesmo raciocínio é válido para as demais componentes da energia adesiva^{77,78}, de forma que a energia adesiva total, W_a , corresponde à soma de todas estas contribuições:

$$W_a = W_a^d + W_a^p + W_a^h + W_a^{ab} \quad \text{Equação 2.30}$$

ou

$$W_a = 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} + 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} + W_a^h + W_a^{ab} \quad \text{Equação 2.31}$$

Onde W_a^p , W_a^h e W_a^{ab} são as energias adesivas devido às interações polares, por ligações de hidrogênio e ácido-base, respectivamente, e γ^p e γ^p são as componentes polares das energias livres superficiais dos materiais 1 e 2. Logo, as interações carga–carga e polímero–carga que são estabelecidas em um determinado composto de borracha, as quais estão relacionadas com o desenvolvimento de redes de carga, são determinadas pela natureza química e energia superficial da carga e polímero⁶.

Para um sistema polimérico qualquer, o processo de aglomeração dos agregados de carga para a formação da rede pode ser simulado esquematicamente conforme a figura 2.23⁶:

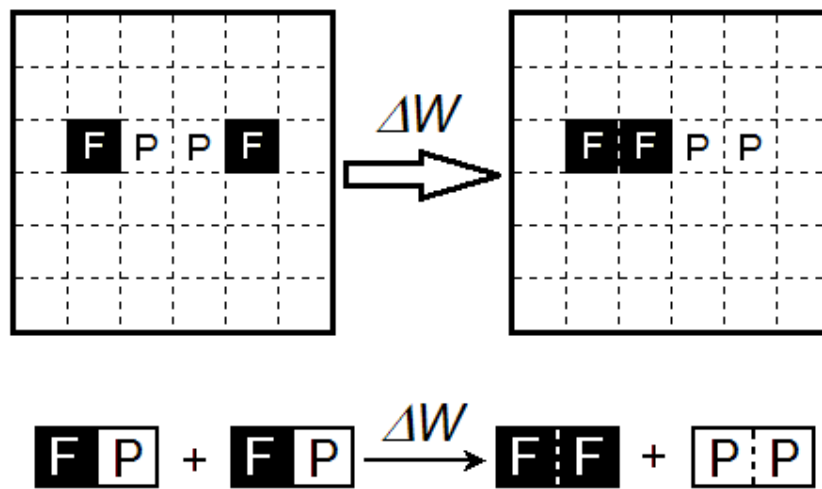


Figura 2.23: Mudança em energia associada com o processo de aglomeração⁶.

Neste sistema considera-se que cada partícula de carga, tratada como uma unidade estrutural (F), seja circundada por unidades poliméricas (P). Quando duas partículas de carga se aglomeram, formam-se pares de partículas de carga (F/F) e de unidades poliméricas (P/P), sendo que a mudança total em energia adesiva para este processo, ΔW , pode ser dada pela equação 2.32⁶:

$$\Delta W = W_{ff} + W_{pp} - 2W_{fp} \quad \text{Equação 2.32}$$

Onde W_{ff} , W_{pp} , e W_{fp} são as energias adesivas totais entre as partículas de carga, unidades de polímero e carga–polímero, respectivamente. Através da combinação das equações 2.31 e 2.32, obtém-se:

$$\Delta W = 2(\gamma_f^d \gamma_f^d)^{1/2} + 2(\gamma_f^p \gamma_f^p)^{1/2} + 2W_f^h + 2W_f^{ab} + 2(\gamma_p^d \gamma_p^d)^{1/2} + 2(\gamma_p^p \gamma_p^p)^{1/2} + 2W_p^h + 2W_p^{ab} - 4[(\gamma_f^d \gamma_p^d)^{1/2} + (\gamma_f^p \gamma_p^p)^{1/2} + W_{fp}^h + W_{fp}^{ab}]$$

Equação 2.33

Onde γ_f^d e γ_f^p são as componentes dispersiva e polar da energia superficial da carga; γ_p^d e γ_p^p são as componentes dispersiva e polar da energia superficial do polímero; W_f^h , W_p^h e W_{fp}^h são as energias adesivas das interações por pontes de hidrogênio nas interfaces carga-carga, polímero-polímero e carga-polímero, respectivamente; e W_f^{ab} , W_p^{ab} e W_{fp}^{ab} são as energias adesivas das interações ácido-base.

Finalmente, por rearranjo da equação 2.33, tem-se que

$$\Delta W = 2[(\gamma_f^d)^{1/2} - (\gamma_p^d)^{1/2}]^2 + 2[(\gamma_f^p)^{1/2} - (\gamma_p^p)^{1/2}]^2 + 2[W_f^h + W_p^h - 2W_{fp}^h] + 2[W_f^{ab} + W_p^{ab} - 2W_{fp}^{ab}]$$

Equação 2.34

De onde se pode concluir que se $\gamma_f^d = \gamma_p^d$, $\gamma_f^p = \gamma_p^p$, $W_f^h = W_p^h = W_{fp}^h$ e $W_f^{ab} = W_p^{ab} = W_{fp}^{ab}$, então $\Delta W = 0$, desaparecendo o potencial atrativo entre as partículas. Isto sugere que a força diretora do processo de formação das redes de carga é a diferença nas energias superficiais entre carga e polímero, tanto em natureza quanto em intensidade. Ou seja, quanto maior a diferença em energias superficiais e mais baixas as interações do tipo ligações de hidrogênio e ácido-base entre carga e polímero, maior a tendência ao processo de aglomeração da carga⁶.

2.5.2.4 Cinética da formação da rede de carga

Conforme mencionado anteriormente, mesmo que a carga seja uniformemente dispersa na matriz polimérica durante o processo de mistura, os agregados de carga tenderão a flocular durante o armazenamento e vulcanização do composto, uma vez que sempre haverá uma diferença em energias superficiais entre carga e polímero. Segundo estudo de Böhm e colaboradores⁸⁰, quanto mais pobre a dispersão inicial da carga, mais baixa a massa molecular do polímero e mais elevados o tempo e temperatura aos quais o composto é submetido durante o seu processamento, maior será a velocidade de floculação dos agregados. Logo, o

processo de formação de redes de carga não depende apenas do potencial atrativo entre os agregados de carga, mas também da difusão dos agregados, via movimentos Brownianos, para formar aglomerados termodinamicamente estáveis^{6,79,80}.

Conforme já está bem estabelecido na química dos colóides, a constante de difusão de um sistema coloidal, Δ , a qual é o principal fator de controle da floculação, pode ser descrita segundo a equação 2.35, considerando partículas esféricas de raio r em uma matriz polimérica de viscosidade η :

$$\Delta = kT(6\pi\eta r)^{-1} \quad \text{Equação 2.35}$$

Onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do meio. Para partículas assimétricas, como os agregados de negro-de-fumo ou sílica, a constante de difusão pode ser estimada a partir do raio equivalente de Stokes

$$f/f_o = \Delta_o/\Delta \quad \text{Equação 2.36}$$

onde f e Δ são o coeficiente de resistência e constante de difusão de uma partícula assimétrica, respectivamente, e f_o e Δ_o são os análogos para uma esfera equivalente de mesma massa e volume. Para partículas assimétricas, f/f_o é sempre maior do que 1, levando a uma menor constante de difusão. Isto sugere que a velocidade de formação de redes de carga é mais baixa para cargas altamente assimétricas⁶.

A distância média entre os agregados de carga, δ_{ag} , pela qual os mesmos precisam difundir para entrarem em contato, é outro importante fator de controle sobre o processo cinético de formação da rede de carga. Este parâmetro pode ser estimado através da equação 2.37, proposta por Wang e colaboradores⁸¹:

$$\delta_{ag} = 6000(\rho s)^{-1}(k\phi^{1/3}\beta^{1/3} - 1)\beta^{1.43} \quad \text{Equação 2.37}$$

Onde S é a área superficial, ρ a densidade, ϕ a fração volumétrica da carga, k uma constante que depende do arranjo dos agregados na matriz polimérica e β é um fator de expansão, definido como a relação entre a fração de volume efetivo da carga e a fração de volume real. Geralmente utiliza-se $k = 0.85$, correspondente ao empacotamento aleatório.

A partir destas considerações conclui-se, do ponto de vista cinético, que as seguintes alternativas desfavorecem o processo de floculação, seja pela redução na velocidade de difusão dos agregados ou pelo aumento na distância média entre estes^{6,25,46,47,62,82-86}:

- Aumento na viscosidade do polímero: Pode ser obtido pela introdução de uma pequena quantidade de reticulação e/ou pelo aumento da quantidade de borracha efetivamente ligada à carga (*bound rubber*), através da funcionalização de cargas e polímeros ou adoção de procedimentos de mistura intensiva, por exemplo;
- Aumento no tamanho (efetivo) dos agregados de carga: O aumento na interação polímero-carga, e conseqüentemente no teor de borracha ligada, também leva a um incremento no volume efetivo do agregado. No caso do negro-de-fumo, assim como o aumento no volume efetivo da carga provoca uma redução na taxa de difusão dos agregados, também reduz a distância entre eles, de forma que pode haver uma compensação entre estes dois efeitos;
- Emprego de carga com elevada estrutura: Se por um lado as cargas de elevada estrutura contribuem para a redução na velocidade de difusão pelo efeito da assimetria do agregado, por outro considera-se que a quebra destas estruturas durante o processo de mistura gere superfícies frescas, ricas em radicais livres e portanto favorecendo a interação polímero-carga. De fato, tem sido encontrado na literatura que negros-de-fumo de mais alta estrutura apresentam maior teor de borracha ligada;
- Aumento da distância média entre os agregados: Uma boa dispersão inicial dos agregados no composto é o primeiro passo no sentido de retardar o processo de aglomeração, mas não garante a sua inibição, caso não sejam adotadas medidas adicionais. Já a alteração morfológica da superfície da carga, principalmente a modificação química, pode prevenir o contato dos agregados definitivamente.

2.5.3 Sílica como carga reforçante

Há muitos anos a sílica precipitada tem sido utilizada como carga reforçante principal em solados de calçados. Na indústria de pneumáticos, entretanto, há até duas décadas o seu emprego era limitado a algumas utilizações especiais, com teor normalmente limitado em até 15 phr. As razões para esta limitação residiam no fato da sílica proporcionar propriedades de falha muito baixas ao vulcanizado, como baixas resistências ao rasgo e abrasão, além das pobres características de cura e processabilidade do composto. Tal comportamento tem sido associado à sua fraca interação polímero-carga e forte interação carga-carga, ambas

associadas às características químicas e físico-químicas de sua superfície. Atualmente, os problemas relacionados com a baixa componente dispersiva e elevada componente específica da energia superficial da sílica têm sido solucionados através das modificações física ou química de sua superfície^{4,6}.

2.5.3.1 Modificação superficial da sílica por adsorção física

Quando certas substâncias químicas são adicionadas a um composto carregado com sílica elas são fortemente adsorvidas em sua superfície por interações do tipo dispersiva, polar, ácido-base e ligações de hidrogênio. Alguns exemplos incluem glicóis, glicerol, trietanolamina, aminas secundárias e os acelerantes difenilguanidina (DPG) e di-*o*-toluilguanidina (DOPG). Geralmente os grupos polares destas substâncias são dirigidos para a superfície da sílica e os menos polares para a matriz, aumentando assim a afinidade com o polímero e inibindo a formação de rede de carga. Este tipo de modificação superficial, entretanto, apresenta como inconvenientes o fato destes agentes serem extraídos por solventes ou evaporados a altas temperaturas. Além disso, sua aplicação deve ser evitada em compostos contendo elevados teores de sílica, devido à relativamente pobre interação polímero-carga que proporciona^{6,93}.

2.5.3.2 Modificação superficial química da sílica

Nos compostos em que se faz o emprego de elevados teores de sílica, a modificação química de sua superfície tem sido a alternativa mais utilizada atualmente. Para utilização em composições de borracha, os agentes empregados neste tipo de modificação superficial classificam-se em dois grupos: Os agentes monofuncionais, os quais apenas modificam as características superficiais da carga, e os agentes de acoplamento bifuncionais, capazes de reagir também com a borracha. Exemplos do primeiro caso são alguns álcoois e organosilanos monofuncionais, como o octadeciltrimetoxisilano (ODTMS), enquanto que os agentes de acoplamento bifuncionais de uso mais difundido na indústria de pneumáticos são os organosilanos bis(trietoxisililpropil)tetrasulfeto (TESPT) e bis(trietoxisililpropil)disulfeto (TESPD). Embora a modificação da sílica por agentes monofuncionais possa melhorar de forma muito significativa a sua microdispersão e proporcionar materiais com baixa histerese, a falta de

interações polímero-carga resultaria em um módulo estático baixo, acompanhado de propriedades de falha ruins^{6,25,85,86}.

2.5.3.3 Emprego da sílica em compostos de bandas de rodagens: “Pneu Verde”

O emprego da tecnologia de utilização de sílica associada a um silano como agente de acoplamento bifuncional, desenvolvida no início dos anos 90, tem se constituído no mais significativo avanço no sentido de redução da resistência ao rolamento em pneus de passeio (pneu “verde”). Estima-se que a capacidade de economia de combustível proporcionada por tais pneus é de 3 a 4% em relação aqueles que utilizam negro de fumo como carga reforçante, correspondendo a uma redução de 20% na resistência ao rolamento³.

A difícil processabilidade dos compostos carregados com sílica foi o grande desafio a ser vencido durante o desenvolvimento desta tecnologia. Problemas como a baixa energia superficial dispersiva desta carga, elevada energia superficial específica, alta estrutura e baixa molhabilidade em polímeros não (ou muito pouco) polares, só foram solucionados após o emprego de organossilanos. Estes agentes melhoram as características de processamento através das reduções das interações carga-carga, assim como promovem a melhoria nas propriedades do produto final pela formação de uma rede polímero-carga^{4,25}. Nas figuras 2.24 e 2.25 são representadas as etapas da reação de ligação sílica-silano-polímero propostas na literatura²⁶⁻²⁹.

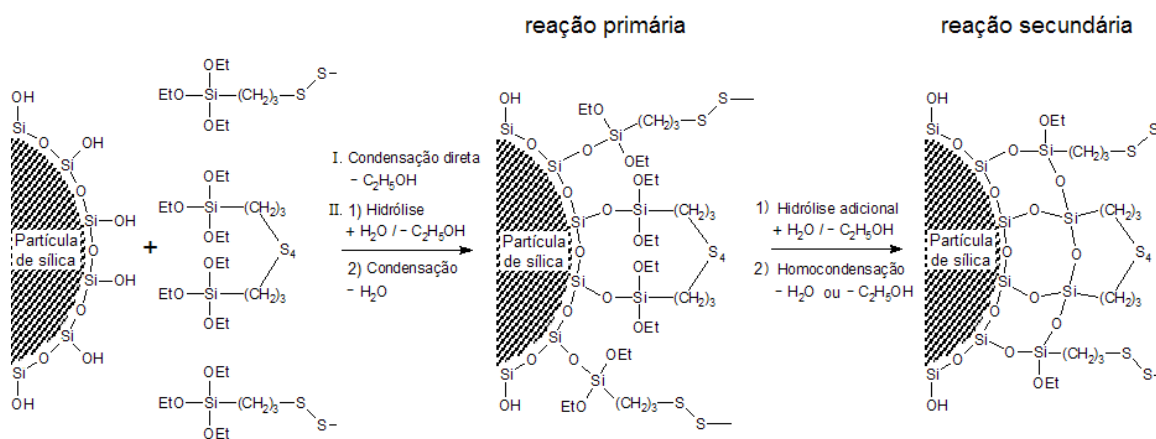


Figura 2.24: Representação esquemática das reações primária e secundária da sílica com o silano polissulfídico bis(trietoxisililpropil)tetrasulfeto (TESPT)²⁶⁻²⁹.

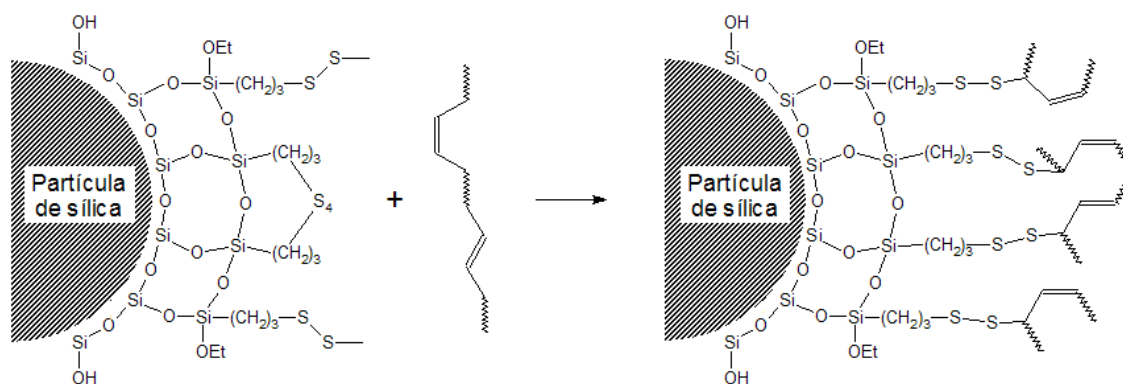


Figura 2.25: Representação esquemática da reação do silano bis(trietoxisililpropil)tetrassulfeto (TESPT) com um polímero insaturado²⁶⁻²⁹.

A reação primária das moléculas de silano com os grupos silanóis presentes na superfície da sílica ocorre por dois caminhos distintos: O primeiro envolve a condensação direta dos grupos etoxi do silano com os grupos silanóis da sílica, gerando etanol como subproduto. O segundo ocorre através de uma etapa preliminar de hidrólise dos grupos etoxi seguido por uma reação de condensação com os grupos silanóis. O fato da velocidade de silanização ser influenciada pelo pH e umidade do meio é um indicativo de que a etapa de hidrólise esteja realmente envolvida. A velocidade da reação primária diminui com o aumento da concentração de silano, provavelmente devido à redução da acessibilidade dos grupos silanóis por efeitos de difusão e estéreos a elevadas concentrações de silano, além da redução na quantidade de água disponível para a hidrólise das moléculas de silano²⁶⁻²⁸.

A reação secundária, denominada como reticulação transversal, consiste de uma reação de condensação entre as moléculas de TESPT adjacentes, já ligadas à superfície da sílica, com evolução adicional de etanol. Esta reação é 10 a 20 vezes mais lenta do que a primária e requer a presença de água para ocorrer, haja vista a requerida etapa preliminar de hidrólise²⁷.

Segundo Görl e colaboradores²⁹, durante o processo de vulcanização ocorre a formação de um intermediário polissulfídico pela reação do TESPT, já ligado à sílica, com o acelerador CBS. Este polissulfeto substitui o átomo de hidrogênio alílico na cadeia polimérica, regenerando o acelerador e estabelecendo uma ligação química com o polímero. Também foi demonstrado que há uma queda na eficiência desta reação para formulações com maiores teores de enxofre, indicando uma competição entre as reações paralelas TESPT/CBS e CBS/S₈.

O enxofre presente na molécula de TESPT também desempenha um papel crucial na cinética de vulcanização, uma vez que contribui para o aumento da densidade de reticulação do produto final. Além disso, o efeito catalítico proporcionado pelo intermediário resultante da reação entre TESPT e acelerador pode ser o responsável pela aceleração dramática observada em relação a um composto utilizando silano sem enxofre (propiltrióxosilano)³⁶.

Portanto, se por um lado o processo de silanização através do emprego de agentes bifuncionais proporciona uma interação polímero-carga mais forte, levando a consideráveis melhorias nas propriedades de falha (especialmente resistência à abrasão), por outro também leva a uma drástica redução na tendência à formação de redes de carga pelos seguintes mecanismos^{25,104}:

- Redução da componente específica da energia superficial, tanto pela redução no número de grupos silanóis, altamente polares, quanto por tornar os grupos remanescentes menos acessíveis às cadeias poliméricas por meio da formação de uma camada de TESPT;
- Aumento no teor de borracha ligada (*bound rubber*) devido a uma leve reticulação da borracha promovida pelo TESPT (gelificação), principalmente a temperaturas e tempos de mistura mais elevados, levando a uma elevação na viscosidade da matriz polimérica. Estando “ancorados” à matriz, os agregados de carga têm sua difusão significativamente reduzida, inibindo a floculação.

Apesar das melhorias no desempenho dos produtos, o emprego desta tecnologia apresenta como inconvenientes, principalmente^{4,11,28}:

- Formação de etanol: O etanol, formado durante a reação de acoplamento, compete com o silano para os sítios de adsorção e reação na superfície da sílica, reduzindo a eficiência da reação. Além disso, a condensação de etanol na câmara reduz a eficiência do processo de mistura devido à redução no coeficiente de fricção;
- Temperatura de processamento: O intervalo térmico de processamento é estreito. Como limite inferior existe a necessidade de se ter um nível de produtividade economicamente viável, garantido por uma velocidade da reação de silanização suficiente. Já o limite superior é imposto em função do risco de gelificação, haja vista a baixa estabilidade térmica do TESPT;
- Outros fatores: As partículas de sílica tendem a adsorver os agentes de cura em seus domínios, causando um retardo no processo de vulcanização e a redução na densidade de reticulação dos compostos. Outros fatores, como estrutura e área superficial da carga,

características do silano, composição, equipamento e condições de processamento também têm grande efeito sobre a cinética.

Muitos esforços têm sido realizados no sentido de contornar os atuais problemas de processo decorrentes da utilização do sistema sílica-silano e melhorar as propriedades dinâmicas dos compostos, através da otimização das interações polímero-carga e redução das interações carga-carga^{1,11-16}. Baseando-se na equação 2.34, a fim de se obter uma borracha carregada isenta da formação de rede de carga, uma hipotética “carga ideal” deveria ter características superficiais idênticas às do meio polimérico em termos de energias superficiais. Isto apenas seria possível de duas formas^{6,94,95}:

- I) A carga existente é quimicamente modificada com cadeias poliméricas idênticas às da matriz, cobrindo sua superfície de forma a se obter uma interface termodinamicamente homogênea. Citam-se como exemplos as reações de grafitização de cargas e polimerização *in situ*^{12-16,34,94};
- II) A carga possui a mesma composição química do polímero, distinguindo-se deste apenas por seu elevado módulo. Tem sido possível preparar materiais finamente particulados quimicamente semelhantes à matriz polimérica, porém estando no estado vítreo ou altamente reticulado na temperatura de aplicação, como no caso de microgéis poliméricos⁹⁵.

Com respeito à condição (I), em recente trabalho Rocha³⁴ demonstrou que a grafitização da sílica com SBR epoxidada a 7 mol%, provavelmente ocorrida durante o processo de vulcanização do composto, levou a uma significativa redução do efeito Payne. Este resultado encoraja a continuidade desta linha de pesquisa, no sentido em que seja possível estabelecer uma clara comparação entre as vantagens e desvantagens deste sistema e as da atual tecnologia de silanização.

2.6 EPOXIDAÇÃO DE POLIDIENOS

Conhecidas¹⁷ por proporcionar aos compostos excelente resistência à abrasão e baixo desenvolvimento de calor, as borrachas polibutadieno (BR) com alto teor de unidades 1,4-cis ($\geq 96\%$) são geralmente empregadas em formulações para bandas de rodagens^{1,11} de pneus de passeio. Por esta razão, o foco deste trabalho foi dirigido à modificação química desta

borracha, visando melhorar a interação polímero-sílica. Com esta finalidade, dentre as inúmeras alternativas de funcionalização de polidienos, optou-se neste trabalho por dar continuidade aos estudos já desenvolvidos em nosso laboratório envolvendo a epoxidação de borrachas^{30-34,38}.

2.6.1 Reação de epoxidação

Segundo a literatura^{18,19}, a epoxidação de polidienos pode ser obtida pela ação de peróxidos na presença de catalisadores ou de perácidos, os quais são genericamente classificados em de uso direto e gerados “*in situ*”.

Na figura 2.26 está representada a reação de epoxidação de polidienos via geração “*in situ*” do ácido perfórmico, método utilizado no presente trabalho e que, segundo a literatura³², em condições controladas pode ser empregado sem gelificação, reações paralelas e degradação para graus de modificação de até 70 mol%:

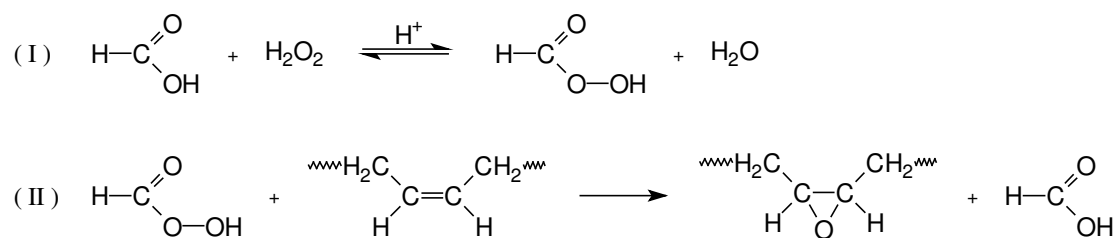


Figura 2.26: Representação da reação de epoxidação de dienos via ácido perfórmico gerado “*in situ*”²⁰.

Na primeira etapa da reação (I), mais lenta e endotérmica, ocorre a formação do ácido perfórmico. A seguir, o ácido perfórmico reage rápida e exotermicamente com as insaturações do polímero (etapa II), formando os anéis epóxido. O consumo de perácido aqui será diretamente proporcional à sua velocidade de formação²⁰⁻²².

O mecanismo proposto para esta reação, também conhecido como “Butterfly”, envolve a formação de um intermediário cíclico polar através da transferência intramolecular do próton para o oxigênio carbonílico do perácido e ataque simultâneo da ligação π do polidieno, conforme é representado na figura 2.27¹⁰⁸.

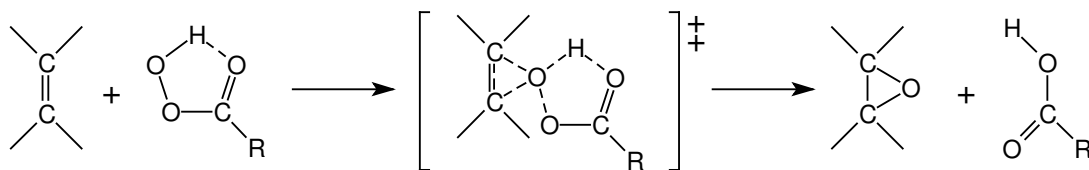


Figura 2.27: Representação esquemática do provável mecanismo de epoxidação de dienos via perácidos¹⁰⁸.

De acordo com estudos anteriores realizados em nosso laboratório, a microestrutura do polidieno influencia fortemente sua reatividade frente à reação de epoxidação. Comprovou-se nestes estudos que as unidades de butadieno 1,4-cis reagem mais rapidamente que as unidades 1,4-trans, e estas por sua vez mais são mais reativas que as unidades vinílicas (1,2)^{31,32,38}. Também foi verificado que a introdução de grupos epóxido na cadeia principal resultou em um aumento na temperatura de transição vítrea (Tg) destes polímeros de 0,6 a 0,9 °C/mol% devido ao aumento da polaridade das cadeias modificadas e, conseqüentemente das interações entre as mesmas.

2.6.2 Caracterização de polímeros epoxidados via RMN-¹H

Muitas técnicas têm sido aplicadas para a caracterização de borrachas epoxidadas quanto ao grau de modificação, tais como titulação, espectroscopia de infravermelho (FTIR) e de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e de ¹³C^{50,96,97}. No presente estudo as amostras foram caracterizadas apenas por RMN-¹H.

Segundo estudos encontrados na literatura referentes à aplicação desta técnica para a caracterização de polidienos epoxidados, na medida em que o grau de epoxidação aumenta se observa o aparecimento de um pico em torno de 2,70 ppm, referente ao hidrogênio metínico do epóxido, e a diminuição do pico característico de ressonância do hidrogênio metínico olefínico, a 5,14 ppm. Através das áreas de integração destes picos se pode calcular o teor de grupamentos epóxido para a borracha modificada, em mol%. Caso o polímero em questão apresente também unidades estruturais vinílicas (1,2) e cis-trans-1,4 suas áreas também devem ser consideradas⁹⁸⁻¹⁰⁰.

Evidentemente, a precisão destas determinações dependerá do grau de epoxidação da amostra, podendo ocorrer um erro significativo para teores de epóxido muito baixos ou muito

elevados, neste último caso em função dos problemas de solubilização da amostra. Para teores de epóxido na faixa de 20-70 mol% o erro nesta quantificação varia em torno de 5%¹⁰⁰.

2.6.3 Vulcanização de compostos contendo borracha epoxidada

Alguns autores^{23,24,34} propõem que, durante a moldagem do composto a 180°C, ocorra a reação dos grupos epóxido do polidieno modificado com os grupos silanóis presentes na superfície da sílica, formando uma rede polímero-carga e, conseqüentemente, contribuindo para um significativo aumento no efeito reforçante.

Gelling e Morrison³⁷, estudando a vulcanização e envelhecimento oxidativo de compostos de borracha natural epoxidada (ENR), verificaram que estes vulcanizados apresentaram densidade de reticulação e propriedades mecânicas (tensão a 100% de alongamento) inferiores aos compostos análogos empregando borracha natural não modificada. Segundo estes autores, este comportamento pode ser resultado de uma provável redução na eficiência da reação de vulcanização acelerada por CBS, devido à reação deste acelerador com os grupos epóxido da ENR. Esta hipótese foi suportada por estudos com moléculas modelo, onde foi detectada a presença da estrutura representada na figura 2.28 como resultado da reação do 2,3-epoxi-2-metilpentano com o acelerador CBS:

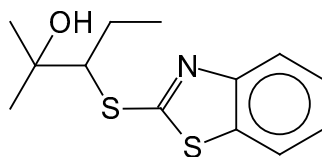


Figura 2.28: Produto da reação do 2,3-epoxi-2-metilpentano com o acelerador CBS³⁷.

3. EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

As análises apresentadas neste trabalho foram realizadas com equipamentos e recursos do próprio Instituto de Química, dos laboratórios de controle de qualidade e pesquisa e desenvolvimento da empresa Pirelli Pneus S/A e do Instituto Alemão de Tecnologia da Borracha (DIK).

3.1.1 Equipamentos

- Balança analítica Sartorius, modelo 1801-MP8 com precisão de 0,0001g
- GPC Waters, com detector IR
- RMN Varian VXR-200 MHz
- MDSC 2920, TA Instruments
- Reator Büchiglasuster bmd 300, com capacidade para 2 litros
- Reômetro de torque Haake Polylab, com módulo misturador interno de capacidade total de 69 cm³.
- Viscosímetro Monsanto, modelo M100, operando com rotor grande (L)
- Reômetro de disco oscilante (ODR) Monsanto, modelo R100S
- Prensa hidráulica de 5 platôs marca Copè, modelo PH 355
- Máquina de ensaios EMIC, modelo DL 5000/10000, com célula de carga de 500 N
- Analisador mecânico-dinâmico (DMA) TA Instruments, modelo Q800
- Reômetro mecânico-dinâmico RPA2000, Alpha Technologies
- AutoTGA 2950, TA Instruments
- Microscópio óptico Zeiss Universal / Phase Contrast

3.1.2 Reagentes e solventes utilizados nas reações de epoxidação

- Tolueno – Nuclear
- Tetrahidrofurano (THF) – Nuclear

- Peróxido de hidrogênio 30% – Reagen
- Ácido fórmico 98% – Nuclear
- Surfactante polietilenoglicol-sorbitan-monolaurato (Tween 20) – Synth
- Carbonato de sódio – Nuclear
- Papel indicador universal pH 0–14 – Merk
- Papel indicador de peróxido Peroxid 100 Quantofix – Macherey-Nagel
- Clorofórmio deuterado – Aldrich
- Tetrametilsiloxano (TMS) – Aldrich

3.1.3 Borrachas

No presente trabalho, foram utilizadas borrachas de polibutadieno alto-cis (Buna CB10) e copolímero aleatório de estireno-butadieno em solução (VSL 5025), ambas cedidas pela Bayer. As borrachas BR-cis epoxidadas, aqui denominadas EpBR, foram produzidas em nosso laboratório.

Tabela 3.1: Características dos polímeros utilizados.

Nome Comercial	Tipo	Mw ^(a) (g/mol)	Mw/Mn ^(a)	Estireno ^(b) (massa%)	Vinil ^(b) (massa%)	1,4-cis ^(b) (massa%)	1,4-trans ^(b) (massa%)
Buna CB 10	BR-cis	690100	2.43	—	3	≥ 96	≤ 1
Buna VSL 5025	SSBR	524600	3,04	25	50		25

(a) Determinado por GPC, segundo padrão de PS

(b) Informações do produtor

3.1.4 Demais ingredientes das formulações

- Sílica precipitada Zeosil 175 GR – Rhodia
- Negro-de-fumo do tipo fornalha N330 – Cabot
- X50-S, mistura 1:1 em massa de bis(trietoxisililpropil)tetrassulfeto e N330 – Degussa
- Óxido de zinco – CMM

- Ácido esteárico – Braswey
- N-fenil-N'-o-toluil-p-fenilenodiamina (DTPD) – Lanxess
- N-1,3-dimetil-butil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (6PPD) – Flexsys
- N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) – Flexsys
- Enxofre ventilado – Intercuf

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Epoxidação da BR-cis (Buna CB 10)

As reações de epoxidação foram conduzidas de forma análoga ao procedimento descrito por Jacobi e colaboradores³⁰⁻³⁴, tendo sido empregadas condições reacionais brandas em função do baixo grau de modificação requerido³².

A um reator Büchiglasuster bmd 300, com capacidade de 2 litros, é adicionada uma solução previamente preparada da borracha a 7% (m/m) em tolueno. A seguir são adicionados 2 ppm do surfactante Tween 20 e uma quantidade de ácido fórmico equivalente a 1 mol para cada 3 moles de unidades diênicas. A mistura é então colocada para agitar a 40°C.

Logo em seguida adiciona-se uma solução de peróxido de hidrogênio a 30% (m/v), em quantidade equivalente a 3 moles para cada mol de ácido fórmico adicionado, a um funil dosador de 250 ml. O funil é acoplado no reator e, uma vez atingida a temperatura reacional, inicia-se a adição gota a gota da solução de peróxido.

Decorrido o tempo de reação de 52 min, contado a partir do início da adição do peróxido, a mistura é transferida para um béquer. A solução de carbonato de sódio a 5% é então adicionada, sob agitação, até a completa neutralização do ácido, identificada com papel indicador universal. Em seguida a solução de borracha é lavada pela adição de sucessivas porções de água destilada, até que a concentração de peróxidos na fase orgânica, determinada com papel indicador Quantofix, seja desprezível.

A solução polimérica é então separada da fase aquosa em funil apropriado e coagulada em etanol comercial. Após secagem sob vácuo até peso constante, o polímero é armazenado sob refrigeração. Pelo procedimento descrito foram obtidos polímeros com grau de epoxidação na faixa de 7 a 9 mol%, caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H). Os lotes foram homogeneizados em moinho de dois rolos a 50 °C,

resultando em uma massa com teor de unidades epoxidadas de 7,7 mol% denominada EpBR8. A quantidade de EpBR8 assim obtida foi suficiente para a preparação de todas as misturas.

3.2.2 Caracterização das borrachas modificadas

As amostras epoxidadas, solubilizadas em CDCl_3 , foram caracterizadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- ^1H), utilizando-se um equipamento Varian modelo XL 200 MHz e TMS como referência.

Para a análise do comportamento térmico foi empregada a técnica de calorimetria diferencial exploratória (MDSC 2920, TA Instruments). As corridas de DSC foram realizadas a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, em cápsulas herméticas e sob atmosfera de N_2 . Para eliminar o efeito da história térmica, cada amostra pesando de 2 a 3 mg foi aquecida duas vezes: Após um primeiro aquecimento até 50 °C, as amostras foram submetidas a um rápido resfriamento a -150 °C e logo novamente aquecidas até 250 °C.

3.2.3 Preparação das misturas

As composições das misturas foram planejadas de forma a possibilitar a análise do efeito do teor de epóxido sobre a cinética de vulcanização de compostos sem carga e nas propriedades dos compostos carregados com sílica, comparativamente aos que empregam o sistema convencional sílica-silano. Para tanto foi utilizado como composto-base uma típica formulação empregada em bandas de rodagens de pneus para uso em automóveis^{1,11}. Na tabela 3.2 são apresentadas as seguintes séries de compostos:

- Série A: Sem carga, variando o teor de borracha epoxidada (EpBR8) de 0 a 30 phr;
- Série B: Com 40 phr de sílica, sem EpBR8 e variando o teor de TESPT de 1 a 5 phr;
- Série C: Com 40 phr de sílica, variando o teor de borracha epoxidada de 0 a 25 phr.

Em função do silano utilizado se apresentar como uma mistura a 50% com o negro-de-fumo N330, foi preciso adicionar esta carga aos compostos das séries B e C de forma a manter seu teor constante ao longo das mesmas.

Tabela 3.2: Composição das misturas de borracha, em phr.

INGREDIENTE	CLASSE	COMPOSIÇÃO (PHR)														
		A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5	C1	C2	C3	C4	C5
01	SSBR	70					70					70				
02	BR-cis	30	25	20	10	0	30					30	23	17	11	5
03	EpBR8	0	5	10	20	30	***					0	7	13	19	25
04	Zeozil 175 GR ^(a)	***					40					40				
05	N330 ^(b)	***					4	3	2	1	0	5				
06	X 50-S ^(c)	***					2	4	6	8	10	***				
07	ZnO	3					3					3				
08	Ác. esteárico	2					2					2				
09	DTPD ^(d)	0,5					0,5					0,5				
10	6PPD ^(e)	0,5					0,5					0,5				
11	CBS ^(f)	2,5					2,5					2,5				
12	Enxofre	1,4					1,4					1,4				

(a) Sílica precipitada

(b) Negro-de-fumo de fornalha

(c) TESPT / N330 (1:1)

(d) N-fenil-N'-o-toluil-p-fenilenodiamina

(e) N-1,3-dimetil-butil-N'-fenil-p-fenilenodiamina

(f) N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida

Para a preparação das amostras utilizou-se um misturador interno Haake PolyLab, com capacidade total de 69 cm³. As misturas da série A foram preparadas em fase única, conforme procedimento constante na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Procedimento de mistura para a série A.

Fase única: Câmara a 50 °C e fator de enchimento 65%

Tempo	Rotação	Evento
0' - 2'	5 rpm	adição das borrachas
2' - 4'	0 rpm	equilíbrio térmico das borrachas
4' - 10'	85 rpm	adição dos ativadores
10' - 14'	85 rpm	adição dos curativos

Os compostos das séries B e C, produzidos em duplicata, foram preparados em três fases de mistura, segundo o procedimento descrito na tabela 3.4. Entre cada fase cumpriram-se intervalos de descanso de 24 horas.

Foi adotado, quando possível, o critério de controle do ciclo de mistura pela energia consumida, o qual consiste na integração do torque produzido durante o processamento do composto^{9,17}. Este recurso é particularmente importante no presente caso, em que a câmara de

mistura precisa ser carregada manualmente, com a adição da borracha em pequenas porções, e onde não há um controle adequado da pressão do pilão. Estas peculiaridades podem elevar o nível dos ruídos de processamento, diminuindo a uniformidade das propriedades entre lotes de um dado composto e também a reprodutibilidade do experimento.

Tabela 3.4: Procedimento de mistura para as séries B e C.

1ª Fase: 60 rpm, câmara a 60 °C e fator de enchimento 70%	
0'	70 phr SSBR + 5 phr BR
1,5'	½ Sílica
3,5'	½ Sílica + N.F. + Ativadores + Protetivos + Silano (série B)
10'	Descarga
2ª Fase: 60 rpm, câmara a 120 °C e fator de enchimento 70%	
0'	Composto 1ª Fase + restante borrachas
5,5'	Descarga C1* e compostos da série B**
8,5'	Descarga C2*
12,5'	Descarga C3*
15'	Descarga C4*
16'	Descarga C5*
3ª Fase: 60 rpm, câmara a 60 °C e fator de enchimento 67%	
0'	½ Composto 2ª Fase + Curativos + ½ Composto 2ª Fase
5'	Descarga
*Compostos contendo EpBR8	
**Compostos contendo TESPT	

Este procedimento de mistura prevê que na primeira fase sejam incorporados toda a carga, ativadores e protetivos em 75 phr de borracha, sendo idêntico para ambas as séries contendo cargas. A adoção deste critério, um tanto atípico em função de que parte da borracha é adicionada na segunda fase, se fez necessária devido à grande dificuldade de incorporação da sílica quando a borracha epoxidada estava presente, o que ficou evidenciado durante as avaliações preliminares. A adição das cargas e demais ingredientes foi então dividida em duas partes, e o final de ciclo (descarga) do primeiro “batch” foi definido em função do tempo (10 min) e energia (6000 kJ) necessários para a estabilização do torque (figura 3.1), sendo este último, o critério para a descarga das demais misturas. Os lotes de mesma composição da primeira fase foram então homogeneizados durante 2 min em um moinho de rolos de 250 mm aquecidos a 50 °C.

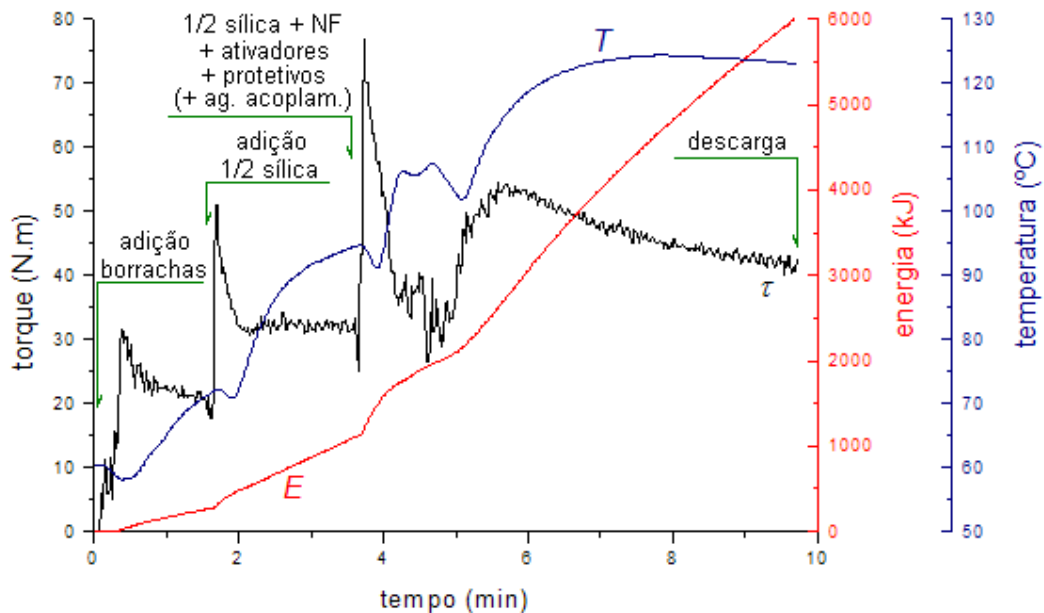


Figura 3.1: Curvas de torque, energia e temperatura em função do tempo para a 1ª fase de mistura das séries B e C.

As massas homogeneizadas da 1ª fase (*master batch*) foram então divididas para utilização nos respectivos compostos de 2ª fase, onde foi completada a adição de BR e/ou EpBR8 e realizado o tratamento térmico para a ativação da reação de acoplamento ou ligação com a sílica. Nesta fase não foi possível manter o mesmo critério de descarga para todos os compostos, em função das peculiaridades inerentes aos dois processos de modificação superficial da sílica. Assim, para os compostos contendo silano, o final de ciclo foi assinalado ao ser atingido o consumo energético de 2000 kJ ou temperatura de 155 °C, limite de segurança contra a gelificação. No caso dos compostos da série C, foi necessário prolongar o tempo de ciclo na medida em que o teor de borracha epoxidada foi aumentado, a fim de se poder atingir a condição de estabilidade do torque.

Na terceira fase de mistura o composto proveniente da fase anterior foi dividido em duas porções, sendo os curativos adicionados entre elas de forma que a última porção de composto auxiliasse na remoção dos resíduos de aceleradores e enxofre aderidos às paredes do funil de entrada. Novamente foi possível controlar o ciclo de mistura dos compostos de ambas as séries pelo consumo energético, tendo sido estabelecido o limite de 2100 kJ, o qual se deu em média aos 5 min do início da adição.

3.2.4 Ensaios reológicos

3.2.4.1 Viscosidade Mooney⁴³

Os ensaios de viscosidade Mooney foram realizados em um viscosímetro Monsanto modelo M100, operando com rotor do tipo grande (L) a 100°C. O tempo de pré-aquecimento utilizado foi de 1 minuto e de movimento do rotor de 4 minutos. Foram utilizados aproximadamente 28 g de amostra previamente laminada e os resultados dos ensaios foram dados em termos de unidades arbitrárias Mooney, UM.

3.2.4.2 Reometria⁴⁴

As amostras previamente homogeneizadas em moinho e pesando cerca de 11 g foram analisadas utilizando-se um reômetro do tipo ODR (reômetro de disco oscilante), marca Monsanto e modelo R100S. Os ensaios foram conduzidos a 160 °C, com amplitude de oscilação de $\pm 1^\circ$.

3.2.5 Vulcanização dos compostos

As amostras de cerca de 32 g, previamente homogeneizadas e laminadas em um moinho de rolos de 250 mm, foram vulcanizadas a um tempo equivalente ao t_{90} , previamente determinado por reometria, em uma prensa hidráulica de 5 platôs marca Copè, modelo PH 355, a 70 kgf/cm² e 160°C. O molde, em aço inox, tem dimensões de 2 x 120 x 105 mm.

3.2.6 Medidas de propriedades mecânicas⁴⁵

Foram realizadas medidas de tensão-deformação em uma máquina de ensaios da marca EMIC, modelo DL 5000/10000, equipada com célula de carga de 500 N. Os corpos de prova, vazados com forma e dimensões indicadas na figura 3.2, foram deformados uniaxialmente até a ruptura a velocidades de 10 mm/min para as amostras da série A e 500 mm/min para as das séries B e C.

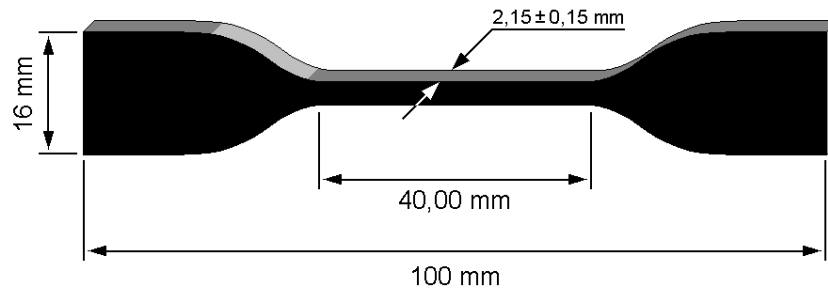


Figura 3.2: Forma e dimensões do corpo de prova utilizado para os ensaios de tensão-deformação.

Os dados obtidos para as amostras da série A foram posteriormente tratados segundo a teoria de Mooney-Rivlin^{40,46} para a determinação das densidades de reticulação, ν/V , expressas como o número de mols de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume. A técnica consistiu primeiramente na determinação do parâmetro $2C_1$, o coeficiente linear da reta obtida a partir do gráfico da tensão reduzida $[\sigma/(\lambda - \lambda^{-2})]$ versus $1/\lambda$ (figura 3.3):

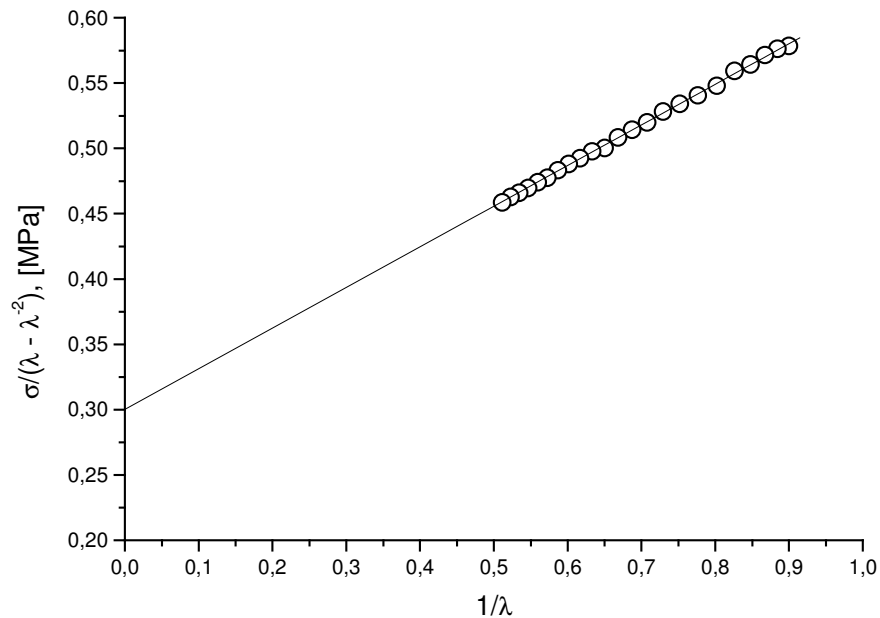


Figura 3.3: Gráfico de Mooney-Rivlin da tensão reduzida versus $1/\lambda$ para a amostra vulcanizada A1.

A densidade de reticulação foi então calculada a partir da equação abaixo:

$$2C_1 = (v/V).RT \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde,

v/V = Número de mols de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume (mol/cm^3)

R = Constante molar dos gases ($8,314 \text{ Nmm}^2/\text{mol.K}$)

T = Temperatura no momento do ensaio (K)

3.2.7 Medidas das propriedades mecânico-dinâmicas

3.2.7.1 Análises em RPA

As medidas da dependência do módulo elástico de cisalhamento no nível de deformação dinâmica (varredura de deformação) foram realizadas em um aparelho de teste reológico mecânico-dinâmico do tipo RPA, da marca Alpha Technologies. No próprio aparelho as amostras são inicialmente vulcanizadas a 160°C , durante um tempo equivalente a t_{90} , e a deformação zero. A temperatura é então reduzida a 60°C e o experimento se dá variando o nível de deformação aplicada de 0,28 a 100%, a uma frequência de 1,667 Hz (100 ciclos por minuto).

3.2.7.2 Análises em DMA

As propriedades mecânico-dinâmicas dos vulcanizados também foram estudadas por experimentos de varredura de temperatura em modo de deformação “*single cantilever*”, utilizando para tanto um analisador mecânico-dinâmico (DMA) da marca TA Instruments, modelo Q800. As amostras analisadas tinham em média 18,3 mm de comprimento, 12,6 mm de largura e 2,2 mm de espessura. O procedimento de ensaio consistiu da aplicação de uma deformação com amplitude de 2,5% e frequência de 2,0 Hz sob uma varredura de temperatura de -120 a 100°C , com taxa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.2.8 Determinação do teor de borracha ligada (*bound rubber*)

O procedimento adotado⁴⁷ para a determinação do teor de borracha ligada à carga consistiu primeiramente na extração com tolueno de amostras de 1,5 g dos compostos de segunda fase (sem adição de curativos e protetivos) da série C, utilizando-se um extrator do tipo Soxhlet. Após 60 h de extração contínua, o resíduo (gel polímero-carga) é seco em estufa a 100 °C por 6 h e encaminhado para análise de TGA/DTG.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento AutoTGA 2950, TA Instruments. As corridas foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de N₂ a partir da temperatura ambiente até 500 °C e sob atmosfera oxidante de 500 a 750 °C. Na figura 3.4 é apresentado um exemplo destas análises.

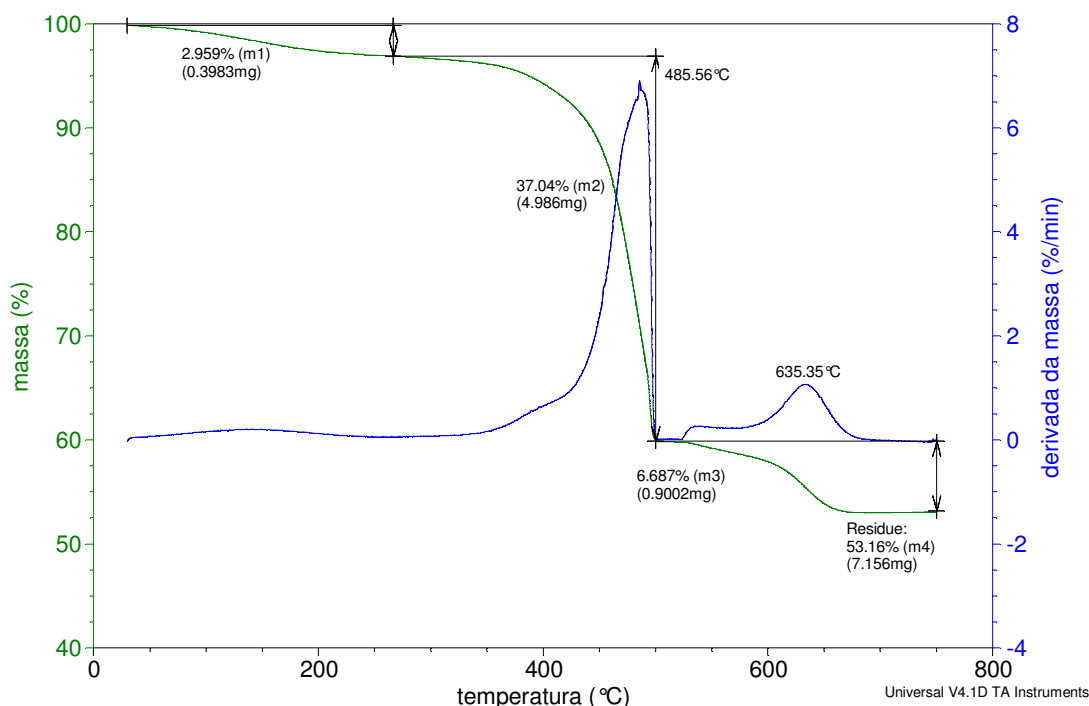


Figura 3.4: Termograma de TGA/DTG obtido para a amostra do resíduo da extração em tolueno (gel polímero-carga) para a segunda fase do composto C4 (sem adição de curativos e protetivos).

Considera-se que o resíduo da extração seja composto apenas de polímero e cargas inorgânicas, logo a primeira perda de massa observada para o composto C4, ocorrida na faixa de temperatura de 30 a 150 °C, seja provavelmente referente ao tolueno ainda presente na

amostra. A segunda perda de massa (m_2) é relativa ao polímero (250 - 500 °C), enquanto os demais eventos, ocorridos sob atmosfera oxidante no intervalo de 500 a 700 °C, correspondem à perda negro-de-fumo (m_3) e resíduo das cargas brancas ZnO e sílica (m_4).

Para calcular o teor de borracha ligada, Rb , partiu-se do princípio de que, antes da extração, o composto C4 apresentava em sua formulação:

- Total de borrachas = 100 phr (70 phr SSBR + 19 phr EpBR8 + 11 phr BR-cis)
- Total de cargas inorgânicas = 48 phr (40 phr sílica + 5 phr N330 + 3 phr ZnO)

Logo, a partir do termograma, a soma das massas m_3 e m_4 deveria corresponder à proporção total de cargas inorgânicas inicialmente presentes no composto, 48 phr. A quantidade de borracha presente no gel polímero-carga, expressa em phr, pode ser então obtida por proporção direta:

$$\begin{array}{l} m_3 + m_4 \text{ ————— } 48 \text{ phr} \\ m_2 \text{ ————— } X \end{array} \quad \rightarrow \quad X = 29,71 \text{ phr}$$

E o teor de borracha ligada (Rb), dado em função da proporção inicial de borracha no composto antes da extração, será:

$$Rb = (29,71 \text{ phr} / 100 \text{ phr}) \cdot 100\% = 29,71\%$$

3.2.9 Determinação do índice de dispersão por microscopia óptica

Uma fração do corpo de prova vulcanizado é cortado com uma lâmina de barbear, tendo-se o cuidado de observar que a superfície formada se apresente lisa e uniforme, sem ondulações. A amostra é então colocada em um microscópio óptico Zeiss Universal / Phase Contrast, onde se deve procurar por uma região com um número razoável de partículas. A região selecionada é então marcada e analisada através do programa *DIAS* (sistema de análise do índice de dispersão), depois de informado o volume total de cargas presentes no composto. Para cada corpo de prova são realizadas 5 amostragens e, para cada uma delas, 10 medições. O índice de dispersão é então calculado a partir dos resultados destas 50 medições.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme já fora mencionado anteriormente, a modificação superficial da sílica, através da reação de grafitação com uma borracha epoxidada a baixos níveis, pode constituir-se em uma alternativa para a redução nas diferenças em energias superficiais entre esta carga e borrachas como SBR, BR e NR. No presente trabalho foram avaliados os efeitos da adição de pequenas quantidades de polibutadieno epoxidado a 8 mol% sobre as características de processamento, cura e dispersão em compostos contendo sílica. Os vulcanizados também foram avaliados quanto às suas propriedades mecânicas e dinâmicas, no caso destas últimas, buscando ainda correlacionar os comportamentos observados aos possíveis efeitos sobre as características críticas de desempenho de pneumáticos. Os resultados destas avaliações foram comparados com aqueles obtidos a partir da tradicional técnica de modificação química superficial com o organosilano bifuncional TESPT.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BR-cis EPOXIDADO (EpBR)

A importância de uma caracterização criteriosa quanto ao grau de modificação e estabilidade térmica das borrachas epoxidadas reside no fato de que a introdução de grupos epóxido nas cadeias de um elastômero, mesmo a baixos teores, exerce efeito marcante sobre o comportamento viscoelástico do material e, conseqüentemente, também sobre as características de desempenho de pneumáticos^{5,30,33,34}. Além disso, até o momento não foram encontrados na literatura estudos referentes à estabilidade térmica do BR-cis epoxidado, o que acrescenta interesse a esta investigação.

4.1.1 Determinação do grau de epoxidação

As várias amostras de EpBR produzidas foram caracterizadas quanto ao grau de epoxidação por ressonância magnética nuclear (RMN-¹H). Na figura 4.1 são apresentados os espectros sobrepostos das borrachas Buna CB 10 antes e após epoxidação, onde se pode observar o aparecimento de um sinal a $\delta = 2,95$ ppm no espectro (b) relativo aos hidrogênios das unidades cis-epoxidadas.

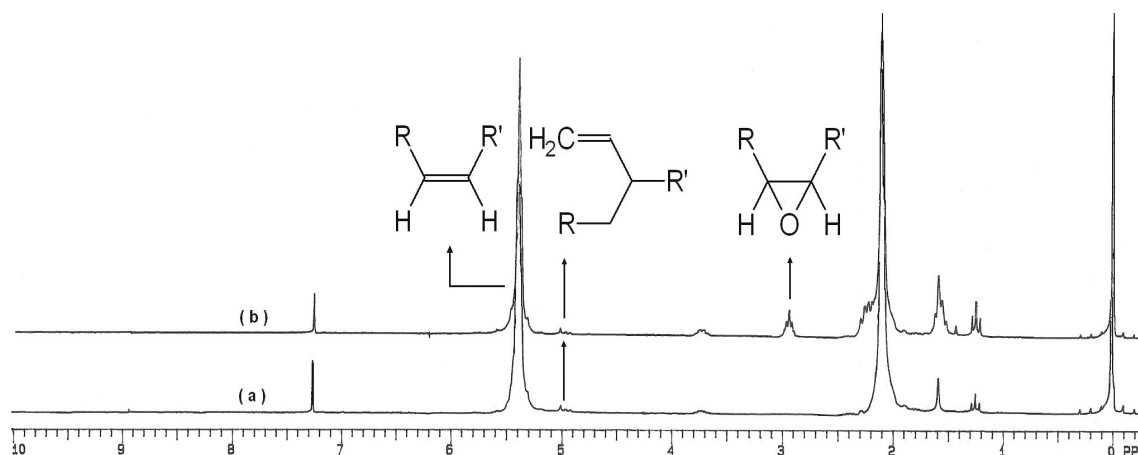


Figura 4.1: Espectro de RMN-¹H comparativo para amostras de Buna CB 10 não epoxidada (a) e epoxidada a 7,8 mol% (b).

A determinação do grau de epoxidação para os vários lotes produzidos foi realizada a partir dos valores das áreas normalizadas dos sinais dos hidrogênios ligados aos grupamentos epóxido, unidades 1,4-cis/trans e 1,2 vinílicas, segundo a equação 4.1:

$$\% \text{ Epóxido} = \left(\frac{A_{(\text{epox})}}{A_{(\text{epox})} + A_{(1,2)} + A_{(1,4)}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde,

$$A_{(1,2)} = A_{(2,95 \text{ ppm})} / 2 \quad \text{Equação 4.1a}$$

$$A_{(1,4)} = [A_{(5,4 \text{ ppm})} - (A_{(5,0 \text{ ppm})} / 2)] / 2 \quad \text{Equação 4.1b}$$

$$A_{(\text{epox})} = A_{(2,95 \text{ ppm})} / 2 \quad \text{Equação 4.1c}$$

Os resultados destas caracterizações são apresentados na tabela 4.1. Apenas os lotes que apresentaram teores de epóxido na faixa de 6,9 a 8,5 mol% foram aproveitados para a produção de compostos, tendo sido previamente misturados conforme procedimento descrito na seção 3.2.1, os demais foram utilizados apenas para estudos do comportamento térmico.

A partir destes resultados fica evidenciado que a modificação química ocorre preferencialmente nas unidades 1,4-cis, uma vez que a área do sinal relativo às unidades vinílicas ($\delta = 5,0$ ppm) não sofre alteração significativa em função do aparecimento do sinal atribuído às unidades cis-epóxido ($\delta = 2,95$ ppm). Estas observações estão de acordo com os

resultados de trabalhos anteriores^{30,34} e concordam com os dados teóricos acerca da reatividade das unidades estruturais vinílicas, 1,4-trans e 1,4-cis⁴⁹.

Tabela 4.1: Resultados das caracterizações via RMN-¹H da borracha BR-cis (CB 10) purificada e dos lotes de polibutadieno epoxidado (EpBR) produzidos.

Lote	Observ.	H _(epox) ($\delta = 2,95$ ppm)	H _(1,2) ($\delta = 5,0$ ppm)	H _(1,4) ($\delta = 5,4$ ppm)	Vinil (mol%)	1,4 (mol%)	Epóxido (mol%)
BR-cis	b	0,0	1,4	45,9	3,0	97,0	0,0
L01	a	2,6	1,0	32,0	2,8	89,7	7,4
L02	b	1,9	1,2	35,5	3,2	91,8	5,0
L03	a	3,0	1,0	31,9	2,8	88,7	8,5
L04	b	3,4	1,4	34,3	3,6	87,5	8,9
L05	a, b	2,8	1,3	37,0	3,2	89,9	6,9
L06	a	3,1	1,2	36,0	3,0	89,2	7,8

a) Lotes misturados em proporção adequada para obtenção da EpBR8

b) Lotes destinados aos estudos de comportamento térmico

O mais baixo grau de epoxidação obtido para a amostra L02 deu-se em função do emprego proposital de uma temperatura reacional de 25 °C, mais branda do que a das demais amostras (seção 3.2.1). As ausências de sinais relativos a hidroxilas nestes espectros são evidências de que não ocorreram reações laterais de abertura dos anéis epóxido⁵⁰.

4.1.2 Propriedades térmicas do polibutadieno epoxidado (EpBR)

Conforme tem sido demonstrado em trabalhos anteriores^{31,32,34,38}, a epoxidação de polidienos leva a um aumento na temperatura de transição vítrea destes materiais devido ao aumento nas interações intermoleculares. Em um destes trabalhos, Rocha³⁴ mostrou também que houve uma diminuição na estabilidade térmica de misturas físicas vulcanizadas de EpSBR/SBR com o aumento no teor de borracha epoxidada.

Para que se pudesse conhecer os efeitos da introdução de baixos graus de modificação sobre as propriedades térmicas de amostras de EpBR, estas foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA/DTG). Nas figuras 4.2 e 4.3 e tabela 4.2 são apresentados os resultados destas análises, tendo sido incluídos também aqueles referentes à amostra não modificada (BR-cis).

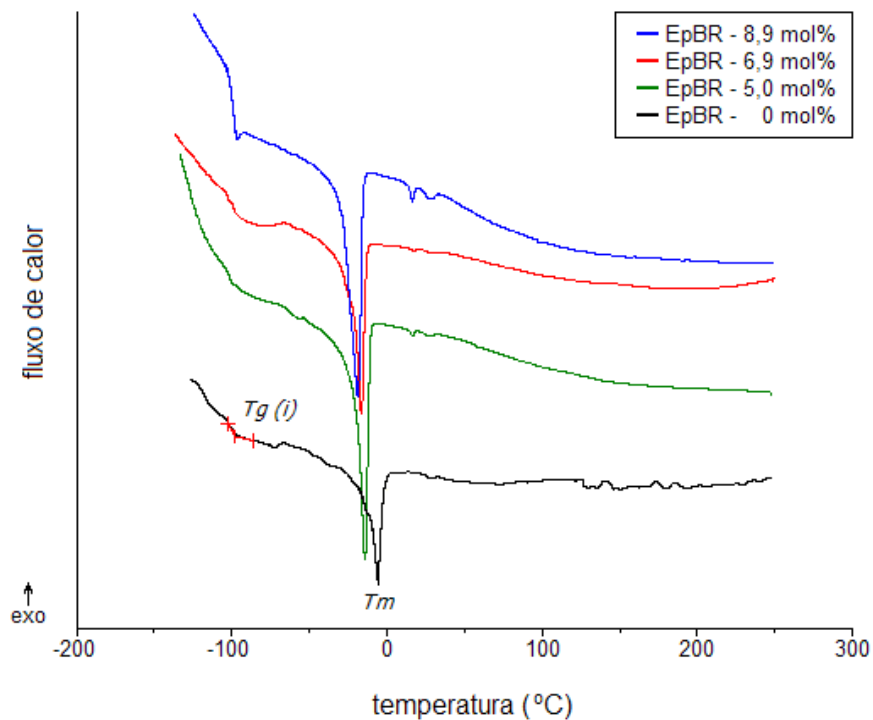


Figura 4.2: Termogramas de DSC de amostras de EpBR a variados graus de epoxidação, em mol%, indicando os pontos de determinação da Tg e Tm para a amostra de referência.

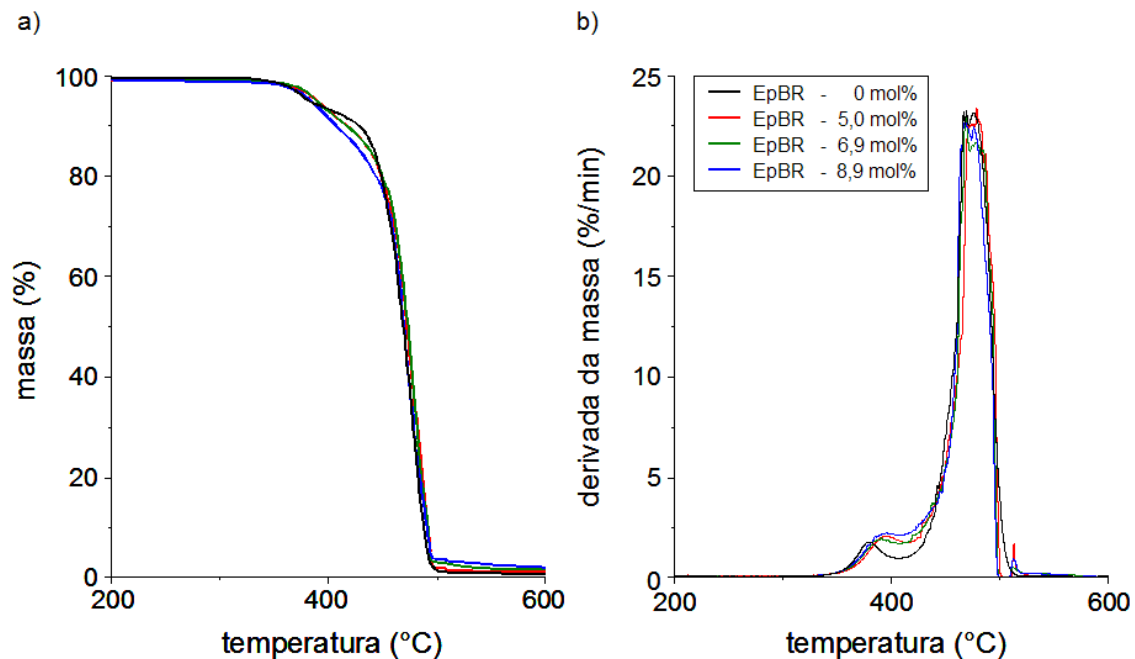


Figura 4.3: Termogramas de TGA (a) e DTG (b) de amostras de EpBR a variados graus de epoxidação.

Tabela 4.2: Propriedades térmicas de amostras de polibutadieno epoxidado a diferentes graus obtidas a partir dos termogramas das figuras 4.2 e 4.3.

Teor EpBR (mol%)	DSC		TGA				
	1º evento	2º evento	1ª perda		2ª perda		resíduo (% massa)
	T_g (°C)	T_m (°C)	T_{max} (°C)	% massa	T_{max} (°C)	% massa	
0	-102,5	-5,8	378,4	4,713	473,4	94,67	0,6147
5,0	-100,0	-13,4	394,4	6,914	476,2	92,35	0,7407
6,9	-99,1	-16,4	393,0	7,098	475,2	91,29	1,611
8,9	-97,6	-18,2	394,3	8,282	474,2	89,65	2,070

Foi verificado um aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) de 0,5 °C/mol% de grupos epóxido, resultado um pouco abaixo daquele obtido em trabalho anterior³² onde, partindo-se de graus de epoxidação acima de 15 mol%, o aumento observado foi de 0,9 °C/mol%. Segundo a literatura³², o comportamento observado se deve ao aumento no potencial de interação intermolecular proporcionado pela inserção dos grupos polares epóxido na cadeia principal e à redução na liberdade rotacional das unidades modificadas.

A introdução de grupos epóxido ao longo das cadeias do BR-cis teve, entretanto, efeitos bem mais pronunciados sobre a temperatura de fusão cristalina (T_m) do polímero, ocasionando um abaixamento de 1,4 °C/mol% de unidades modificadas. Este efeito encontraria provável explicação na possibilidade das unidades epoxidadas causarem uma perturbação no padrão de ordenamento cristalino dos segmentos de BR-cis, sendo relegadas à porção amorfa da amostra e com isto provocando a redução no tamanho médio dos cristais e conseqüentemente da T_m . Assim, mesmo que fosse esperado um incremento no valor de ΔH_f para maiores teores de epóxido devido ao aumento no potencial de interações intermoleculares proporcionado por estes grupos polares, o aumento dos domínios amorfos e as imperfeições geradas no retículo cristalino parecem contribuir para um aumento ainda mais significativo de ΔS_f .

Os resultados das análises de TGA/DTG indicam que o aumento no teor de borracha epoxidada acarreta um aumento na perda de massa no primeiro evento térmico ($T_{max} \sim 378$ a 395 °C) a uma taxa de 0,38% / mol% EpBR. No segundo evento ($T_{max} \sim 475$ °C) o efeito é contrário, e a perda de massa diminui à taxa de 0,55%/mol% EpBR. Quando o comportamento da fração residual é analisado, se percebe que a mesma também aumenta, porém em 0,16% para cada mol% de grupos epóxido adicionados. A temperatura registrada para a segunda perda de massa não varia significativamente com o aumento no grau de epoxidação, porém no caso da primeira perda se percebe que a adição dos primeiros 5 mol%

de unidades epoxidadas provoca um aumento de 16 °C na temperatura em que ocorre este evento, não sendo constatada variação significativa a partir deste nível de modificação.

Segundo a literatura⁵²⁻⁵⁵, a degradação térmica do polibutadieno sob atmosfera inerte ocorre através de uma complexa série de reações, as quais já começam a temperaturas mais baixas do que aquelas onde ocorre a cisão de cadeias e formação de moléculas voláteis. Estas reações ocorrem abaixo de 250 °C e compreendem processos de isomerização cis-trans e perda de insaturações por reações de ciclização e reticulação, sendo que as unidades 1,4-trans apresentam maior tendência à perda de insaturações, seguida pelas unidades vinílicas (1,2) e 1,4-cis. Acima de 250 °C inicia-se a degradação do polibutadieno em dois estágios: A primeira perda de massa, ocorrendo com T_{max} de 370 °C para o 1,4-cis e 380 °C para o 1,4-trans, está associada a uma limitada depolimerização que se dá simultaneamente a reações de ciclização e reticulação, enquanto o segundo evento ($T_{max} \sim 475$ °C) envolve a fragmentação extensiva destas estruturas e o desprendimento de moléculas de baixa massa molecular como butadieno e o dímero cíclico 4-vinilciclohexeno, principalmente.

Luda e colaboradores⁵⁵ verificaram também que na medida em que os processos de ciclização e reticulação são facilitados tornam as estruturas menos suscetíveis à degradação térmica, provocando aumentos tanto na T_{max} quanto na perda de massa ocorrida no primeiro estágio. Assim, na tabela 4.2 o comportamento térmico observado com o aumento do teor de epóxido nas amostras de EpBR poderia ser explicado em termos de uma maior facilitação dos processos de ciclização e reticulação promovida pela presença destes grupos, porém seriam necessárias investigações posteriores para a comprovação desta hipótese. O reticulado neste caso poderia ter uma estrutura similar à representada na figura 4.4, proposta por Gelling e colaboradores³⁷ para a reticulação da borracha natural epoxidada (ENR).

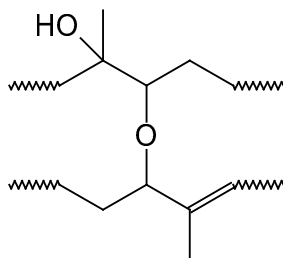


Figura 4.4: Provável estrutura do reticulado de borracha natural epoxidada (ENR), formado a partir da reação de um grupo epóxido com um álcool, produto da hidrólise ácida de outro grupo epóxido³⁷.

Nas figuras 4.5 e 4.6 são apresentados os gráficos de correlação entre algumas das propriedades térmicas discutidas acima e o teor de unidades epoxidadas presentes na amostra. Em todos os casos se observam elevados níveis de correlação, sugerindo que as técnicas de DSC e TGA/DTG podem constituir-se em ferramentas alternativas para determinação indireta do teor de grupos epóxido.

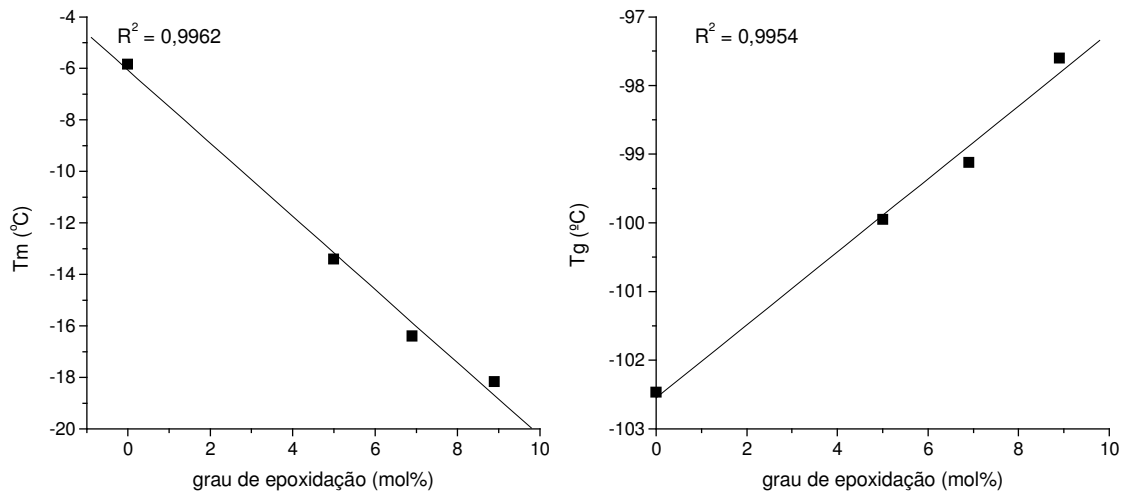


Figura 4.5: Gráficos das temperaturas de fusão cristalina (T_m) e transição vítrea (T_g) em função do grau de epoxidação para as amostras de EpBR.

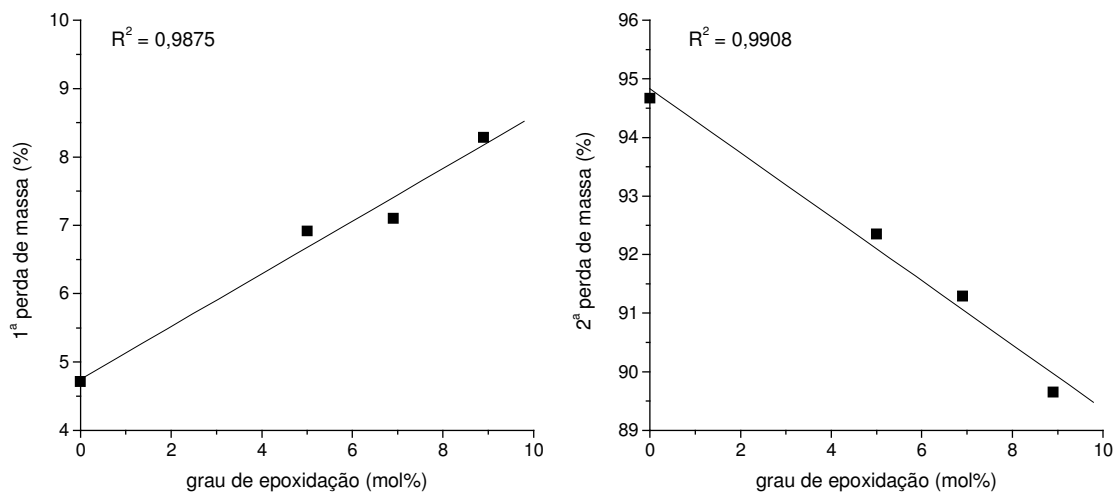


Figura 4.6: Gráficos dos percentuais de perda de massa, ocorridos durante o primeiro e segundo estágios de degradação térmica das amostras de EpBR, em função do grau de epoxidação.

4.2 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS COMPOSTOS CONTENDO SÍLICA

A fabricação de artefatos de borracha geralmente envolve a mistura e processamento por calandragem e extrusão de compostos em massa, não vulcanizados. A facilidade ou dificuldade de fabricação, ou seja, a “processabilidade”, depende de como estes materiais respondem às tensões e deformações aplicadas durante este processamento: suas propriedades reológicas⁴⁶. Uma vez que o custo de transformação destes produtos sofre grande influência de suas características de processabilidade, a análise do comportamento reológico não poderia fugir ao escopo deste trabalho.

4.2.1 Reologia de mistura

Para as duas séries de compostos carregados com sílica, “B” e “C” (tabelas 3.2 e 3.4), diferenciadas apenas com relação ao agente de modificação superficial utilizado (TESPT ou EpBR8, respectivamente), as misturas foram realizadas em três etapas. Na primeira fase foi produzido um pré-disperso em BR/SSBR contendo cargas, ativadores, protetivos e agente de acoplamento, este último apenas para a série “B”. A segunda fase consistiu da mistura do pré-disperso anterior com os restantes 25 phr de BR (“B”) ou BR/EpBR8 (“C”), seguida do tratamento térmico para a reação de modificação superficial da sílica. Finalmente, após descanso de 24 horas, o composto oriundo da segunda fase voltou à câmara de mistura para receber os curativos. Dentre todas as etapas de preparação das misturas, a segunda fase da série “C” mereceu especial atenção, haja vista o interesse específico no resultado do tratamento térmico do sistema EpBR/sílica.

Na figura 4.7 são apresentadas as curvas de torque e temperatura para os compostos de segunda fase de mistura da série “C”. Na medida em que parte da BR-cis foi sendo substituída por EpBR8, foram observados comportamentos bastante distintos das curvas de torque e temperatura durante a obtenção das misturas. Enquanto o composto contendo apenas a borracha não modificada apresentou uma queda contínua do torque em função do tempo de processamento, para a borracha epoxidada, após uma queda inicial, verificou-se uma nova elevação do torque associada a um incremento de temperatura. Já para a série contendo o silano TESPT o comportamento foi análogo ao da mistura de referência, EpBR8 – 0 phr, conforme fica evidenciado na figura 4.8.

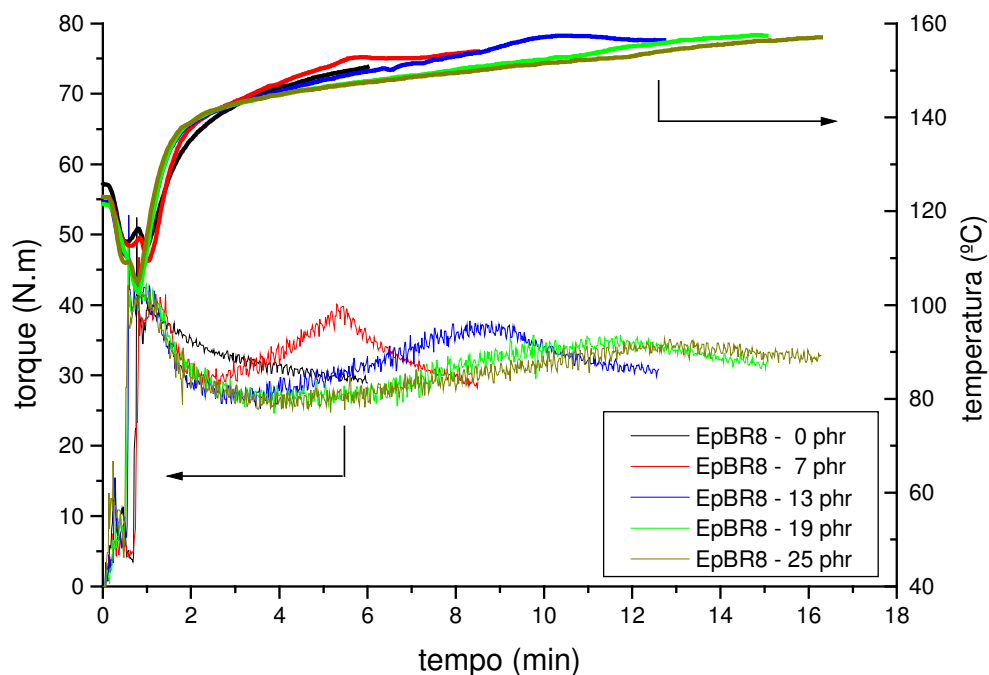


Figura 4.7: Evolução do torque e temperatura em função do tempo para as misturas do pré-disperso de primeira fase da série C, contendo sílica e demais ingredientes, com as borrachas BR-cis/EpBR8 em variadas proporções, de forma a complementar 25 phr (tabelas 3.2 e 3.4).

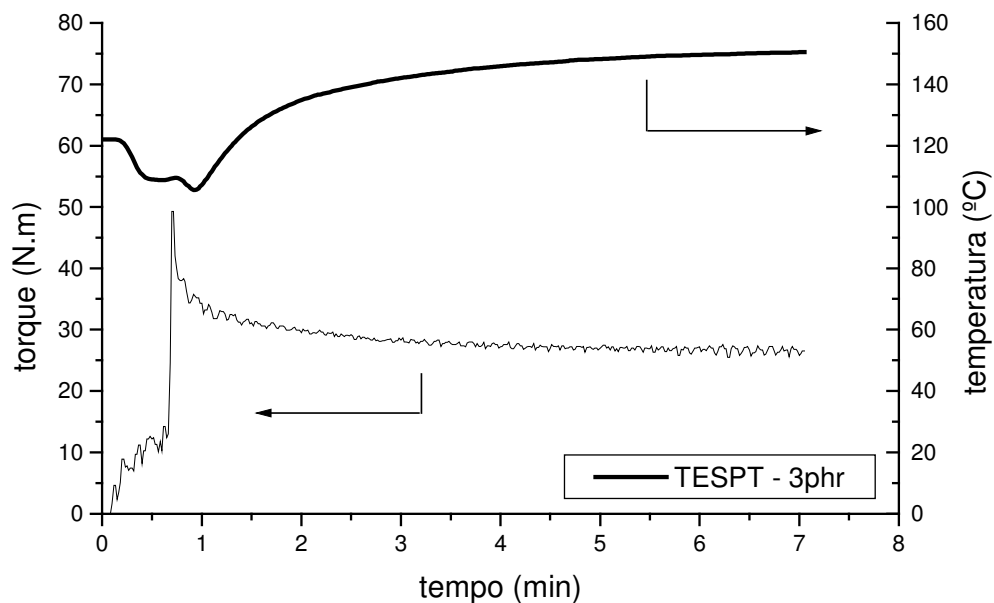


Figura 4.8: Evolução do torque e temperatura em função do tempo para a mistura do pré-disperso de primeira fase B3, contendo sílica, TESPT e demais ingredientes, com 25 phr da borracha BR-cis (tabelas 3.2 e 3.4).

Na figura 4.9 também se verifica que nem mesmo o aumento do tempo de mistura para o composto de referência foi capaz de produzir o efeito de elevação do torque observado para as amostras contendo borracha epoxidada. De forma análoga, a ausência de sílica para um composto contendo 19 phr de EpBR8, mesmo empregando mais elevada temperatura de mistura, também suprime a elevação de torque observada para o composto análogo contendo a referida carga.

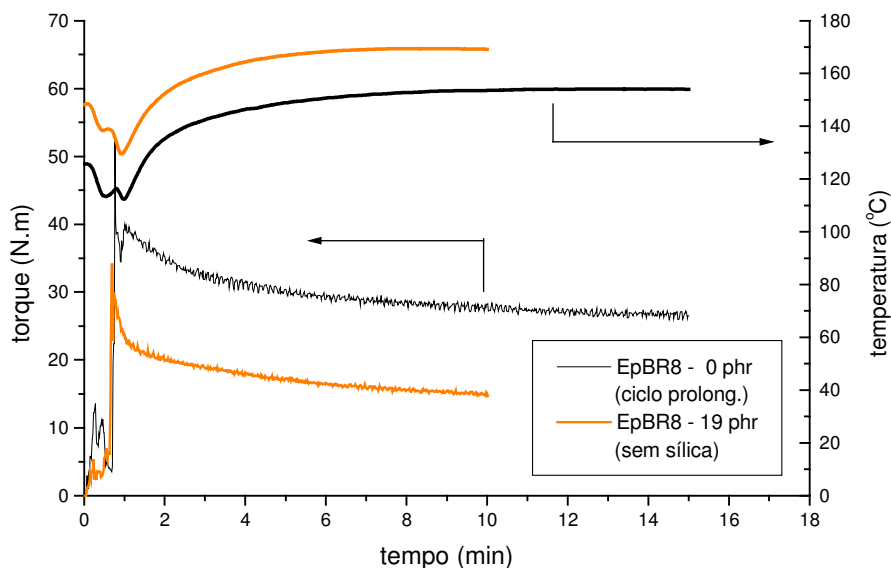


Figura 4.9: Curvas de torque para o composto de referência (EpBR8 – 0 phr) com tempo de mistura prolongado e para um composto contendo 19 phr de EpBR8, sem adição de sílica.

Estas observações sugerem que o comportamento singular apresentado pelos compostos contendo sílica e polibutadieno epoxidado, principalmente no que se refere à elevação do torque, não se devem simplesmente à gelificação termoxidativa dos polímeros⁶ ou à reticulação da borracha epoxidada promovida pelos agentes protetivos diamínicos 6PPD e DTPD^{6,41}, decorrentes do processamento a altas temperaturas.

Portanto, o reduzido torque das misturas contendo EpBR8 em relação ao composto de referência nos primeiros minutos de processamento seria resultado da redução da viscosidade do composto decorrente da redução do volume efetivo da carga, e portanto do efeito hidrodinâmico, promovida pela quebra de parte das estruturas secundárias dos agregados de carga e liberação da porção de borracha nelas aprisionada. Este efeito seria promovido pela melhoria da interação polímero carga, provavelmente devido a interações por ligações de hidrogênio entre os anéis epóxido e grupos silanóis, diminuindo o potencial atrativo entre os agregados de carga. A elevação de torque que se segue para os compostos contendo EpBR8

seria explicada pelo estabelecimento de ligações químicas entre a borracha epoxidada e a sílica, o que produziria uma leve reticulação da borracha epoxidada e portanto a elevação da viscosidade do composto. A figura 4.10 apresenta um esquema de como pode ocorrer esta associação entre a sílica e os anéis epóxido presentes na EpBR, levando à modificação química superficial da carga.

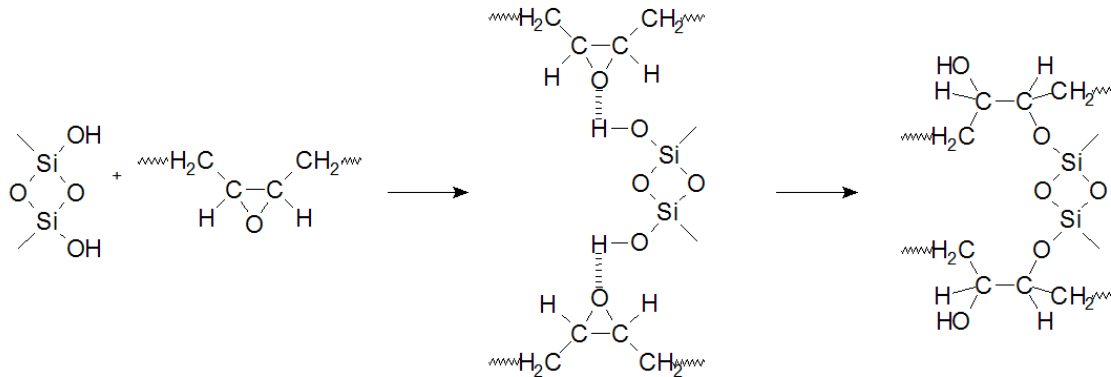


Figura 4.10: Esquema proposto para a reação entre o polibutadieno epoxidado (EpBR) e sílica ocorrendo durante o processo de mistura, similar ao proposto na literatura²³ com a borracha natural epoxidada (ENR), neste caso ocorrendo durante a vulcanização do composto.

É possível que simultaneamente à reação de ligação borracha-carga ocorra a cisão das cadeias deste reticulado pelo trabalho mecânico aplicado. Sendo assim, a partir do instante em que taxa do processo de cisão se iguale e posteriormente supere à de ligação EpBR-sílica, a curva de torque passaria por um máximo e em seguida voltaria a cair devido à redução da viscosidade do composto. O deslocamento do máximo da curva de torque para tempos maiores na medida em que se aumenta o teor de borracha epoxidada poderia encontrar explicação na redução da taxa de cisalhamento devido à queda da viscosidade do composto⁴² pelas razões mencionadas anteriormente, o que reduziria a taxa de geração de calor durante o processo de mistura e conseqüentemente a velocidade da reação entre os grupos epóxido e silanóis.

O tempo de mistura dos compostos com mais elevado teor de EpBR8 pode ser abreviado através de ajustes nas condições de processo, conforme é demonstrado na figura 4.11. Verifica-se que tanto o aumento na velocidade dos rotores quanto na temperatura inicial da câmara de mistura produzem efeitos significativos sobre o comportamento reológico dos

compostos, tornando possível completar o ciclo de mistura da segunda fase em tempos comparáveis ou inferiores ao necessário para as amostras contendo silano.

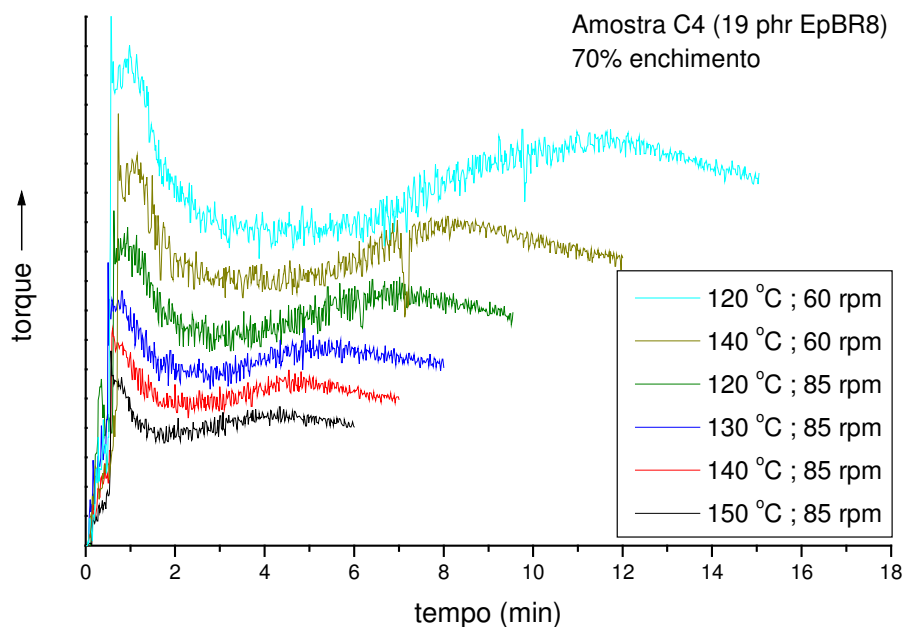


Figura 4.11: Efeito das condições de processamento (temperatura inicial da câmara e velocidade dos rotores) sobre o comportamento das curvas de torque para o composto C4 (19 phr EpBR8). As curvas foram deslocadas verticalmente para efeito de clareza.

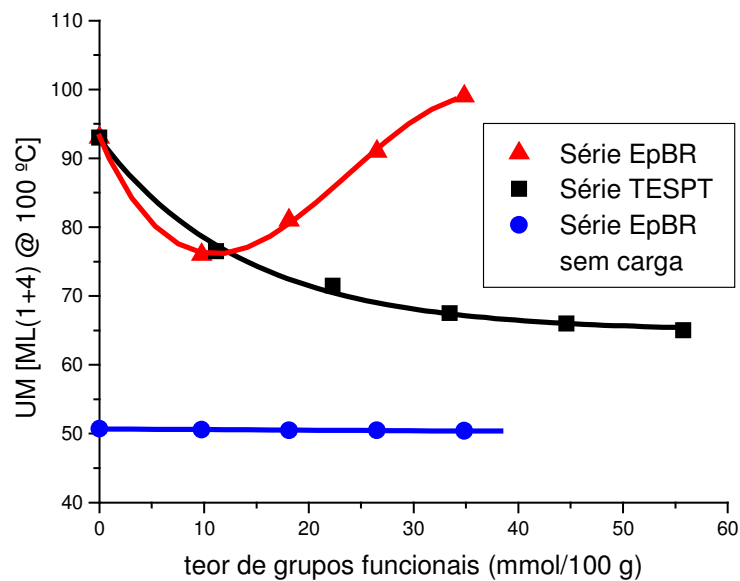
É claro que as evidências reológicas apresentadas até aqui não são suficientes para comprovar a natureza das interações entre o polibutadieno epoxidado e a sílica, razão pela qual ainda serão apresentados ao longo do presente trabalho os resultados de técnicas investigativas complementares. Entretanto, a confirmação de que ligações químicas estariam ocorrendo durante a fase de mistura, diferentemente do que tem sido observado em trabalhos anteriores^{23,24,34}, constitui-se em grande vantagem tecnológica em relação ao processo de silanização, haja vista a possibilidade de monitoramento e controle reacional.

4.2.2 Viscosidade Mooney

A viscosidade Mooney é definida como o torque de cisalhamento resultante da resistência à rotação de um disco cilíndrico metálico (ou rotor) embebido em borracha dentro de uma cavidade cilíndrica. Logo, a propriedade medida por este método não é uma viscosi-

dade verdadeira, mas um índice reométrico, expresso por uma unidade arbitrária. A medida de viscosidade Mooney relaciona-se, de forma rudimentar, à massa molecular média de uma borracha (matéria-prima) e ao estado ou qualidade de mistura de um pré-disperso ou composto final não vulcanizado^{43,102,103}.

Foram percebidos comportamentos bastante distintos quanto à viscosidade das amostras dos compostos carregados com sílica, em função de utilizar-se silano ou EpBR na formulação. Conforme pode ser observado na figura 4.12, para as amostras silanizadas com TESPT ocorreu uma acentuada redução na viscosidade para pequenas adições de silano, com tendência à estabilização em 65 UM para adições acima de 5 phr.



	TESPT					EpBR8			
phr	1	2	3	4	5	7	13	19	25
mmol/100g	11,15	22,30	33,44	44,59	55,74	9,76	18,12	26,49	34,86

Figura 4.12: Comportamento da viscosidade em função do teor de silano e borracha epoxidada para as séries de compostos carregados com sílica e não carregados.

Segundo a literatura^{1,11}, este comportamento é devido à redução das interações sílica-sílica e, conseqüentemente, da tendência à floculação da carga no composto. Assim, quanto menos aglomerada estiver a carga menor será a quantidade de borracha oclusa nos agregados, resultando em um menor efeito hidrodinâmico. Conforme mencionado no item 2.5.3.3, isto se daria principalmente através da redução da componente específica da energia superficial, tanto pela redução no número de grupos silanóis, altamente polares, quanto por tornar os

grupos remanescentes menos acessíveis às cadeias poliméricas por meio da formação de uma camada de TESPT²⁵.

Já no caso dos compostos contendo borracha epoxidada, o que se evidenciou foi uma queda acentuada da viscosidade para baixos teores adicionados, voltando esta a se elevar em função dos incrementos continuados no teor de EpBR8. Uma possível explicação para este comportamento consideraria também os já mencionados efeitos da redução do volume efetivo da carga, favorecendo a redução da viscosidade, e a leve reticulação da borracha produzida pela ligação EpBR-sílica, atuando no sentido contrário. Por este raciocínio a inibição da formação das redes de carga seria o fator preponderante para baixos teores de borracha epoxidada, invertendo-se a tendência para teores acima de ~7 phr de EpBR8, quando o efeito de progressivo aumento da massa molecular seria de maior relevância. O fato de não se observar a mesma tendência quando a sílica não está presente na formulação contribui para a sustentação do mecanismo proposto.

4.2.3 Reometria

Diferentemente do viscosímetro Mooney, cujo rotor gira no mesmo sentido, no reômetro ODR (reômetro de disco oscilante) seu rotor bicônico oscila senoidalmente, o que lhe possibilita medir a curva de cura completa. Assim, o método ODR, descrito na norma ASTM D2084, tem sido utilizado desde os anos 60 para medir tempo de queima (*scorch time*), velocidade e estado de cura.

Para efeito de clareza de apresentação, todos os dados de reometria deste trabalho foram tratados segundo a equação 4.2, de forma a se obter curvas de torque normalizado (S_n). A normalização neste caso consistiu simplesmente do deslocamento vertical das curvas de forma que, para uma mesma série, houvesse sobreposição das curvas na região do torque mínimo (ML), utilizando a curva de menor torque mínimo (ML_{min}) como referência.

$$S_n = S - (ML - ML_{min}) \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde S é o torque medido para a amostra no instante t , ML é o torque mínimo para a respectiva amostra e ML_{min} o torque mínimo dentre todas as amostras da série.

A cinética e eficiência da reação de vulcanização de compostos elastoméricos não são apenas influenciadas pelos curativos e ativadores, mas também por muitos outros ingredientes da formulação. É de amplo conhecimento¹¹, por exemplo, que a sílica tende a adsorver uma quantidade bastante significativa de curativos em seus domínios, causando um retardo no atingimento do ótimo de cura (t_{90}) e a redução na densidade de reticulação dos compostos. Segundo a literatura⁶, estes efeitos podem ser minimizados através da modificação superficial da carga, de forma a reduzir a disponibilidade dos grupos silanóis presentes em sua superfície. Por outro lado, os agentes de modificação superficial utilizados neste trabalho, TESPT e EpBR8, também afetam a reação de vulcanização de formas diferenciadas. O comportamento observado para os compostos carregados com sílica contendo estes agentes pode, conseqüentemente, ser o resultado da combinação dos efeitos específicos do emprego destes com os da redução na adsorção dos curativos.

Na figura 4.13 e tabela 4.3 são apresentados os resultados das análises de reometria para os compostos carregados com sílica contendo TESPT como agente de modificação superficial. Ao ser incrementado o teor do silano foram verificados aumentos no tempo de pré-vulcanização (t_{SI}), na variação total de torque (ΔS) e na velocidade máxima de cura (V_{mc}), esta última calculada pela inclinação da linha tangente ao ponto de inflexão na curva reométrica (vide figura 2.8, na seção 2.3.2), enquanto que o tempo ótimo de cura sofreu uma diminuição considerável.

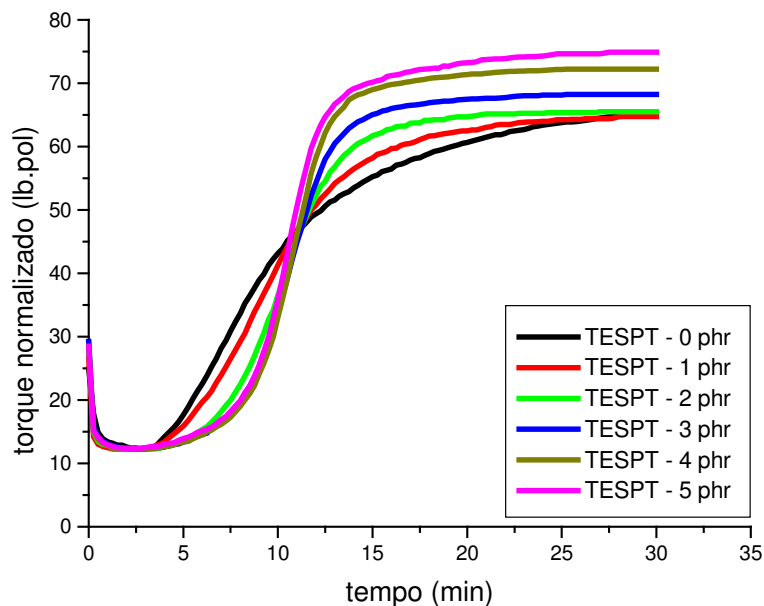


Figura 4.13: Curvas normalizadas de reometria ODR a 160 °C dos compostos carregados com sílica da série B, contendo variados teores de TESPT.

Tabela 4.3: Características reométricas das amostras da série B, carregadas com sílica e contendo variados teores de TESPT, obtidas a partir das curvas da figura 4.13.

Amostra	Teor TESPT (phr)	ΔS (lb.pol)	t_{S1} (min)	t_{90} (min)	V'_{mc} (lb.pol/min)
referência	0	53,0	4,0	19,1	5,7
B1	1	52,5	4,4	15,9	5,9
B2	2	53,2	5,5	14,1	8,4
B3	3	56,0	5,8	13,7	10,8
B4	4	60,0	5,8	13,5	12,5
B5	5	62,6	5,3	13,8	14,6

Conforme já fora mencionado na seção 2.5.3.3, o efeito catalítico proporcionado pelo intermediário resultante da reação entre o TESPT e o acelerador CBS pode ser o responsável pelo significativo aumento na velocidade máxima de cura e considerável redução no tempo de queima. O enxofre presente na molécula de TESPT também contribui para o aumento na densidade de reticulação da borracha, incrementando a variação total de módulo³⁶.

Logo, no que diz respeito ao tempo de queima, os efeitos da modificação superficial da carga e da contribuição específica do TESPT seriam antagônicos. Na prática se observa o aumento inicial e posterior estabilização desta característica, indicando que o primeiro efeito foi preponderante até o limite de concentração de TESPT avaliado. Já no que se refere à velocidade de vulcanização e variação total de torque, os dois efeitos seriam aditivos, explicando o contínuo aumento destas características com o teor de silano.

Os efeitos da adição de EpBR8 sobre a vulcanização de compostos sem carga são, em alguns aspectos, bastante diferentes daqueles observados quando o TESPT foi utilizado. A partir dos resultados das análises reométricas realizadas para os compostos da série A, apresentados na figura 4.14 e tabela 4.4, se constata que o aumento no teor de borracha epoxidada na mistura provoca a redução na variação total de torque, nos tempos de pré-vulcanização e ótimo de vulcanização, bem como na velocidade máxima de cura.

Tabela 4.4: Características reométricas das amostras da série A, sem carga, contendo variados teores de EpBR8. Dados obtidos a partir das curvas da figura 4.14.

Amostra	Teor EpBR8 (phr)	ΔS (lb.pol)	t_{S1} (min)	t_{90} (min)	V'_{mc} (lb.pol/min)
A1	0	36,4	13,5	18,4	13,1
A2	5	37,2	12,6	17,9	13,4
A3	10	35,7	12,2	17,5	12,8
A4	20	32,8	10,5	15,1	12,4
A5	30	33,1	9,6	14,1	12,3

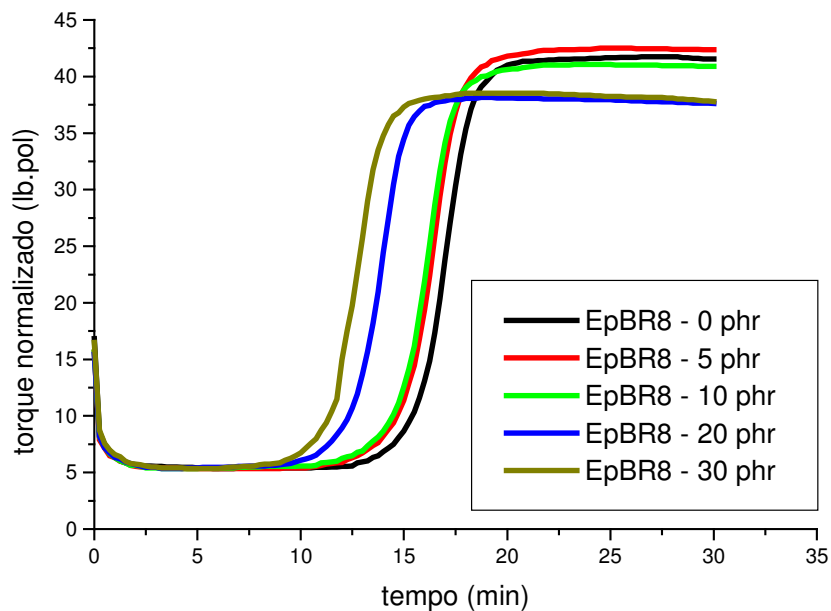


Figura 4.14: Curvas nomalizadas de reometria ODR a 160 °C dos compostos da série A, sem carga, contendo variados teores de EpBR8.

Conforme mencionado na seção 2.6.3, Gelling e Morrison³⁷ verificaram um comportamento semelhante em estudos com borracha natural epoxidada, o qual atribuíram à provável reação dos grupos epóxido com o acelerador CBS. Logo, além de prejudicar a excelente segurança de processo proporcionada pelo CBS, esta interação também estaria afetando a eficiência da vulcanização, reduzindo a densidade de reticulação do vulcanizado e, conseqüentemente, a variação total de torque observada. Esta redução na densidade de reticulação também foi verificada neste trabalho, conforme será mostrado mais adiante, na seção 4.6.1.

A partir do conhecimento dos efeitos específicos da adição de borracha epoxidada sobre a cinética e eficiência da vulcanização, torna-se possível interpretar o comportamento reométrico apresentado pelas amostras carregadas com sílica da série C, contendo variados teores de EpBR8. Conforme se observa nos resultados mostrados na tabela 4.5 e figuras 4.15 e 4.16, a exemplo do comportamento apresentado pelas amostras da série B, aqui também ocorre um aumento no tempo de pré-vulcanização com o teor de borracha epoxidada, sendo porém neste caso bem mais significativo. Logo, também aqui o comportamento observado seria o resultado do antagonismo entre os efeitos da redução da adsorção dos curativos pela modificação superficial da carga e da interação entre os anéis epóxido e o CBS, com preponderância ainda maior do primeiro do que a verificada no caso da série com TESPT.

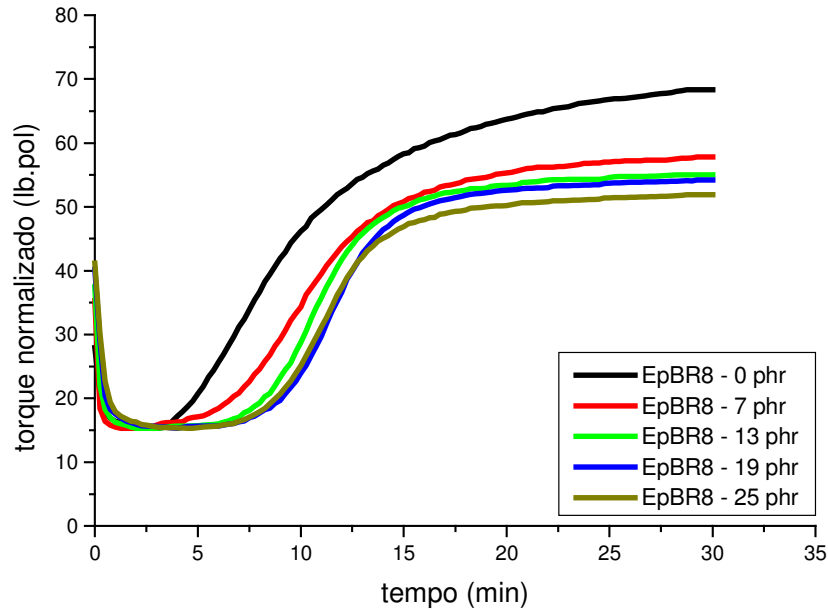


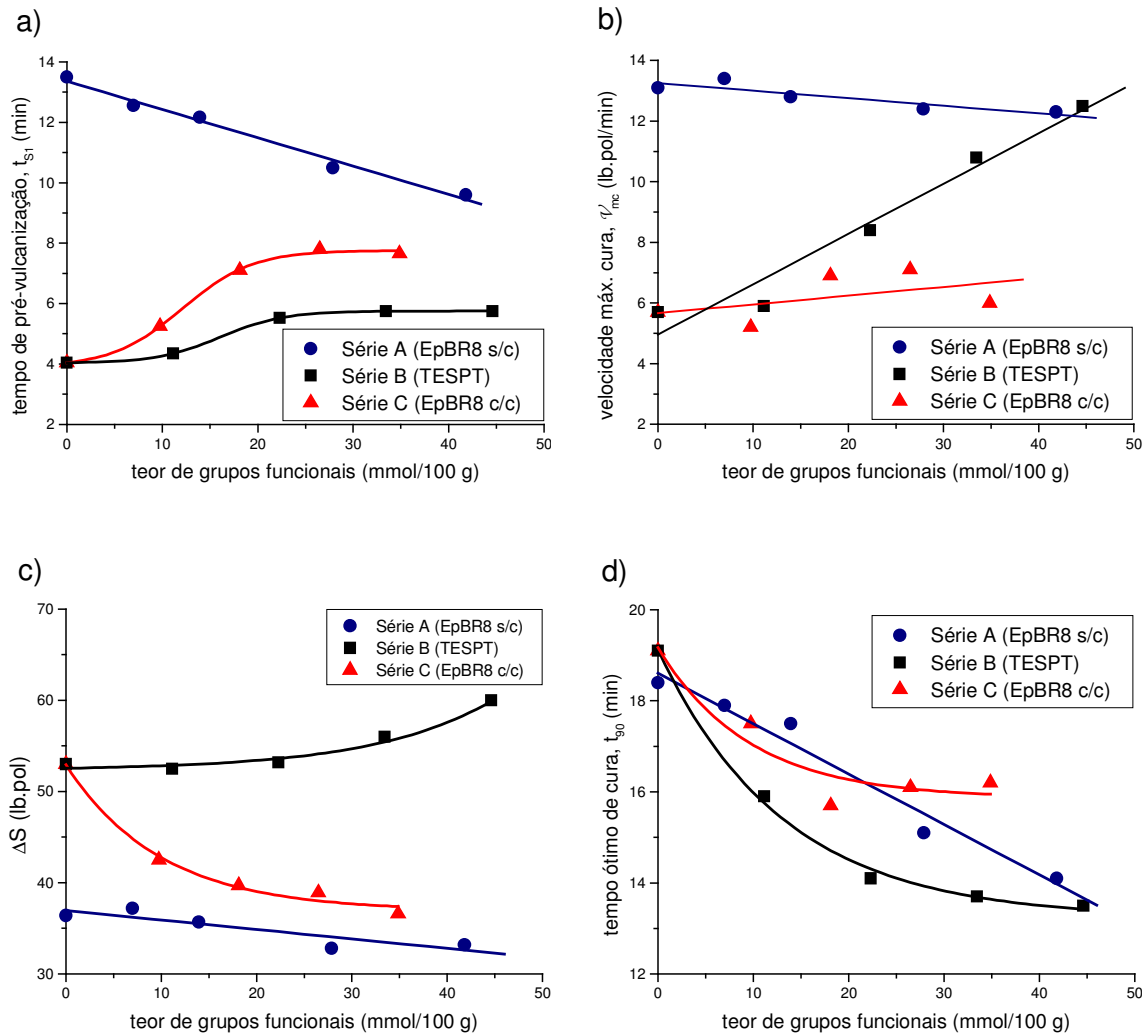
Figura 4.15: Curvas normalizadas de reometria ODR a 160 °C dos compostos carregados com sílica da série C, contendo variados teores de EpBR8.

Tabela 4.5: Características reométricas das amostras da série C, carregadas com sílica e contendo variados teores de EpBR8, obtidas a partir das curvas da figura 4.15.

Amostra	Teor EpBR8 (phr)	ΔS (lb.pol)	t_{S1} (min)	t_{90} (min)	\mathcal{V}_{mc} (lb.pol/min)
referência	0	53,0	4,0	19,1	5,7
C2	7	42,5	5,3	17,5	5,2
C3	13	39,7	7,1	15,7	6,9
C4	19	38,9	7,8	16,1	7,1
C5	25	36,6	7,7	16,2	6,0

No que se refere à variação total no torque máximo, o comportamento observado foi justamente o oposto do apresentado pelas amostras silanizadas. Neste caso, a redução na eficiência da vulcanização provocada pelos grupos epóxido foi mais significativa do que o efeito contrário, resultante da modificação superficial da sílica. Já a velocidade máxima de cura sofreu um pequeno aumento com a adição de EpBR8, quase insignificante se comparado com o verificado para a série contendo TESPT. Este comportamento encontra explicação no fato de que para a série com TESPT o efeito específico do silano e o da modificação superficial da carga foram aditivos, enquanto que para a série com EpBR8 a contribuição da interação epóxido-acelerador foi no sentido de leve redução na velocidade máxima de cura.

Os gráficos da figura 4.16 apresentam o comportamento das principais características reométricas das séries A, B e C em função do teor de grupos funcionais dos agentes de modificação superficial, facilitando desta forma a visualização das comparações estabelecidas anteriormente.



	TESPT					EpBR8				
phr	1	2	3	4	5	5	10	20	25	30
mmol/100g	11,15	22,30	33,44	44,59	55,74	6,97	13,94	27,88	34,86	41,82

Figura 4.16: Gráficos dos efeitos das adições de borracha epoxidada e silano sobre o tempo de pré-vulcanização (a), velocidade máxima de vulcanização (b), variação total de torque (c) e tempo ótimo de cura (d) para compostos sem carga (série A) e contendo 40 phr de sílica (séries B e C), obtidos a partir dos dados das tabelas 4.3 a 4.5.

4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE BORRACHA LIGADA (*BOUND RUBBER*)

Conforme mencionado na seção 2.5.1.1, a incorporação de cargas reforçantes em uma matriz polimérica originalmente solúvel em tolueno, como as borrachas de uso geral empregadas na indústria de pneumáticos (NR, BR, SBR), normalmente resulta em uma perda de solubilidade parcial do polímero. Esta fração de borracha, tornada insolúvel pela forte adsorção física e/ou química à superfície das partículas de carga, é usualmente denominada como borracha ligada ou “*bound rubber*” (*Rb*), sendo expressa em termos do percentual da massa de borracha insolúvel em relação à massa de polímero total.

As amostras dos compostos não vulcanizados da segunda fase (sem curativos) da série C foram submetidas à extração com tolueno por 60 horas em Soxhlet. Decorrido este tempo, os resíduos das extrações (géis polímero-carga) foram secados e submetidos a ensaios de TGA/DTG para a determinação da quantidade de polímero insolúvel e, conseqüentemente, do teor de borracha ligada à carga. Os resultados destas análises são apresentados na figura 4.17 e tabela 4.6:

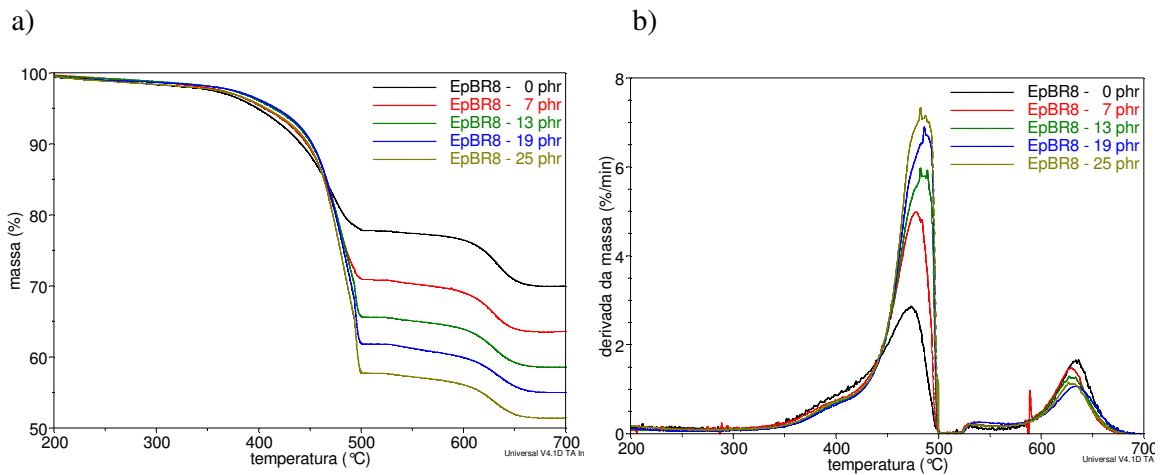


Figura 4.17: Termogramas de TGA (a) e DTG (b) obtidos para as amostras dos resíduos da extração em tolueno (gel polímero-carga) para os compostos de segunda fase (sem curativos e protetivos) da série C.

Tabela 4.6: Perdas de massa registradas a partir dos termogramas da figura 4.17 e teor de borracha ligada calculado (*Rb*).

Teor EpBR8 (phr)	1ª perda (% massa)	2ª perda (% massa)	resíduo (% massa)	Rb (%)
0	22,51	7,542	69,95	13,94
7	29,81	6,783	63,40	20,39
13	35,00	7,020	57,98	25,85
19	38,23	6,902	54,87	29,71
25	42,61	6,068	51,32	35,64

Os três eventos térmicos observados correspondem à decomposição do polímero (1ª perda), do negro-de-fumo (2ª perda) e ao resíduo inorgânico, constituído principalmente de sílica e ZnO. Observa-se que na medida em que o teor de borracha epoxidada é incrementado, aumenta também o percentual de massa referente aos polímeros ligados (1ª perda) e diminui o de resíduo inorgânico branco.

A elevada correlação obtida entre a quantidade de EpBR8 inicialmente adicionada e o teor de borracha ligada à carga (*bound rubber*), apresentada na figura 4.18, está coerente com a elevação de torque observada na segunda fase de mistura dos compostos da série C (seção 4.2.1) e com o aumento na viscosidade Mooney em função teor de EpBR8 para os compostos carregados com sílica (seção 4.2.2), vindo a contribuir para a validação da hipótese levantada acerca do estabelecimento de interação química entre a borracha epoxidada e a sílica.

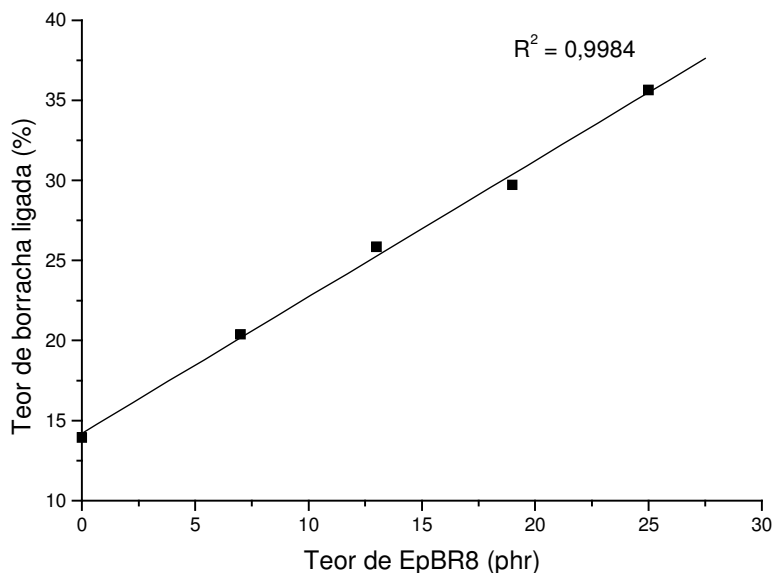


Figura 4.18: Gráfico do teor de borracha ligada em função da quantidade de EpBR8 adicionada para os compostos de segunda fase (sem curativos e protetivos) da série C.

4.4 ESTUDO DA REAÇÃO EpBR-SÍLICA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

Para o estudo da reação da borracha epoxidada com a sílica via técnica de DSC foram produzidas duas versões de segunda fase do composto C4 e uma do composto C1, todas elas sem agentes de proteção e a temperaturas da câmara de mistura indicadas nas curvas de torque da figura 4.19. O mais elevado nível de torque apresentado pelo composto C4 a 60 °C deve-se à maior viscosidade do composto a esta temperatura.

Para efeito de comprovação da ocorrência de reação química entre os grupos epóxido da EpBR e silanóis da sílica, seria esperado o surgimento de um pico exotérmico no intervalo de temperatura de 140 a 160 °C apenas para a amostra C4 obtida a 60 °C, uma vez que sob estas condições a reação de grafitação não deve acontecer na câmara de mistura. Como se pode verificar nos termogramas da figura 4.20, nenhum evento é registrado para estas amostras no intervalo de 50 a 220 °C.

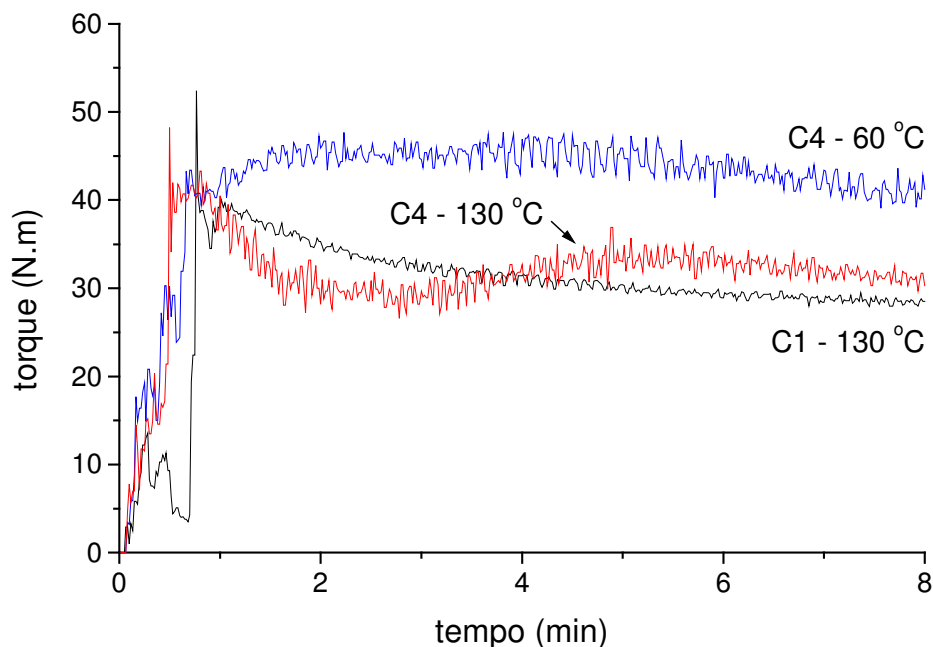


Figura 4.19: Curvas de torque para os compostos C1 e C4 de segunda fase de mistura (sem adição de curtivos e protetivos) a diferentes temperaturas.

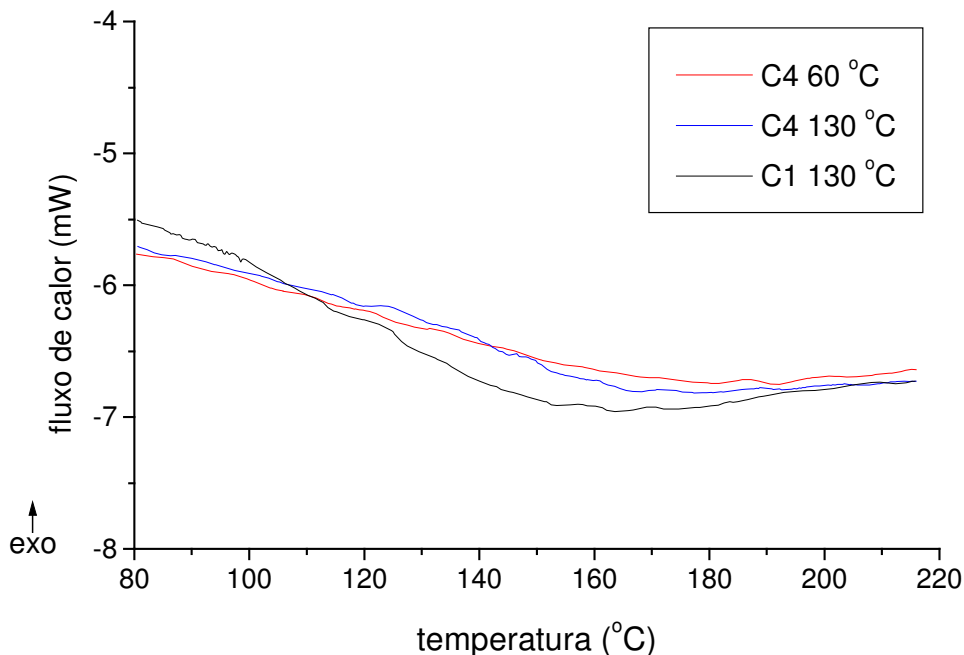


Figura 4.20: Termogramas de DSC de amostras dos compostos C1 e C4, de segunda fase de mistura e a diferentes temperaturas de processamento. Os experimentos foram realizados em corrida única, sob fluxo de N₂, de 50 a 220 °C e a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Entretanto, a não detecção da referida reação nas análises de DSC não significa que a mesma não tenha ocorrido, sendo a baixa concentração de grupos epóxido nestas amostras a provável causa do insucesso do experimento. De fato, considerando que a amostra C4 contém apenas 12,7% de EpBR a 7,7 mol%, encontramos que o teor de unidades de polibutadieno epoxidadas reativas em relação à massa total da amostra é inferior a 1%.

4.5 ANÁLISE DO ÍNDICE DE DISPERSÃO VIA MICROSCOPIA ÓPTICA

Já é bem conhecido que a qualidade da dispersão das cargas na matriz polimérica afeta o desempenho do produto final em termos de suas propriedades de falha, propriedades mecânicas e mecânico-dinâmicas. A maioria dos métodos para a análise de dispersão consiste na medida do nível de aglomeração da carga a partir da análise da superfície gerada pelo corte de uma amostra vulcanizada, sendo a microscopia óptica uma das técnicas mais empregadas. Quando esta técnica é utilizada associada a programas computacionais para o tratamento das

imagens digitalizadas da superfície da amostra, torna-se possível a avaliação quantitativa da dispersão através do cálculo do índice de dispersão^{8,9,46,105}.

Através dos ensaios de microscopia óptica, cujos resultados são apresentados nas figuras 4.21 e 4.22, foi possível avaliar o nível de dispersão de amostras vulcanizadas dos compostos carregados com sílica e negro-de-fumo das séries contendo TESPT (B) e EpBR8 (C). A partir das micrografias apresentadas é possível diferenciar claramente o nível de dispersão das amostras apenas até adições intermediárias destes agentes. A avaliação objetiva da dispersão somente foi possível a partir do processamento destas imagens através do programa *DIAS* (*Dispersion Index Analysis System*).

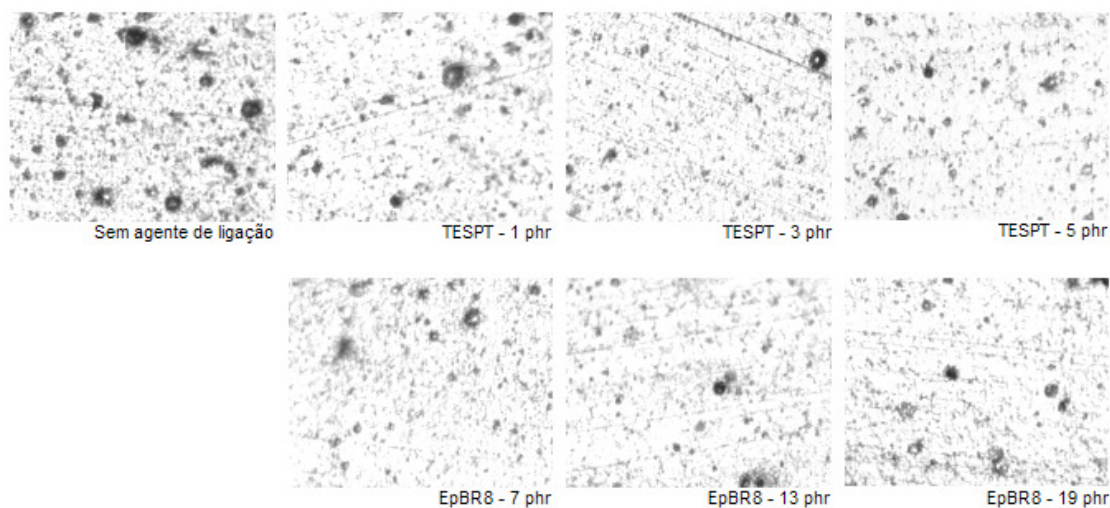


Figura 4.21: Micrografias dos compostos vulcanizados das séries “B” e “C” obtidas via microscopia óptica.

Os gráficos da figura 4.22 evidenciam que há um aumento do índice de dispersão das cargas com o aumento nos teores de TESPT e EpBR8, comportamentos que estão de acordo com o esperado em função dos resultados apresentados até o momento. Ou seja, em ambos os casos era esperada a inibição do processo de aglomeração através do aumento na interação polímero-carga, redução na taxa de difusão dos agregados devido à elevação da viscosidade da matriz e aumento na distância média superfície-a-superfície entre os agregados decorrentes do aumento no teor de borracha ligada.

Entretanto cabe salientar que em função da redução da fluidez do composto com o aumento no teor de EpBR8, conforme ficou evidenciado nos ensaios de viscosidade Mooney apresentados na seção 4.2.2, o resultado destas análises pode ter sido prejudicado pela piora

na qualidade superficial das amostras com teores de EpBR iguais ou superiores a 19 phr. De fato, a amostra contendo 25 phr de EpBR8 ficou com aspecto superficial tão rugoso que ficou inviável a determinação do índice de dispersão.

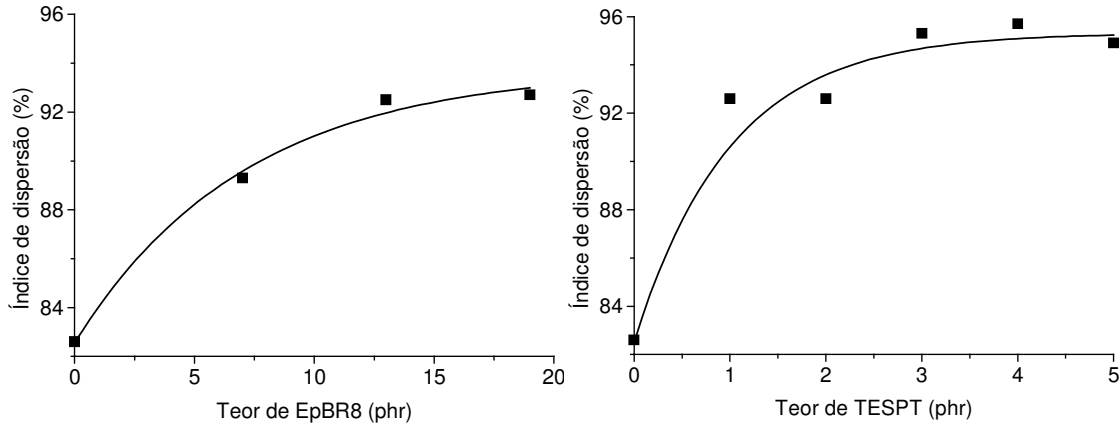


Figura 4.22: Gráficos do índice de dispersão de corpos de prova vulcanizados das séries C e B em função dos teores de borracha epoxidada e silano, obtidos via microscopia óptica.

4.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS

As propriedades mecânicas apresentadas pelos compostos de borracha vulcanizados dependem de uma série de fatores, dentre os quais podendo-se citar aqueles relacionados às características dos polímeros empregados, ao tipo, quantidade e estado de dispersão das cargas na matriz e ao tipo e estrutura do reticulado. No presente trabalho tais propriedades foram avaliadas por meio de medidas de tensão-deformação, nas quais cada amostra foi deformada uniaxialmente até seu rompimento. Deste modo foram obtidas a tensão e deformação na ruptura, bem como as tensões (ou cargas) a deformações de 100, 200 e 300%.

4.6.1 Compostos sem carga

Para o estudo da influência do teor de borracha epoxidada sobre as propriedades finais do vulcanizado, foram variadas as proporções de EpBR8/BR-cis em misturas com 70 phr de SBR, sendo também mantidos constantes os teores de curativos, ativadores e protetivos

(série A). A partir das curvas de tensão-deformação apresentadas na figura 4.23, e dos dados da tabela 4.7, é possível observar que a tensão a 100% de deformação diminui com o aumento do teor de EpBR8 presente na amostra.

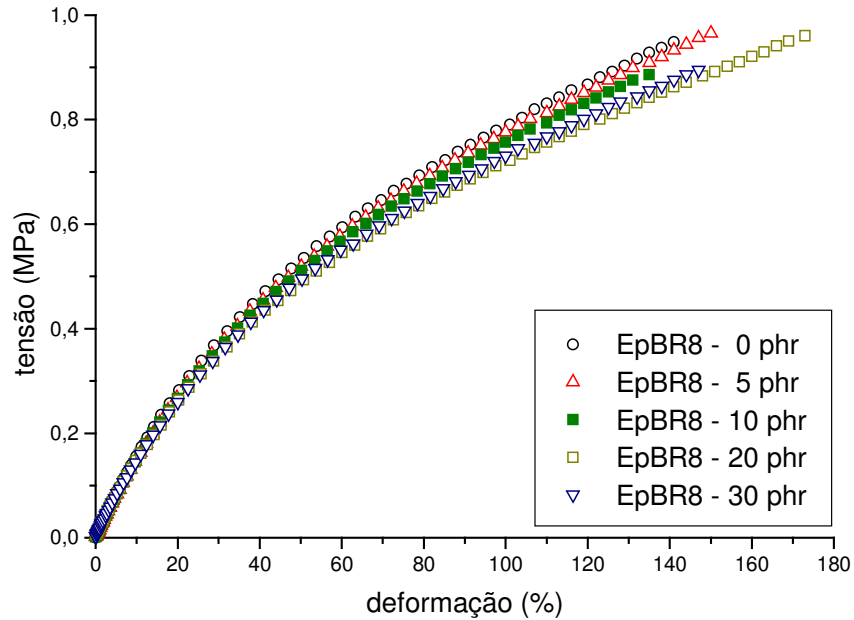


Figura 4.23: Comportamento de tensão versus deformação para a série de vulcanizados sem carga contendo variados teores de EpBR8 (série A). São representadas as curvas medianas de cada composto.

Tabela 4.7: Propriedades mecânicas das amostras da série A, obtidas a partir das curvas da figura 4.23.

Teor EpBR8 (phr)	Tensão a 100% de alongamento (MPa)		Tensão de ruptura (MPa)		Alongamento de ruptura (%)	
	Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão
0	0,79	0,012	0,95	0,034	141	10,8
5	0,78	0,014	0,98	0,045	153	7,74
10	0,76	0,013	0,89	0,054	135	13,4
20	0,73	0,011	0,90	0,045	149	14,6
30	0,72	0,005	0,96	0,044	173	12,3

Tratando-se os dados destes experimentos segundo a teoria de Mooney-Rivlin (seção 3.2.6), foram obtidas as correspondentes curvas de tensão reduzida apresentadas na figura 4.24 e calculadas as densidades de reticulação para estes compostos, expressa pelo número de

móis de cadeias elasticamente efetivas por unidade de volume (v/V). Estes resultados são mostrados na figura 4.25.

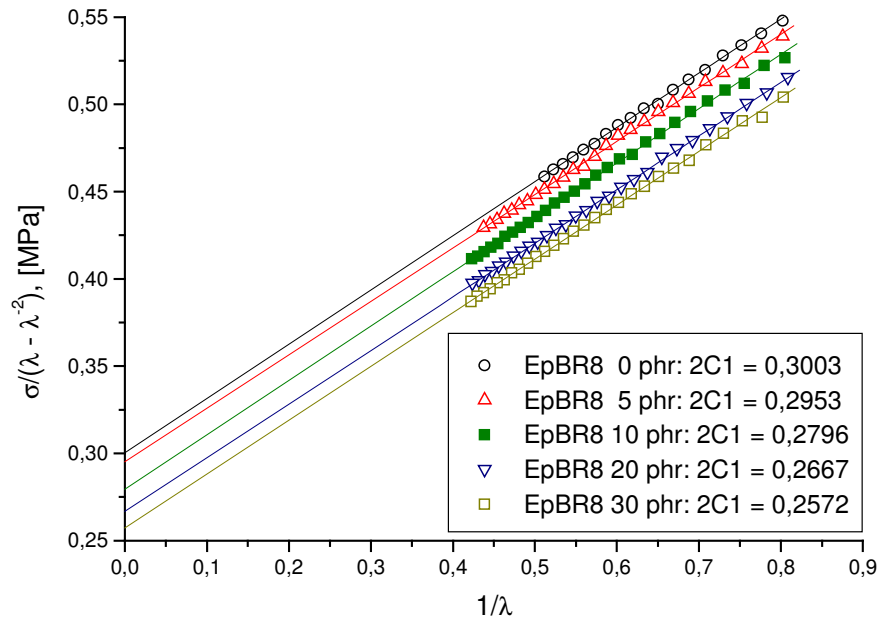


Figura 4.24: Gráfico de Mooney-Rivlin da tensão reduzida versus $1/\lambda$ para as amostras vulcanizadas da série A, sem carga.

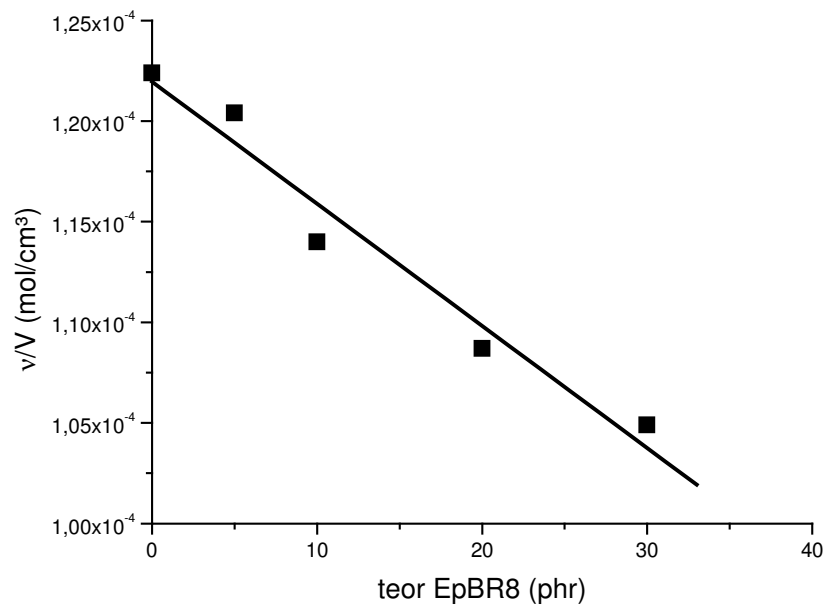


Figura 4.25: Gráfico do efeito da adição de borracha epoxidada sobre a densidade de reticulação para os compostos da série A, sem carga.

Fica evidente na figura 4.25 que a densidade de reticulação diminui linearmente com o teor de borracha epoxidada, mais precisamente a uma taxa de 0,5% para cada 1 phr (ou 1,4 milimóis) de EpBR8 adicionada. Este comportamento está de acordo com as afirmações acerca do efeito dos grupos epóxidos sobre a densidade de reticulação, feitas por Gelling³⁷ e colaboradores para vulcanizados contendo borracha natural epoxidada. Segundo eles, a interação entre os anéis epóxido e o acelerador CBS afeta a eficiência da reação de vulcanização, reduzindo a densidade de reticulação do composto (ver seção 2.6.3). Estes resultados também estão coerentes com a redução na variação total de torque em função do aumento do teor de borracha epoxidada, verificado nos ensaios de reometria.

4.6.2 Compostos carregados com sílica

O nível de reforço proporcionado por uma carga a um composto elastomérico depende de muitas variáveis, dentre as quais a mais importante é a qualidade das interações polímero-carga que se estabelecem⁴⁶. Nas figuras 4.26 e 4.27 e tabelas 4.8 e 4.9 são apresentados os resultados dos ensaios de tensão-deformação para as séries de compostos carregados com sílica, contendo TESPT ou EpBR8 como agentes de modificação superficial da carga.

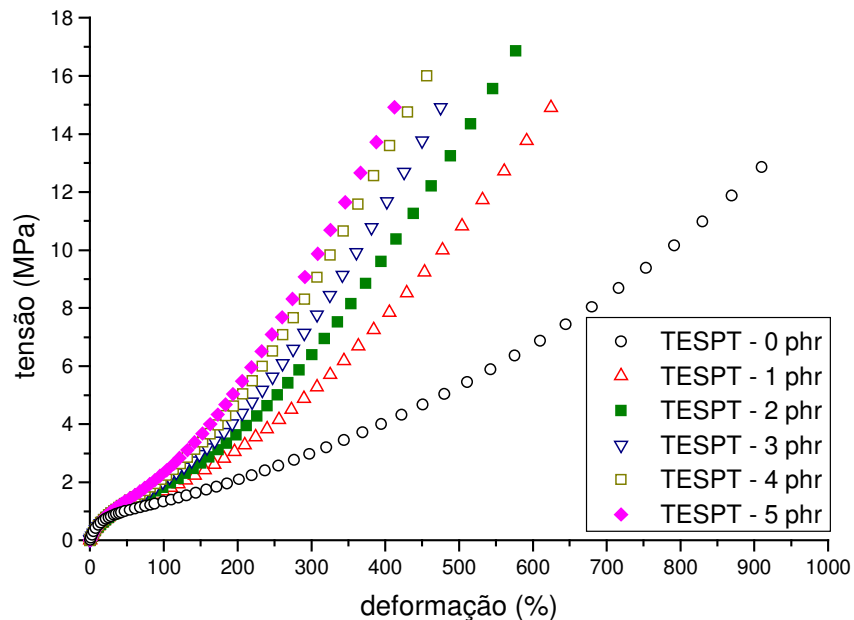


Figura 4.26: Comportamento de tensão *versus* deformação para as séries de vulcanizados carregados com sílica e empregando o agente de acoplamento TESPT (B). São representadas as curvas medianas de cada composto.

Tabela 4.8: Propriedades mecânicas das amostras da série B, obtidas a partir das curvas da figura 4.26.

Teor TESPT (phr)	Tensão a 100% de alongamento (MPa)		Tensão a 300% de alongamento (MPa)		Tensão de ruptura (MPa)		Alongamento de ruptura (%)	
	Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão
0	1,34	0,050	3,00	0,102	13,7	1,09	939	43,1
1	1,64	0,030	4,96	0,110	14,2	1,77	613	52,2
2	1,85	0,059	6,38	0,177	17,4	1,27	587	36,3
3	2,03	0,039	7,49	0,166	15,8	0,72	495	14,4
4	2,17	0,080	8,71	0,233	16,4	2,18	462	44,2
5	2,33	0,088	9,47	0,242	15,7	2,17	425	43,5

Conforme se pode observar na figura 4.26 e tabela 4.8, o aumento no teor do silano TESPT provoca aumentos nas tensões a 100 e 300% de alongamento e a redução na deformação máxima. Este comportamento, já esperado, decorre da formação da rede sílica-silano-polímero e do aumento na densidade de reticulação proporcionado pelo enxofre presente no TESPT. Como consequência, observa-se uma considerável melhora nas propriedades finais do vulcanizado^{25,36}.

Um comportamento semelhante é verificado quando EpBR8 é utilizada como agente de modificação superficial da carga, como é mostrado na figura 4.27 e tabela 4.9.

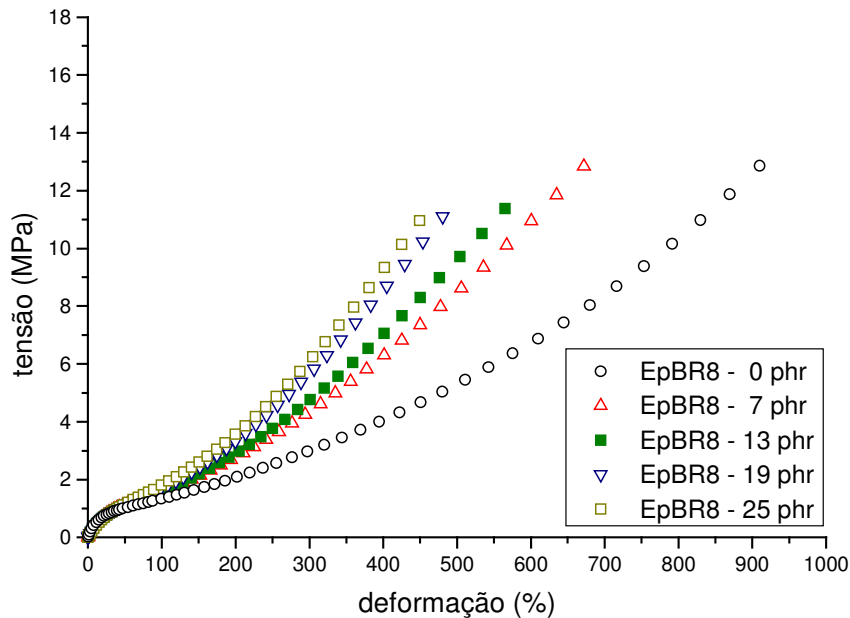
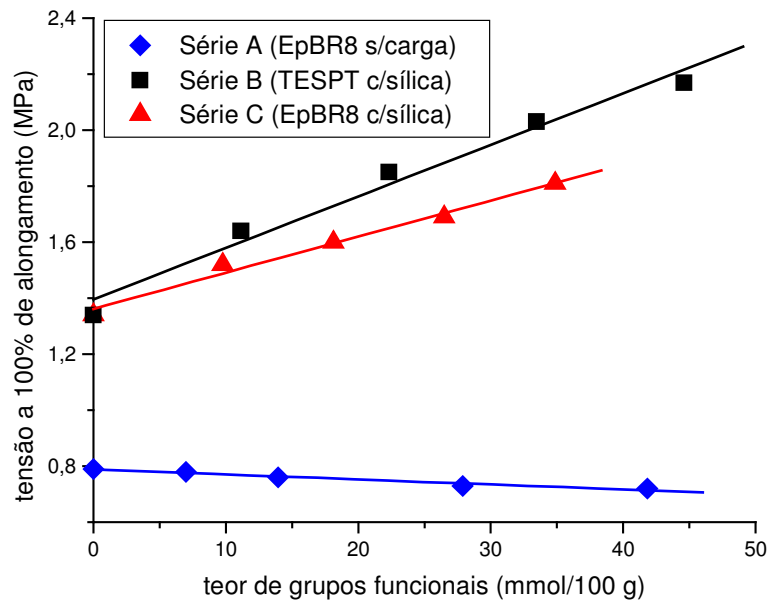


Figura 4.27: Comportamento de tensão *versus* deformação para as séries de vulcanizados carregados com sílica e empregando EpBR8 (C). São representadas as curvas medianas de cada composto.

Tabela 4.9: Propriedades mecânicas das amostras da série C, obtidas a partir das curvas da figura 4.27.

Teor EpBR8 (phr)	Tensão a 100% de alongamento (MPa)		Tensão a 300% de alongamento (MPa)		Tensão de ruptura (MPa)		Alongamento de ruptura (%)	
	Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão	Mediana	D. Padrão
0	1,34	0,050	3,00	0,102	13,7	1,09	939	43,1
7	1,52	0,030	4,21	0,065	13,2	1,13	685	45,7
13	1,60	0,083	4,74	0,233	11,7	0,48	572	17,5
19	1,69	0,033	5,66	0,148	11,6	0,61	494	21,0
25	1,81	0,036	6,12	0,123	11,6	1,25	465	39,0

Percebe-se, entretanto, que os vulcanizados silanizados apresentaram efeitos mais pronunciados sobre as tensões de alongamento do que aqueles que empregaram EpBR8. Isto fica mais claro na figura 4.28, onde se faz um comparativo entre as tensões a 100% de alongamento das séries A (EpBR8, sem carga), B (TESPT, com carga) e C (EpBR8, com carga).



	TESPT					EpBR8				
phr	1	2	3	4	5	5	10	20	25	30
mmol/100g	11,15	22,30	33,44	44,59	55,74	6,97	13,94	27,88	34,86	41,82

Figura 4.28: Comportamento da tensão a 100% de alongamento para os vulcanizados sem carga e carregados com sílica, contendo TESPT ou EpBR8 a variados teores de grupos funcionais ativos.

Logo, a melhora obtida nas propriedades mecânicas das séries carregadas com sílica está de acordo com o efeito reforçante esperado com o aumento da interação polímero-carga, decorrente da modificação superficial da carga. Por outro lado, também ficou evidenciado nas figuras 4.23, 4.25 e 4.28 que o aumento no teor de borracha epoxidada no composto sem carga leva a uma queda nas propriedades mecânicas, em função da redução na eficiência da vulcanização provocada pela interação EpBR-CBS. A diferença na intensidade em que se dá o reforço quando se utiliza TESPT ou EpBR8 pode então ser justificada em função dos efeitos opostos destes agentes sobre a densidade de reticulação.

4.7 PROPRIEDADES DINÂMICAS DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS

Conforme já fora referido, as características críticas de desempenho de pneumáticos estão intimamente relacionadas às propriedades mecânico-dinâmicas do material constituinte da banda de rodagem. Estas, por sua vez, dependem do nível de mobilidade das cadeias poliméricas em faixas de temperaturas específicas e da qualidade das interações que se estabelecem entre carga e polímero⁴⁻⁶.

As propriedades dinâmicas serão aqui estudadas por experimentos de varredura de deformação e varredura de temperatura. O objetivo principal será avaliar o efeito da modificação superficial da sílica sobre a formação de redes de carga e suas conseqüências sobre a histerese dinâmica do vulcanizado.

4.7.1 Análises em RPA

A queda no módulo elástico (G') com o aumento da amplitude de deformação, denominado como “efeito Payne”, é geralmente utilizado como uma medida da formação de redes de carga, controlada principalmente pela interação carga-carga^{1,7}. Nas figuras 4.29 e 4.30 são apresentados os gráficos de varredura de deformação para as amostras carregadas com 40 phr de sílica e contendo variados teores de EpBR8 e TESPT. As curvas foram normalizadas segundo a equação 4.3, eliminando o efeito das diferentes densidades de reticulação. Utilizou-se como referência o composto sem agente de modificação superficial:

$$G'_n = G' + (G'_{100,ref} - G'_{100}) \quad \text{Equação 4.3}$$

onde G'_n é o valor do módulo elástico normalizado, G' é o módulo elástico medido a um dado nível de deformação aplicada, G'_{100} é o módulo medido a 100% de deformação e $G'_{100,ref}$ é o módulo a 100% de deformação da amostra de referência. Obtém-se como efeito desta transformação o deslocamento vertical das curvas, de forma que o módulo a 100% de deformação de todas elas coincida com o da amostra sem agente de ligação.

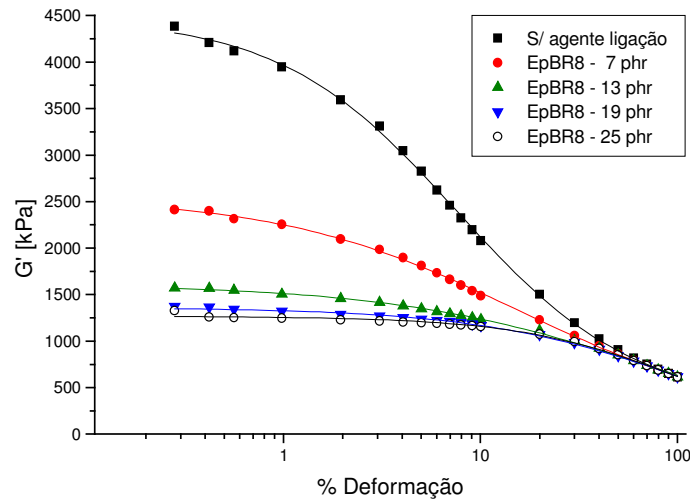


Figura 4.29: Gráficos normalizados da dependência de G' na deformação, a 60°C e 1,67 Hz (100 ciclos por minuto), para os vulcanizados contendo EpBR8 carregados com 40 phr de sílica.

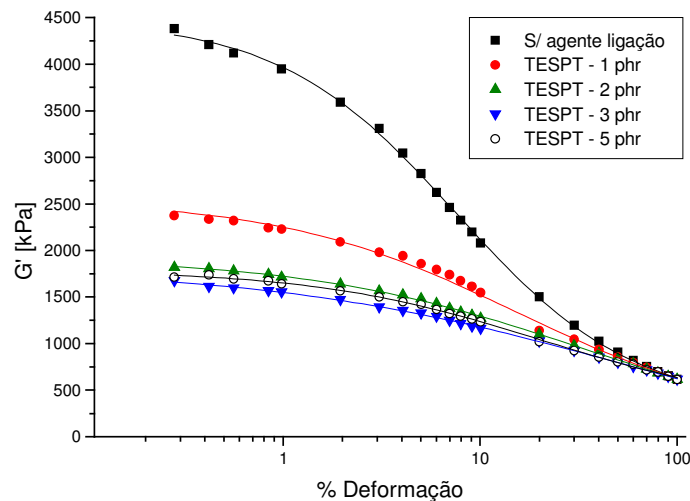
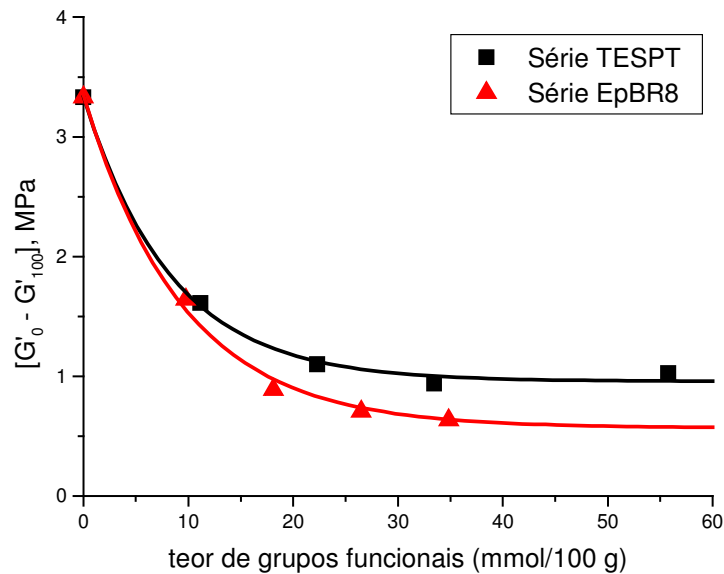


Figura 4.30: Gráficos normalizados da dependência de G' na deformação, a 60°C e 1,67 Hz (100 ciclos por minuto), para os vulcanizados contendo TESPT carregados com 40 phr de sílica.

Nestes gráficos fica evidente que os empregos de TESPT e EpBR8 proporcionam reduções no efeito Payne muito semelhantes, porém com a borracha epoxidada apresentado leve vantagem sobre o TESPT. Através do gráfico da figura 4.31, obtido pelo tratamento dos dados das figuras anteriores, é possível analisar mais claramente o efeito do teor de cada um destes agentes de modificação superficial sobre a queda no módulo produzida, $\Delta G'$.



	TESPT					EpBR8			
phr	1	2	3	4	5	7	13	19	25
mmol/100g	11,15	22,30	33,44	44,59	55,74	9,76	18,12	26,49	34,86

Figura 4.31: Diferença entre os módulos de armazenamento a 0,1% e 100% de deformação para as séries de compostos contendo TESPT e EpBR8.

Observa-se que para ambas as séries $\Delta G'$ sofre um decaimento exponencial de primeira ordem em função dos teores de grupos funcionais –EtOH e epóxido, porém o emprego de borracha epoxidada proporcionou uma redução máxima de 83% no efeito Payne, contra uma eficiência máxima de 71% verificada para o silano. Nos dois casos, os comportamentos observados podem estar relacionados à progressiva redução da acessibilidade dos grupos silanóis, por efeitos estéreos e de difusão, na medida em que se aumenta o teor de silano ou borracha epoxidada. Porém, as diferenças quanto às eficiências máximas obtidas com cada um dos agentes podem ser resultado dos seus mecanismos particulares de ligação com a carga, bem como das diferenças de polaridade entre a camada hidrófoba formada na superfície da sílica e o agente a ligar-se.

4.7.2 Análises em DMA

Foram selecionadas apenas três amostras para os ensaios mecânico-dinâmicos por varredura de temperatura: Além da amostra de referência, sem adição de EpBR8 nem silano (C1), analisou-se também aquelas que apresentaram os melhores resultados nos ensaios de varredura de deformação das séries contendo TESPT (B3) e EpBR8 (C4).

Fica evidenciado na figura 4.32 que ambas as amostras contendo EpBR8 e TESPT apresentaram módulos de armazenamento mais elevados na região do platô elástico do que a amostra de referência, comportamento que está de acordo com o observado nos ensaios de tração (seção 4.6.2). Portanto, aqui também são válidas as considerações com respeito aos efeitos específicos destes ingredientes sobre a densidade de reticulação e aumento da interação polímero-carga.

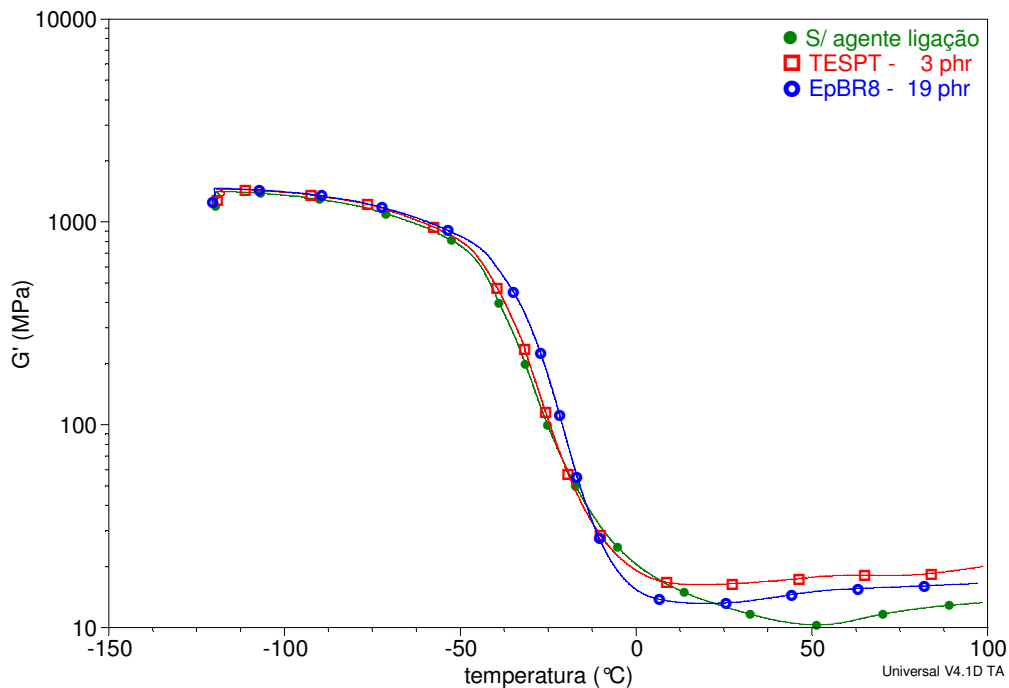


Figura 4.32: Influência das adições de TESPT e EpBR8 sobre o comportamento do módulo elástico a 2,5% de deformação e frequência de 2,0 Hz.

Também é possível verificar que a amostra contendo borracha epoxidada mostra um deslocamento da região de transição vítrea para temperaturas mais elevadas, no entanto este incremento de 6 °C na T_g (medida no máximo de G'') fica mais evidente a partir das curvas de $\tan\delta$ (figura 4.33). Este comportamento, análogo ao observado em trabalho anterior³⁴, já era

esperado em função dos resultados obtidos para a EpBR nos ensaios de DSC (seção 4.1.2). Apesar da necessidade de análises comprobatórias complementares, espera-se que a pequena elevação produzida na T_g não afete de forma muito significativa as propriedades do composto a baixas temperaturas (gelo/neve), considerando o seu uso em bandas de rodagens.

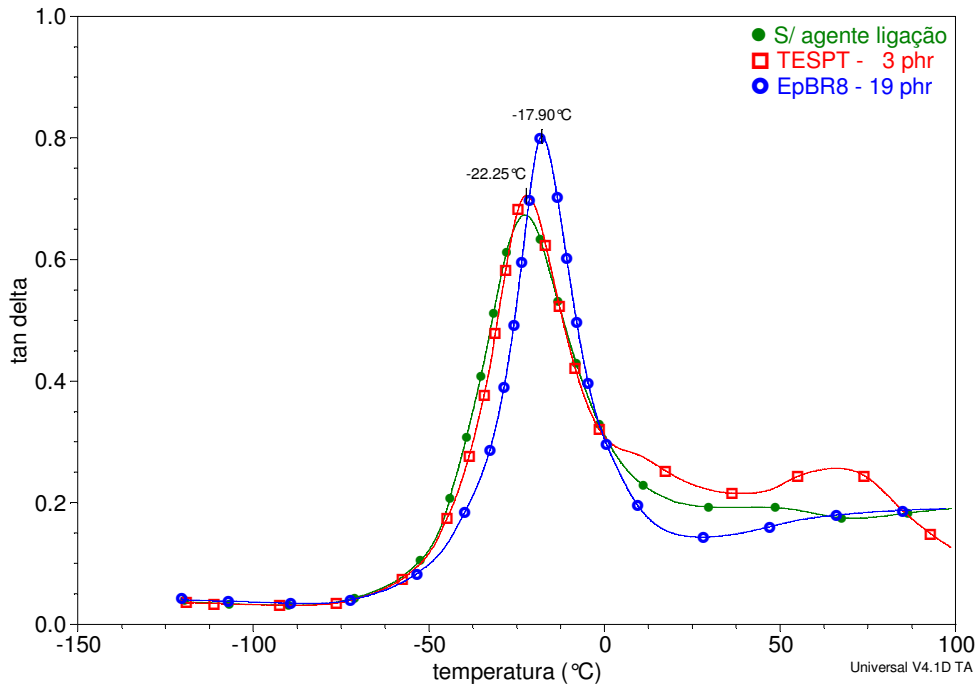


Figura 4.33: Influência das adições de TESPT e EpBR8 sobre o comportamento da $\tan \delta$ a 2,5% de deformação e frequência de 2,0 Hz.

A exemplo da redução observada no efeito Payne (figura 4.29), o comportamento das curvas de histerese dinâmica na região da transição vítrea também ratifica a eficiência da borracha epoxidada na supressão do processo de aglomeração da carga. O mais elevado pico de $\tan \delta$ verificado para a amostra contendo EpBR8 é um claro indício de que a mesma apresenta um volume efetivo da carga significativamente inferior que o das demais amostras analisadas. Isto significa que muito provavelmente a quantidade de borracha oclusa nos agregados e aprisionada na rede de carga tenha sido grandemente reduzida pela melhoria da interação polímero-carga. Em função deste aumento na fração de borracha disponível para participar do processo de dissipação energética a baixas temperaturas, espera-se um maior coeficiente de fricção do material em pistas molhadas.

Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Infelizmente não se fez possível a análise do comportamento mecânico-dinâmico na faixa de temperatura característica para a avaliação da propriedade de resistência ao rolamento (70 °C), em decorrência tanto das diferenças entre as densidades de reticulação das amostras quanto do comportamento anômalo apresentado pelo material contendo TESPT. Entretanto, isto não invalida os resultados das análises de varredura de frequência (seção 4.7.1), os quais apontam para a vantagem da adição de EpBR8 em relação ao TESPT quanto à redução do efeito Payne e, conseqüentemente, da resistência ao rolamento.

5. CONCLUSÕES

- Os elevados níveis de correlação entre o teor de grupos epóxido e algumas propriedades térmicas do polibutadieno epoxidado, como a temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão cristalina e percentuais de perda de massa, habilitam as técnicas de DSC e TGA/DTG como ferramentas alternativas para a determinação indireta do grau de epoxidação destes polímeros.
- A reação de modificação química da superfície da sílica pelo EpBR8 ocorreu durante o processo de mistura, conforme ficou evidenciado pelo comportamento reológico e análises do teor de borracha ligada à carga destes compostos. A possibilidade de monitoramento e controle desta reação durante o processo de mistura, diferentemente do que se verifica com os organosilanos, constitui-se em importante vantagem tecnológica.
- O tempo necessário para a estabilização do torque, após a reação entre a borracha epoxidada e a sílica, pode ser significativamente reduzido por ajustes nas condições de processamento, como temperatura da câmara de mistura e velocidade dos rotores.
- O aumento na viscosidade Mooney, produzido pelo emprego de EpBR8 como agente de modificação superficial da sílica, tende a tornar a processabilidade destes compostos mais difícil em comparação com os análogos silanizados. Estas dificuldades, entretanto, podem provavelmente ser contornadas pelo emprego de auxiliares de processo ou pela modificação de polibutadienos de mais baixa massa molecular.
- A adição do silano TESPT provoca um aumento muito mais pronunciado sobre a velocidade máxima de cura dos compostos carregados com sílica do que a borracha epoxidada. Por outro lado, esta última proporciona uma maior segurança de processo devido ao aumento no tempo de pré-vulcanização, quase 2 vezes maior do que o proporcionado pelo silano.
- Os efeitos da adição de borracha epoxidada sobre as propriedades mecânicas foram, como tendência, semelhantes àqueles observados para os compostos silanizados. Porém, o aumento no efeito reforçante em função do teor de EpBR não foi tão pronunciado quanto

o verificado para as amostras silanizadas, haja vista a maior densidade de reticulação destas últimas.

- Ambos os agentes de modificação superficial proporcionam melhorias nos níveis de dispersão da sílica. Porém, o emprego de EpBR8 resulta numa redução máxima do efeito Payne sensivelmente superior àquela proporcionada pela adição de TESPT, podendo-se dizer que a grafitização da sílica com borracha epoxidada é capaz de proporcionar níveis ainda mais baixos de resistência ao rolamento. Para ambos os casos, não se observam reduções significativas de tal efeito para teores de grupos funcionais ativos acima de 25 mmóis/100 g de borracha.
- O maior nível de amortecimento ($\tan\delta$) na região da transição vítrea, apresentado pelo composto contendo borracha epoxidada, indica que o uso deste agente de modificação superficial deve proporcionar um desempenho melhor do que o conferido pelo análogo silanizado quanto à propriedade de aderência no molhado.
- O emprego de EpBR8, em teor necessário para a obtenção de uma eficiência para a redução do efeito Payne próxima do valor máximo, resultou em um aumento de 6 °C na temperatura de transição vítrea do composto. Portanto, espera-se que estes materiais apresentem uma resistência à abrasão levemente inferior à dos compostos silanizados.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolvimento de um método para a caracterização do grau de epoxidação das borrachas por análise térmica, utilizando técnicas de correlação multivariada para a calibração contra métodos diretos, como titulação, RMN ou análise elementar.
- Estudos sobre a cinética da reação silanol-epóxido via técnica de DSC, utilizando-se borrachas altamente epoxidadas e misturas em solução.
- Equalização da densidade de reticulação entre os compostos carregados com sílica contendo borracha epoxidada ou silano, através da correção nos teores de curativos, a fim de possibilitar uma melhor avaliação dos efeitos específicos das diferentes estruturas de ligação carga-borracha sobre as propriedades mecânicas, dinâmicas e de fadiga.
- Avaliação direta do índice de abrasão e resistência a derrapagens para os compostos contendo borracha epoxidada como agente de modificação superficial, comparando com os resultados das amostras silanizadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wang, M.-J.; Kutsovsky, Y.; Zhang, P.; Mehos, G.; Murphy, L.; Mahmud, K.; *Apresenta- do no “Functional Tire Fillers 2001”*, Fort Lauderdale, Florida, **2001**, Janeiro 29-31
2. Quirk, R.; Moctezuma, E.; *Tire Technology International*. **2003**, Annual Review, 20
3. Cook, S.; *Tire Technology International*. **2004**, Annual Review, 16
4. Dierkes, W.; “Economic mixing of silica-rubber compounds. Interaction between the chemistry of the silica-silane reaction and the physics of mixing”. Tese de PhD, University of Twente, The Netherlands, **2005**
5. Nordsiek, K. H.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. **1985**, 38, 178
6. Wang, M.-J.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1997**, 71, 520
7. Payne, A.; Whittaker, R.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1971**, 44, 440
8. Coran, A.; Donnet, J.-B.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1992**, 65, 1016
9. Hess, M.; Swor, R.; Micek, E.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1984**, 57, 959
10. Klüppel, M.; Schuster, R.; Schaper, J.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1999**, 72, 91
11. Zhang, P.; Wang, M.-J.; Kutsovsky, Y.; Laube S.; Mahmud, K.; “A new generation carbon-silica dual phase filler (CSDPF) part II.”; Publicação interna, Cabot Corporation, USA, **2001**
12. Cabioch, J.-L.; Labauze, G.; *U.S. Patent 6,013,718*, **2000**
13. Matsuo, T.; Saba, H.; *U.S. Patent 5,929,149*, **1999**
14. Takeichi, H.; Graves, D.; Sarkar, S.; Lawson, D.; *U.S. Patent 6,008,295*, **1999**

Capítulo 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

15. Lawson, D.; Takeichi, H.; Hergenrother, W.; Lynch, T.; Oziomek, J.; *U.S. Patent 5,866,650*, **1999**
16. Hergenrother, W.; Lynch, T.; *U.S. Patent 5,916,961*, **1999**
17. Rocha, E.; Lovison, V.; Pierozan, N.; *Tecnologia de Transformação de Elastômeros*; SENAI-RS: São Leopoldo, **2000**, p 27.
18. Badran, B.; El-Souckary, M., Aggour, Sh.; *Elastomerics*, **1980**, 40, 1980
19. Thomas, G.; Nair, M.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. **1997** , 50.Jahrgang, Nr. 5, 398
20. Gan, L.-H.; Ng, S.-C.; *Eur. Polym. J.* **1986**, 22, 543
21. Gnecco, S.; Pooley, A.; Krause, M.; *Polym. Bull.* **1996**, 37, 609
22. Gelling, I. R.; *British Patent number: GB2113692*, **1984**
23. Manna, A.; De, P.; Thripathy, D.; De, S.; Peiffer, D.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74, 389
24. Manna, A.; De, P.; Thripathy, D.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 84, 2171
25. Wang, M-J.; Wolff, S.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1992**, 65, 715
26. Hunsche, A.; Görl, U.; Mueller, A.; Knaack, M.; Goebel, T.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. **1997**, 50, 881
27. Hunsche, A.; Görl, U.;Koban, H. G.; Lehmann, T.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. **1998**, 51, 525
28. Görl, U.; Parkhouse, A.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. **1999**, 52, 493

Capítulo 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

29. Görl, U.; Münzenberg J.; Luginsland, D.; Müller, A.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. **1999**, 52, 588
30. Santin, C. K.; “Obtenção e propriedades de borrachas de polibutadieno epoxidado”. Dissertação de mestrado, PPGQ, UFRGS, **2001**
31. Rocha, T.; Schuster, R. H.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **2004**, 14, 318
32. Jacobi, M. M.; Vigâncio, M. E.; Schuster, R. H.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. **2004**, 57, 82
33. Rocha, T.; Jacobi, M.; Samios, D.; Meier, J.; Schuster, R.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. **2004**, 57, 377
34. Rocha, T.; “Influencia da modificação química de polidienos sobre suas propriedades finais”. Tese de doutorado, PGCIMAT, UFRGS, **2003**
35. Schuster, R.; Issel, H.; Peterseim, V.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1996**, 69, 769
36. Jeong, J.-H.; Moon, C.-W.; Leonov, A. I.; Quirk, R. P.; *Rubber Chemistry and Technology*. **2001**, 75, 93
37. Gelling, I. R.; Morrison, N. J.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1985**, 58, 243
38. Rocha, T.; Jacobi, M.; Neto, C. P.; Schneider, C. G.; Schuster, R.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. **2002**, 55, 590
39. Wang, M.-J.; Wolff, S.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. **1994**, 47, 17
40. Mark, J.; Eisenberg, A.; Graessley, W.; Mandelkern, L.; Samulski, E.; Koenig, J.; Wignall, G.; *Physical Properties of Polymer*, ACS Professional Reference Book, American Chemistry Society, **1993**
41. Hashim, A. S.; Kohjiya, S.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1994**, 32, 1149

Capítulo 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

42. Funt, J. M.; *Mixing of Rubber*; Rubber and Plastics Research Association of Great Britain: Shawbury (Great Britain), **1977**
43. Norma ASTM D 1646
44. Norma ASTM D 2084
45. Norma ASTM D 412
46. Eirich, F. R.; *Science and Technology of Rubber*; Academic Press: New York, **1978**
47. Wolff, S.; Wang, M.-J.; Tan, E.-H.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1993**, 66, 163
48. Meissner, B.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 50, 285
49. Zuchowska, D.; *Polymer*. **1980**, 21, 514
50. Gemmer, R. V.; Golub, A.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1978**, 16, 1985
51. Hiemenz, P. C.; *Polymer Chemistry: The Basic Concepts*; Marcel Dekker: New York, **1984**
52. Brazier, D. W.; Schwartz, N. V.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, 22, 113
53. Lin, J.-P.; Chang, C.-Y.; Wu, C.-H.; Shi, S.-M.; *Polymer Degradation and Stability*. **1996**, 53, 295
54. Chiantore, O.; Luda, M. P.; Guaita, M.; *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 3143
55. Luda, M. P.; Guaita, M.; Chiantore, O.; *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 113
56. Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3701

Capítulo 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

57. Harper, C. A.; *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*; McGraw-Hill: New York, **2004**
58. Odian, G.; *Principles of Polymerization*; John Wiley & Sons: New York, **1991**
59. Brown, M. E.; *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*; Chapman & Hall: New York, **1988**
60. Sperling, L. H.; *Introduction to Physical Polymer Science*; Chapman & Hall: John Wiley & Sons: New York, **1992**
61. Nordsiek, K. H.; Kiepert, K. M.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. **1980**, 33, 251
62. Medalia, A. I.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1978**, 51, 437
63. Saito, Y.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. **1986**, 39, 30
64. Flory, P. J.; *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell Univ. Press: New York, **1953**
65. Baarle, B.; *Natuurrubber*; **1995**, 40, 2
66. Skinner, T. D.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1972**, 45, 182
67. Akiba, M.; Hashim, A. S.; *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22, 475
68. Vilgis, T. A.; Heinrich, G.; *Macromol. Theory Simul.* **1994**, 3, 271
69. Bandeira, M. A.; “Síntese e caracterização de reticulados heterogêneos tridimensionais”. Dissertação de mestrado, PPGQUI, UFRGS, **1995**
70. Mark, J. E.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1982**, 55, 762
71. Mullins, L.; Thomas, A. G.; *J. Polym. Sci.* **1960**, 43, 13

Capítulo 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

72. Subramanian, V.; Ganapathy, S.; Sehadri, K. R.; *Rubber World*. **1997**, 2, 217
73. Medalia, A. I.; *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, 32, 115
74. Guth, E.; *J. Appl. Phys.* **1945**, 16, 20
75. Wolff, S.; Wang, M.-J.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1992**, 65, 329
76. Fowkes, F. M.; *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 382
77. Owens, D. L.; Wendt, R. C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, 13, 1741
78. Kaelble, D. H.; Uy, K. C.; *J. Adhes.* **1970**, 2, 50
79. Bulgin, D.; *Trans. Inst. Rubber Ind.* **1945**, 21, 188
80. Böhm, G. G. A.; Nguyen, M. N.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 55, 1041
81. Wang, M.-J.; Wolff, S.; Tan, E.-H.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1993**, 66, 178
82. Brennan, J. J.; Jermyn, T. E.; Bostra, B. B.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1964**, 8, 2687
83. Dannenberg, E. M.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1986**, 59, 512
84. Leblanc, J. L.; Hardy, P.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. **1991**, 44, 1119
85. Vidal, A.; Papirer, E.; Wang, M.-J.; Donnet, J.-B.; *Chromatographia*. **1987**, 23, 121
86. Papirer, E.; Vidal, A.; Wang, M.-J.; Donnet, J.-B.; *Chromatographia*. **1987**, 23, 121
87. Stickney, P. B.; Falb, R. D.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1964**, 37, 1299
88. Kraus, G.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1965**, 38, 1070

Capítulo 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

89. Sircar, A. K.; Voet, A.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1970**, 43, 973
90. Ban, L. L.; Hess, W. M.; Papazian, L.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1974**, 47, 858
91. Kraus, G.; Gruver, J. T.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1968**, 41, 1256
92. Wolff, S.; Görl, U.; Wang, M.-J.; Wolff, W.; *Eur. Rubber J.* **1994**, 11, 16
93. Hofmann, W.; *Rubber Technology Handbook*; Hanser Publishers: Munich, **1989**
94. Tsubokawa, N.; *Prog. Polym. Sci., -Chem.* **1992**, 17, 417
95. Schuster, R. H.; *Apresentado em encontro da Rubber Division, ACS*. Montreal, Canada, **1996**, Maio 5-8
96. Jay, R. R.; *Anal. Chem.* **1964**, 36, 667
97. Davies, J. E.; Loadman, M. J. R.; *Brit. Polym. J.* **1984**, 16, 134
98. Dubertaki, A. J.; Miles, C. M.; *Anal. Chem.* **1965**, 37, 1231
99. Golub, M. A.; Hsu, M. S.; Wilson, L.; *Rubber Chemistry and Technology*. **1975**, 48, 953
100. Burfield, D. R.; Lim, K.-L.; Law, K.-S.; Ng, S.; *Polymer*. **1984**, 25, 995
101. Norma DIN 53 529 – Parte 2
102. Kramer, O.; Good, W. R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1972**, 16, 2677
103. Dick, J. S.; *Apresenta-do no curso “Propriedades Reológicas e Dinâmicas de Compostos Elastoméricos”*, São Leopoldo, RGS, **2005**, Outubro 04-05
104. Wolff, S.; Wang, M.-J.; Tan, E.-H.; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. **1994**, 47, 873

Capítulo 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

105. Smith, A. P.; Aybar, T. L.; Magee, R. W.; Herd, C. R.; *Rubber Chemistry and Technology*. **2004**, 77, 691
106. Moore, C. G.; Porter, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1967**, 11, 2227
107. Campbell, D. S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1970**, 14, 1409
108. Bartlett, P. D.; *Rec. Chem. Progr.* **1950**, 11, 47