

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**USO DE POLÍMEROS EPOXIDADOS COMO ALTERNATIVA
À SILANIZAÇÃO EM FORMULAÇÕES TÍPICAS DE BANDAS
DE RODAGEM DE PNEUS DE BAIXA DISSIPACÃO DE
ENERGIA**

Marcus Vinícius Braum

Tese de Doutorado

Porto Alegre, outubro de 2013

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**USO DE POLÍMEROS EPOXIDADOS COMO ALTERNATIVA
À SILANIZAÇÃO EM FORMULAÇÕES TÍPICAS DE BANDAS
DE RODAGEM DE PNEUS DE BAIXA DISSIPACÃO DE
ENERGIA**

Marcus Vinícius Braum

Tese realizada sob a orientação da Profa. Dra. Marly Maldaner Jacobi, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, outubro de 2013

*À memória de meu pai, Telmo,
cujo exemplo de vida norteia meu caminho.*

AGRADECIMENTOS

À professora Marly Jacobi, por me introduzir ao mundo da borracha, e por tantos anos de ensinamentos na vida pessoal e acadêmica.

Aos alunos de Iniciação Científica Roberta Schmidt, Alexandra Ritzel e Ítalo Barros, pela inestimável colaboração na produção e caracterização das borrachas epoxidadas.

Aos colegas Fernando Moretti, Gilberto Souza, Herison Santos, Elisandra Nunes e toda a equipe dos laboratórios da Engenharia de Materiais da Pirelli Pneus, por não medirem esforços em me ajudar ao longo de todo o trabalho.

A Marcus V. C. Souza, pela amizade e fornecimento das amostras de sílica que tantos desafios e conhecimento trouxeram.

A Alejandro Hanzel, pelo grande incentivo e apoio dado a realização deste trabalho, disponibilizando materiais e a infraestrutura dos laboratórios da Engenharia de Materiais da Pirelli Pneus.

À Kuraray/Mitsubishi, pela cortesia e esforço em nos fornecer as amostras de polibutadieno líquido com extrema rapidez.

SUMÁRIO

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	ix
LISTA DE FIGURAS	xvi
LISTA DE TABELAS	xxvi
RESUMO	xxviii
ABSTRACT	xxix
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 ASPECTOS HISTÓRICOS DA EVOLUÇÃO TECNOLÓGICA DO PNEU	4
3.2 PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS	7
3.2.1 Dinâmica Macromolecular	10
3.2.1.1 Modelo de Rouse-Bueche	11
3.2.2 Temperatura de Transição Vítreia, T_g	13
3.2.2.1 Fatores que Influenciam a T_g	14
3.2.2.2 Métodos de Determinação da T_g	15
3.2.3 Princípio da Superposição Tempo-Temperatura	16
3.3 VULCANIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE BORRACHA	18
3.4 CARACTERÍSTICAS CRÍTICAS DE DESEMPENHO DO PNEU	19
3.4.1 Propriedades de Tração	21
3.4.2 Comportamento em Manobras de Emergência (<i>Hard Handling</i>)	23
3.4.3 Resistência à Abrasão	23
3.4.4 Resistência ao Rolamento	25
3.4.5 Avaliação do Composto da Banda de Rodagem pelo Nível de $\tan\delta$	26
3.5 EFEITOS DA ADIÇÃO DE CARGAS REFORÇANTES À BORRACHA	27
3.5.1 Efeitos Reforçantes	27
3.5.1.1 Contribuição da Rede Elastomérica	29
3.5.1.2 Efeitos Hidrodinâmicos	29
3.5.1.3 Interação Polímero-Carga: “ <i>Bound Rubber</i> ”	31

3.5.1.4	Interação Carga-Carga: Efeito Payne	33
3.5.1.4.1	Modos de Formação das Redes de Carga	34
3.5.1.4.2	Modelos Propostos para o Efeito Payne	35
3.5.1.4.3	Termodinâmica da Formação da Rede de Carga – Força Diretora	37
3.5.1.4.4	Cinética da Formação da Rede de Carga	40
3.5.2	Efeitos da Adição de Cargas sobre as Propriedades Dinâmicas	42
3.5.3	Sílica Precipitada como Carga Reforçante Principal	43
3.5.3.1	Modificação Superficial da Sílica com Organosilanos	43
3.5.3.1.1	Pneu Verde: Sílica como Carga de Reforço Principal em Bandas de Rodagem	47
3.5.3.2	Modificação Superficial da Sílica com Polímeros ou Modificação Química de Polímeros para Melhoria da Interação Polímero-Carga	48
3.6	EPOXIDAÇÃO DE POLIDIENOS	49
3.6.1	Efeito dos Grupos Epóxido sobre a Vulcanização	51
4.	PARTE EXPERIMENTAL	52
4.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	52
4.1.1	Equipamentos	52
4.1.2	Reagentes e Solventes	53
4.1.3	Sílicas Comerciais	53
4.1.4	Polímeros Líquidos Comerciais	54
4.1.5	Demais Materiais Utilizados nos Compostos de Borracha	54
4.2	EPOXIDAÇÃO DOS POLÍMEROS LÍQUIDOS COMERCIAIS	55
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS LÍQUIDOS	55
4.3.1	Grau de Epoxidação.....	55
4.3.2	Isômeros Configuracionais	56
4.3.3	Massa Molar	58
4.3.4	Denominação dos Polímeros Líquidos	59
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA	59
4.4.1	Pureza e pH	59
4.4.2	Isotermas de Adsorção de Nitrogênio	60
4.4.3	Avaliação da Química Superficial por TGA	62
4.4.4	Avaliação da Química Superficial por FTIR	62
4.4.5	Granulometria Laser	64
4.5	PREPARAÇÃO DA SÍLICA SUPERFICIALMENTE MODIFICADA	65

4.6	PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS	66
4.6.1	Procedimento de Mistura	68
4.7	ENSAIOS REOLÓGICOS	69
4.7.1	Viscosidade Mooney	69
4.7.2	Reometria	69
4.8	VULCANIZAÇÃO DOS COMPOSTOS	70
4.9	MEDIDAS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS (UNI 6065)	71
4.10	RESISTÊNCIA À ABRASÃO	71
4.11	MEDIDA DAS PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS	71
4.11.1	Efeito Payne	71
4.11.2	Varredura de Temperatura	71
4.11.3	Varredura de Deformação	72
4.12	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS (DLC)	72
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLICAS PRECIPITADAS COMERCIAIS	76
5.1.1	Isotermas de Adsorção de Nitrogênio	76
5.1.2	Distribuição de Tamanho de Agregados	82
5.1.3	Avaliação da Química Superficial	84
5.1.3.1	Avaliação da Química Superficial por TGA	85
5.1.3.2	Avaliação da Química Superficial por FTIR	89
5.1.3.3	Efeito da Química Superficial sobre as Propriedades de Reforço	96
5.1.3.4	Caracterização das Sílicas Comerciais quanto à Química Superficial	105
5.2	EPOXIDAÇÃO DOS POLÍMEROS LÍQUIDOS COMERCIAIS	106
5.2.1	Caracterização do PBLH e EpPBLH	106
5.2.2	Caracterização do PBL e EpPBL	111
5.3	MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DA SÍLICA COM POLÍMEROS LÍQUIDOS	111
5.3.1	Escolha da Sílica a ser Modificada	111
5.3.2	Definição das Condições Reacionais	112
5.3.3	Avaliação da Repetibilidade dos Métodos de Mistura	116
5.4	PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS	118
5.5	PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS COMPOSTOS CRUS	124
5.5.1	Experimentos de Varredura de Deformação (RPA)	124
5.5.2	Medidas de Viscosidade Mooney	127

5.6 CINÉTICA DA VULCANIZAÇÃO	128
5.7 DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS (DLC)	133
5.8 PROPRIEDADES MECÂNICAS	134
5.9 RESISTÊNCIA À ABRASÃO	139
5.10 PROPRIEDADES DINÂMICAS	141
5.10.1 Experimentos de Varredura de Deformação (RPA)	141
5.10.2 Experimentos de Varredura de Deformação (Eplexor)	143
5.10.3 Experimentos de Varredura de Temperatura	145
5.11 COMPOSTOS HÍBRIDOS	148
6. CONCLUSÕES	153
7. TRABALHOS FUTUROS	155
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	156
9. ANEXOS	173

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A – área unitária

a – comprimento característico do polímero

a_T – fator de deslocamento

ABS – sistema de frenagem anti-bloqueamento

AR – alongamento de ruptura

b – diâmetro médio da partícula primária de carga

BET – Brunauer-Emmet-Teller

BJH – Barret-Joyner-Halenda

BPST – *British Portable Skid Tester*

BR – borracha de polibutadieno

C – condutividade

C – constante BET

C_α – rigidez lateral de esterço

CBS – N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida

CCA – agregação cinética *cluster-cluster*

cis-BR – borracha de polibutadieno com alto teor de insaturações cis-1,4

CNTP – condições normais de temperatura e pressão

C_p – capacidade calorífica a pressão constante

CV – convencional

C_1 – constante elástica de Flory e Rehner

c_1, c_2 – constantes de WLF

D – dimensão espectral como medida da conectividade do agregado

d – diâmetro da partícula primária

DBP – dibutilftalato

d_f – dimensão fractal de massa

$d_{f,p}$ – dimensão fractal da cadeia principal do cluster CCA

DLC – densidade de ligações cruzadas

DMA – análise dinâmico mecânica

DMESPT – bis(dimetiletoxilispropil)tetrassulfeto

d_{mp} – diâmetro médio dos microporos

DMTA – análise térmica dinâmico mecânica

DP – desvio padrão
 DPR – desvio padrão relativo
DSC – calorimetria exploratória diferencial
 $D[50]$ – diâmetro mediano de partículas
 E' – módulo elongacional de armazenamento
 E'' – módulo elongacional de perda
 E_a – energia de ativação
EGG – estruturas generalizadas Gaussianas
ENR – borracha natural epoxidada
EpBR – borracha de polibutadieno epoxidada
EPDM – borracha de etileno-propileno-dieno
EpPB-g sílica – sílica grafitizada superficialmente com polibutadieno epoxidado
EpPBL – polibutadieno líquido epoxidado
EpPBLH – polibutadieno hidroxilado líquido epoxidado
 f – coeficiente de resistência para partículas assimétricas
 f_o – coeficiente de resistência para partículas simétricas
 f_s – relação entre a maior e menor dimensão da partícula de carga, fator de forma
 F_s – carga lateral aplicada ao pneu
FTIR – espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
 $F_{y\alpha}$ – força lateral resultante
 G' – módulo elástico de cisalhamento
 G'_p – módulo elástico dos agregados individuais
GPC – cromatografia de permeação em gel
 G'_0 – módulo elástico de cisalhamento a baixa deformação
 G'_∞ – módulo elástico de cisalhamento a alta deformação
 G'' – módulo viscoso de cisalhamento
 G''_0 – módulo viscoso de cisalhamento a baixa deformação
 G''_∞ – módulo viscoso de cisalhamento a alta deformação
 G^* – módulo complexo de cisalhamento
 G_f – módulo de cisalhamento para o polímero carregado
 G_N^0 – módulo elástico de cisalhamento no platô
 G_0 – módulo de cisalhamento da matriz

HD – alta dispersibilidade
HPMA – metacrilato de hidroxipropila
IIR – borracha de isobutileno isopreno (butílica)
IV – infravermelho
 k – constante de Boltzmann
 k_{agl} – constante da taxa de aglomeração dos agregados
 k_{queb} – constante da taxa de quebra dos agregados
KMF – Kloczkowski-Mark-Frisch
 m – expoente de Kraus
 M_c – massa molar média entre retículos
MDR – reômetro de cavidade oscilante
 M_e – massa molar média entre entrelaçamentos
MEV – microscopia eletrônica de varredura
MFA – microscopia de força atômica
 MH – torque reométrico máximo
 M_{H_2O} – massa molar da água
 m_i – massa inicial da amostra
 m_i – massa da amostra inchada
 $m_{i,corr}$ – massa inicial corrigida
 ML – torque reométrico mínimo
 Mn – massa molar numérica média
 $M_{Na_2SO_4}$ – massa molar do Na_2SO_4
 m_{SO_3} – massa de SO_3
 M_{SO_3} – massa molar do SO_3
 m_s – massa da amostra seca após inchamento
 $m_{sílica}$ – massa de sílica
 m_{SO_3} – massa de SO_3
 m_{TESPT} – massa de silano TESPT
 M_{TESPT} – massa molar do silano TESPT
 m_0 – massa inicial da amostra antes do inchamento
 $M100$ – módulo a 100% de alongamento
 $M300$ – módulo a 300% de alongamento
 N_A – número de Avogadro
 N_c – número de pontos de reticulação

N_c – número de contatos agregado-agregado remanescentes
 NF – negro-de-fumo
 NR – borracha natural
 N_0 – número de contatos a deformação zero
 N330 HAF – negro-de-fumo de fornalha
 P – grau de polimerização
 p – índice do modo normal de movimento
 P – pressão equilibrada
 P_0 – pressão de saturação
 PBL – polibutadieno líquido
 PBLH – polibutadieno hidroxilado líquido
 phr – partes por cem de borracha
 6PPD – N-1,3-dimetil-butil-N'-fenil-p-fenilenodiamina
 Q – teor de grupos $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ - por unidade de área de sílica
 Q_{epox} – teor de grupos epóxido por unidade de área de sílica
 r – raio da partícula esférica
 R – constante universal dos gases perfeitos
 R – tamanho médio dos agregados de carga
 R_{agl} – taxa de reaglomeração
 R_{queb} – taxa de quebra dos contatos agregado-agregado
 RMN- ^1H – ressonância magnética nuclear de hidrogênio
 RMN- ^{13}C – ressonância magnética nuclear de ^{13}C
 r_{mp} – raio médio de microporos
 r_p – raio de poro no pico da distribuição
 RPA – analisador de processo de borrachas
 rpm – rotações por minuto
 S – superfície específica
 S_{BET} – superfície específica BET
 SBR – copolímero aleatório de estireno-butadieno polimerizado em emulsão
 S_{ext} – superfície específica externa
 S_{mp} – superfície específica ocupada por microporos
 SSBR – copolímero aleatório de estireno-butadieno polimerizado em solução
 S_{tot} – superfície específica total
 t – espessura estatística das camadas de nitrogênio adsorvido a 77K

t – tempo

T – temperatura

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

TDAE – extrato aromático destilado tratado

TESPD – bis(trietoxisililpropil)dissulfeto

TESPT – bis(trietoxisililpropil)tetrassulfeto

T_g – temperatura de transição vítrea

TGA – análise termogravimétrica

THF – tetraidrofurano

t_i – tempo de incubação

T_m – temperatura de fusão cristalina

TMCS – trimetilclorosilano

TMQ – polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidro quinolina

TMS – tetrametilsilano

TR – tensão de ruptura

T_0 – temperatura de referência

t_{90} – tempo ótimo de vulcanização, a 90% de cura

T_{α} – temperatura do máximo de $\tan\delta$

UM – unidade Mooney

V_a – volume específico de adsorvato

VBR – borracha de polibutadieno com alto teor de unidades 1,2-vinil

V_L – volume molar do gás

V_m – volume da monocamada de gás adsorvido

V_{mc} – taxa máxima de cura

V_{mp} – volume de microporos

V_p – volume total de poros

v_r – fração volumétrica de borracha na rede inchada

V_0 – volume molar do agente de inchamento

w – trabalho

W_a – energia adesiva total

W_a^{ab} – componente da energia adesiva relativa às interações ácido-base

W_a^d – componente dispersiva da energia adesiva

W_a^h – componente da energia adesiva relativa às interações por ligações de hidrogênio

W_a^p – componente polar da energia adesiva
 W_{cliv} – energia para clivar reversivelmente um plano unitário paralelo à superfície do sólido
 W_{ff} – energia adesiva total entre as partículas de carga
 W_{fp} – energia adesiva total entre carga e polímero
 w_i – fração mássica de componentes insolúveis
 WK – coeficiente de degradabilidade de agregados
 WLF – William-Landel-Ferry
 W_{pp} – energia adesiva total entre as unidades do polímero
 z – fração mássica de carga no vulcanizado
 α – ângulo de deriva
 α_{OH} – densidade superficial de silanóis
 β – relação entre fração de volume efetivo e fração de volume real da carga
 γ_c – amplitude de deformação na qual o módulo de armazenamento é igual a $G_0'/2$
 γ_s – energia livre superficial do sólido
 γ_s^d – componente dispersiva da energia livre superficial
 γ_s^{sp} – componente específica da energia livre superficial
 $\gamma(t)$ – deformação de cisalhamento senoidal
 γ_0 – amplitude de deformação máxima
 δ – ângulo de fase
 δ – deslocamento químico
 δ_{ag} – distância média entre agregados
 δ_{OH} – concentração de silanóis
 Δ – espessura da camada de borracha imobilizada na superfície da carga
 Δ – constante de difusão de um sistema coloidal
 $\Delta G'$ – diferença entre os módulos de armazenamento de energia a baixa e alta deformação
 ΔH – entalpia de reação
 Δm – perda total de massa
 $\Delta m_{190-1000}$ – perda de massa entre 190 e 1000°C
 ΔW – mudança em energia adesiva para o processo de aglomeração da carga
 Δ_o – constante de difusão de uma partícula simétrica
 ε – coeficiente de absorção molar

ζ – coeficiente de fricção monomérico
 η – viscosidade da matriz polimérica
 η_f – viscosidade do fluido contendo partículas
 η_0 – viscosidade do fluido puro
 $[\mu]$ – módulo intrínseco da partícula de carga
 ρ – densidade
 ρ_r – densidade da matriz elastomérica
 ρ_s – densidade do solvente
 σ – área da seção reta da molécula de N_2
 σ_0 – tensão de resposta à máxima deformação
 $\sigma(t)$ – tensão de resposta senoidal
 τ – torque
 τ – tempo de relaxação segmental
 τ_p – tempo de relaxação de Rouse
 τ_t – torque no instante t
 ϕ – fração volumétrica de carga
 ϕ_{crit} – fração volumétrica crítica de justaposição dos agregados de carga ramificados
 ϕ_{ef} – fração de volume efetivo de carga
 ϕ^+ – concentração crítica de carga na qual a floculação se inicia no modelo CCA
 ϕ^* – concentração de carga no ponto de gel
 χ – parâmetro de interação entre a rede elastomérica e o agente de inchamento
 χ – variável de conversão
 ω – frequência angular

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Número de patentes americanas registradas por década com as descrições/especificações “*skid resistance*”, “*wear resistance*” e “*rolling resistance*”, aplicadas a pneumáticos 1
- Figura 2: Número de patentes americanas registradas por década com a descrição/especificação “*modified silica*”, com aplicação geral ou restrita a pneumáticos 2
- Figura 3: Taxa anual (estimada) de substituição de pneus por veículo nos EUA no período 1913–1973.¹⁸ 6
- Figura 4: Ilustração do ângulo de fase (δ) para o atraso da tensão de resposta em relação à deformação senoidal.²³ 8
- Figura 5: Dependência na frequência dos módulos de cisalhamento de armazenamento (G') e perda (G'') para um típico polímero viscoelástico não reticulado. No gráfico são indicadas as faixas de frequência características dos fenômenos da resistência ao rolamento e aderência no molhado. Adaptado de Rahalkar.²⁷ 9
- Figura 6: Modelo pérola-mola de Rouse-Bueche para uma cadeia polimérica.²⁹ 11
- Figura 7: Representação esquemática dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência (ω) para uma temperatura de referência T_o e uma temperatura $T > T_o$, onde $\log a_T$ é o fator de deslocamento ao longo do eixo da frequência, segundo a equação de WLF. Adaptado de Gent.⁴⁶ 17
- Figura 8: Efeitos da densidade de reticulação sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados. Adaptado de Coran.⁴⁹ 19
- Figura 9: Características críticas de desempenho de um pneumático: O Triângulo Mágico. Adaptado de Quirk.⁵¹ 19

Figura 10: Componentes de um pneu radial. Adaptado de Lindenmuth. ⁵⁷	20
Figura 11: Resistência à derrapagem em pista molhada em função da T_g para compostos contendo borrachas de variadas microestruturas. Adaptado de Nordsiek. ⁵³	21
Figura 12: (a) Deformação lateral no pneu, causada por uma força F_s externamente aplicada. ⁶³ (b) Representação da relação entre a força lateral $F_{y\alpha}$ e o ângulo de deriva α . ⁶⁴	23
Figura 13: Abrasão DIN em função da T_g para compostos contendo borrachas de variadas microestruturas. Adaptado de Nordsiek. ⁵³	24
Figura 14: Desordem estrutural em diferentes escalas de comprimento para elastômeros carregados com negro-de-fumo. ⁷⁷	28
Figura 15: Efeitos contribuintes para o módulo de cisalhamento elástico. ⁷⁷	28
Figura 16: À esquerda, representação esquemática de porções de borracha oclusa nos agregados primários e aprisionada no aglomerado. À direita, detalhe das camadas de <i>rubber shell</i> com diferentes graus de mobilidade	32
Figura 17: Modelo da “ <i>joint rubber shell</i> ”. ¹⁰¹	35
Figura 18: $Tan\delta$ em função da temperatura para variados teores de carga	42
Figura 19: $Tan\delta$ em função da temperatura para compostos contendo 75 phr de sílica silanizada (círculos vazios) e negro-de-fumo (círculos cheios). ²⁴	43
Figura 20: Representação esquemática das reações primária e secundária da sílica com o silano polissulfídico TESPT. ¹³¹⁻¹³⁴	44
Figura 21: Representação esquemática da reação do silano TESPT com um polímero insaturado. ¹³¹⁻¹³⁴	45

Figura 22: Amplitude do efeito Payne em função do tamanho da cadeia alifática do silano. ¹¹⁴	46
Figura 23: Comparação entre as características críticas de desempenho de pneus contendo sílica HD ou negro-de-fumo como carga reforçante no composto da banda de rodagem. ¹⁴¹	47
Figura 24: Modificação superficial da sílica desidroxilada com polímeros aniônicos vivos de baixa massa molar. ¹⁴⁵	49
Figura 25: Reação de epoxidação de dienos via ácido perfórmico gerado “ <i>in situ</i> ”	50
Figura 26: Representação esquemática do provável mecanismo de epoxidação de dienos via perácidos. ¹⁶⁰	50
Figura 27: Produto da reação do 2,3-epoxi-2-metilpentano com o acelerador CBS. ¹⁶³	51
Figura 28: Espectro de RMN- ¹ H de uma amostra de EpPBLH modificada a 26%	56
Figura 29: Espectro de FTIR da amostra comercial LBR-300, onde são indicadas as linhas de base utilizadas para a determinação das absorvâncias nos máximos das bandas assinaladas	57
Figura 30: t-Plot para uma amostra de sílica comercial Huber Zeopol 8745, com os cálculos do diâmetro médio de microporos (d_{mp}) e das superfícies específicas total (S_{tot}) e externa (S_{ext})	61
Figura 31: Espectro FTIR da sílica comercial Zeosil 175GR	63
Figura 32: Determinação do coeficiente WK , segundo patente US 6,180,076 B1	64
Figura 33: Esquema de preparação da sílica superficialmente modificada	65

Figura 34: Esquema experimental para a avaliação dos efeitos do uso da sílica modificada superficialmente com EpPBLH e EpPBL nas propriedades de compostos típicos de bandas de rodagem de pneus de automóveis. Entre parênteses é dada a quantidade de grupos epóxido disponíveis para a reação de grafitização por unidade de superfície externa da sílica.....	66
Figura 35: Exemplo de curva de torque para a 1ª fase de mistura	68
Figura 36: Representação de uma curva reométrica isotérmica. Adaptado de Baarle. ¹⁹¹	70
Figura 37: Isotermas de adsorção (círculos vazios) e desorção (círculos cheios) de N ₂ a 77K para amostras de sílicas comerciais convencionais (a) e HD (b)	77
Figura 38: Gráfico <i>t-plot</i> para amostras de sílicas precipitadas comerciais	79
Figura 39: Distribuição de frequência de poros para amostras de sílicas comerciais, obtidos a partir das isotermas de desorção de N ₂ a 77K, segundo o método BJH ¹⁷⁶ considerando poros cilíndricos	80
Figura 40: Volume cumulativo de poros para amostras de sílicas comerciais, obtidos a partir das isotermas de desorção de N ₂ a 77K, segundo o método BJH ¹⁷⁶ considerando poros cilíndricos	81
Figura 41: Curvas de distribuição granulométrica dos agregados de sílica, obtidas por medidas de difração a laser após tratamento ultrassônico a 100 W (90% pulsado) por 4,5 min	83
Figura 42: Grupos siloxano e diferentes tipos de grupos silanóis presentes na superfície e interior da sílica amorfa. ¹⁷⁸	86
Figura 43: Termogramas das sílicas Rh 175GR, Ev VN3, Hb 8745 e Rh 1165 MP, obtidos segundo procedimento descrito no item 4.4.3	87
Figura 44: Espectro FTIR na região de 1000–850 cm ⁻¹ de algumas amostras selecionadas de sílicas comerciais.	90

Figuras 45 a 56 suprimidas em respeito a segredo industrial.

Figuras 45 a 56 suprimidas em respeito a segredo industrial.

Figura 57: Espectros de FTIR de PBLH não modificado e epoxidado a variados graus.....	107
Figura 58: Espectros de RMN- ¹ H de PBLH não modificado e epoxidado a variados graus. Os sinais A, B, C, D e E são identificados na <i>Figura 28</i>	108
Figura 59: Variação dos teores relativos dos isômeros configuracionais em função do grau de epoxidação para as amostras de EpPBLH.	110
Figura 60: Estrutura química do silano bis(trietoxisililpropil)tetrassulfeto — TESPT.	112
Figura 61: Curvas de DSC a 170°C (condições isotérmicas) para as misturas EH0509 + sílica (11,0.10 ⁻⁶ mol/m ²) e PBLH + sílica, e para os ingredientes puros.	113
Figura 62: Curvas de DSC para as misturas EH0509 e sílica em variadas proporções. Os termogramas foram obtidos sob fluxo de N ₂ e condições isotérmicas, a 170°C.	114
Figura 63: Calor de reação (ΔH) versus teor de grupos epóxido por unidade de superfície externa (Q_{epox}), em $\mu\text{mol/m}^2$. Construído a partir dos dados da <i>Figura 62</i>	115

Figura 64: Isotermas de cura a 170°C para a mistura de EH0509 e sílica a $9,2 \cdot 10^{-6}$ mol/m ² , sem pré-aquecimento (linha interrompida) e com pré-aquecimento a 105°C por 120 min (linha contínua) sob vácuo.	116
Figura 65: Esquema de coleta de amostras para análises termogravimétricas. A mistura é espalhada sobre uma superfície plana de 20x20 cm e dividida em quadrantes, sendo coletadas amostras nas posições indicadas.	117
Figura 66: Termogramas de misturas com razão mássica PBLH/sílica = 0,609, preparadas em gral e moinho de bolas. Ensaio sob atmosfera oxidante (ar), a 10°C/min.	118
Figura 67: Curvas de torque da primeira fase de mistura para os compostos sem agente de modificação superficial (Branco) e contendo os modificantes TESPT (Referência) e EpPBLH a diversos graus de epoxidação.	119
Figura 68: Energia requerida na primeira fase do processo de mistura (F1) em função do grau de epoxidação do EpPBLH (a) e da massa molar do EpPBL (b), utilizados como agentes de modificação superficial da sílica.	120
Figura 69: Curvas de torque da segunda fase de mistura para os compostos sem agente de modificação superficial (Branco) e contendo os modificantes TESPT (Referência) e EpPBLH a diversos graus de epoxidação.	121
Figura 70: Curvas de torque da segunda fase de mistura para os compostos sem agente de modificação superficial (Branco) e contendo os modificantes TESPT (Referência) e EpPBL com variadas massas molares.	122
Figura 71: Energia total requerida nas duas primeiras fases de mistura (formulações dadas na Tabela 4).	123
Figura 72: Dependência dos módulos de cisalhamento elástico (a) e viscoso (b) no percentual de deformação dinâmica a 100°C e 0,100 Hz para os compostos não vulcanizados de referência, branco e contendo sílica tratada com PBLH e EpPBLH.	124

Figura 73: Dependência dos módulos de cisalhamento elástico (a) e viscoso (b) no percentual de deformação dinâmica a 100°C e 0,100 Hz para os compostos não vulcanizados de referência, branco e contendo sílica tratada com EpPBL.	126
Figura 74: Diferença entre os módulos de armazenamento a 1,40% e 1255,5% de deformação ($\Delta G'$) em função do grau de epoxidação do EpPBLH (a) e da massa molar do EpPBL (b) utilizados como agentes de modificação superficial da sílica.	126
Figura 75: Viscosidade Mooney em função do grau de epoxidação do EpPBLH (a) e da massa molar do EpPBL (b) utilizados como agentes de modificação superficial da sílica.....	127
Figura 76: Viscosidade Mooney em função da diferença entre os módulos de armazenamento a 1,40% e 1255,5% de deformação ($\Delta G'$) para compostos contendo sílica modificada superficialmente com polímeros líquidos de diferentes macro e microestruturas epoxidados a variados graus.	128
Figura 77: Tempo ótimo de cura (t_{90}) e variação total de torque ($MH-ML$) em função do grau de epoxidação do EpPBLH e massa molar do EpPBL.	129
Figura 78: Tempo de incubação e velocidade máxima de cura em função do grau de epoxidação do EpPBLH e massa molar do EpPBL.	130
Figura 79: Curvas das derivadas do torque em relação ao tempo obtidas a 170°C e amplitude de oscilação de $\pm 0,5^\circ$ para alguns compostos selecionados.	131
Figura 80: Densidade de reticulação aparente total (DLC) em função do grau de epoxidação do EpPBLH.	133
Figura 81: Propriedades tensão-deformação em função do grau de epoxidação do EpPBLH.	135
Figura 82: Modelo morfológico para explicar o reforço produzido pela imobilização química de cadeias de polímero epoxidado à superfície da sílica.	136

Figura 83: Propriedades tensão-deformação em função da massa molar do EpPBL.	137
Figura 84: Índice de reforço ($M300/M100$) em função do grau de epoxidação do EpPBLH e da massa molar do EpPBL utilizados como agentes de modificação superficial da sílica. ..	138
Figura 85: Abrasão DIN para os compostos vulcanizados em função do grau de epoxidação do EpPBLH e massa molar do EpPBL.	139
Figura 86: Dependência dos módulos de cisalhamento elástico (G') e viscoso (G'') no percentual de deformação dinâmica a 100°C e 0,100 Hz para os compostos vulcanizados de referência, branco e contendo sílica tratada com EpPBLH (a, b) e EpPBL (c, d).....	142
Figura 87: Diferença entre os módulos de armazenamento a 0,56% e 150% de deformação ($\Delta G'$) em função do grau de epoxidação do EpPBLH (a) e da massa molar do EpPBL (b) utilizados como agentes de modificação superficial da sílica.	143
Figura 88: Dependência do módulo elástico elongacional (E') e $\tan \delta$ no grau de epoxidação do EpPBLH e massa molar do EpPBL, para os compostos contendo sílica modificada superficialmente com estes agentes. Experimentos realizados sob deformação dinâmica de $15 \pm 5\%$, 10 Hz, a 23°C (a, c) e 70°C (b, d).	144
Figura 89: Dependência do módulo elástico elongacional (E') e $\tan \delta$ na temperatura para os compostos contendo sílica modificada superficialmente com EpPBLH (a e b) e EpPBL (c e d), sob deformação dinâmica de $\pm 0,1\%$ a 1,0 Hz.	145
Figura 90: Gráficos do $\ln E'$ (a) e $\ln E''$ (b) em função do inverso da temperatura para os compostos vulcanizados de referência (A), branco (B), e contendo sílica tratada com EH0508 (D), EH0513 (E), EH0517 (H) e EH0526 (J).	146
Figura 91: Gráficos do $\ln E'$ (a) e $\ln E''$ (b) em função do inverso da temperatura para os compostos vulcanizados de referência (A), branco (B), e contendo sílica tratada com EB0808 (N), EB2607 (O) e EB4409 (P).	147

Figura 92: Propriedades mecânicas dos compostos híbridos, contendo sílicas silanizada e grafitizadas com EH0513 e EH0526 em variadas proporções.	149
Figura 93: Propriedades dinâmicas dos compostos híbridos, contendo sílicas silanizada e grafitizadas com EH0513 e EH0526 em variadas proporções.	150
Figura 94: (a) Diferença entre os módulos de armazenamento a 1,4% e 1255,5% de deformação ($\Delta G'$) para os compostos crus e (b) abrasão DIN para os compostos vulcanizados híbridos, contendo sílicas silanizada e grafitizadas com EH0513 e EH0526 em variadas proporções.	151

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Características dos polímeros líquidos comerciais utilizados. Os dados de microestrutura de todos os polímeros foram obtidos pela técnica de FTIR em filme líquido sobre KBr, enquanto a massa molar e a T_g do PBLH foram obtidas pelas técnicas de GPC e DSC, respectivamente. As demais características foram fornecidas pelo fabricante. 54
- Tabela 2: Coeficientes de absorção molar (ϵ) para os isômeros configuracionais do polibutadieno, segundo Haslam *et al.*¹⁶⁵ 58
- Tabela 3: Atribuições espectrais no IV para a sílica precipitada amorfa. 63
- Tabela 4: Formulações típicas para compostos de bandas de rodagem de pneus de automóveis. Para efeito de clareza, os polímeros líquidos e sílica são apresentados separadamente. 67
- Tabela 5: Procedimentos de mistura para a primeira e segunda fases, realizadas no reômetro de torque Haake PolyLab. 68
- Tabela 6: Dados experimentais da amostra de referência (A) para o cálculo da DLC 73
- Tabela 7: Características morfológicas de amostras de sílicas comerciais, obtidas através de isotermas de adsorção de N_2 a 77K, usando um modelo de poros cilíndricos. 82
- Tabela 8: Características de distribuição granulométrica dos agregados de sílica, obtidas por medidas de difração a laser após tratamento ultrassônico a 100 W (90% pulsado) em etanol por 4,5 min. 84
- Tabela 9: Características físico-químicas das sílicas comerciais utilizadas neste estudo. 85
- Tabela 10: Teor de água fisicamente adsorvida, concentração de silanóis (δ_{OH}) e densidade superficial de grupos silanóis (α_{OH}) das sílicas comerciais, estimados a partir dos dados termogravimétricos e características físico-químicas relacionadas na *Tabela 9*..... 88

Tabela 11 suprimida em respeito a segredo industrial.

Tabela 12: Características analíticas de sílicas experimentais e comerciais. Os materiais foram classificados quanto à superfície específica BET segundo norma ISO 5794-1. 98

Tabela 13: Propriedades mecânicas dos compostos vulcanizados a base de BR/SSBR, carregados com 33 phr de negro-de-fumo e 35 phr da sílica indicada. 99

Tabela 14 suprimida em respeito a segredo industrial.

Tabela 15: Massa molar numérica média (M_n), determinada por GPC, e quantidades relativas de unidades olefínicas e epoxidadas para as amostras de PBLH comercial e epoxidado, calculadas a partir dos dados espectrais de RMN-¹H e FTIR..... 109

Tabela 16: Valores de massa molar numérica média (M_n) e polidispersão (M_w/M_n) determinados para as amostras de PBLH e EpPBLH..... 110

Tabela 17: Quantidades relativas de unidades olefínicas e epoxidadas para as amostras de EpPBL, calculadas a partir dos dados espectrais de RMN-¹H e FTIR. 111

Tabela 18: Valores de energia de ativação, E_a , obtidos a partir dos experimentos de varredura de temperatura sob deformação dinâmica de $\pm 0,1\%$ a 1,0 Hz. 148

RESUMO

A história do pneumático vem sendo pautada, desde seu início, pelo incessante empenho em atender às crescentes demandas do mercado e indústria automobilística com relação a itens como durabilidade, conforto, segurança e nas últimas décadas, economia de combustível. Na década de 90, consideráveis melhorias em resistência ao rolamento e aderência em pista molhada foram possíveis graças ao surgimento da tecnologia do “pneu verde”, em que o sistema sílica precipitada/organosilano é utilizado em substituição ao negro-de-fumo como carga de reforço principal.

A excelente interação polímero-carga e o baixo consumo de energia necessário para dispersar sílicas modificadas superficialmente têm sido as principais motivações do recente interesse em processos de revestimento polimérico de sílicas para utilização em pneus. No presente trabalho, é apresentada uma alternativa de processo simples, de baixo custo e ecologicamente correta para a grafitação da sílica com polímeros líquidos epoxidados. As sílicas organicamente modificadas foram utilizadas como carga de reforço em compostos típicos para bandas de rodagem de pneus de automóveis.

Estudos preliminares indicaram um ponto de saturação superficial da sílica com grupos epóxido de $9,0 \times 10^{-6}$ mol/m², ou 5,4 grupos por nm² de superfície externa, valor que se aproxima da disponibilidade superficial máxima de silanóis, ou constante físico-química de Zhuravlev: 4,9 OH/nm². As características de processabilidade dos compostos crus e propriedades dos vulcanizados foram grandemente afetadas pelo grau de modificação, massa molar e microestrutura do polibutadieno líquido utilizado no revestimento da sílica. Os resultados dinâmico-mecânicos revelaram comportamentos superiores aos do composto silanizado com bis(trietoxisililpropil)tetrassulfeto (TESPT) com relação à histerese a baixa temperatura e módulo elástico, indicando superiores características de tração em pista molhada e manobras no limite de aderência (*hard handling*), apontando para o promissor emprego deste sistema de reforço em pneus de automóveis de alto desempenho.

ABSTRACT

The history of the tire has been guided since its beginning by the ceaseless commitment to meet the growing demands of the market and automotive industry for items such as durability, confort, safety and in recent decades, fuel economy. In the 90s, a considerable improvement in rolling resistance and wet traction characteristics was possible thanks to the emergence of the green tire technology, in which precipitated silica is used in conjunction with an organosilane as reinforcing filler, in substitution of carbon black.

The excellent polymer-filler interaction and low energy consumption required to disperse surface modified silicas have been the main motivations behind the recent interest in processes for coating silica for use in tires. In this work we present a simple, low cost and environmental friendly process to grafting on silica surface with epoxidized liquid polymers. The organically modified silicas were used as reinforcing filler in typical tire tread compounds for cars.

Preliminary studies indicated a saturation point of the silica surface with the epoxy groups of $9,0 \times 10^{-6}$ mol/m², or 5,4 groups/nm² of external surface. This value approaches the maximum concentration of silanol groups on the surface of silica, or Zhuravlev physical-chemical constant: 4,9 OH/nm². The processability characteristics of the crude compounds and the properties of the vulcanizates were greatly affected by the degree of modification, molar mass and microstructure of the epoxidized polybutadiene used for coating the silica surface. The dynamic-mechanical behavior was superior than the compound using bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide (TESPT) as coupling agent, regarding the storage modulus and hysteresis at low temperature, which is an indicative of superior performances in wet grip and emergency maneuvers (hard handling) characteristics. So, the results are pointing to the promising use of this reinforcement system for high performance car tires.

1. INTRODUÇÃO

Desde seu início, a indústria de pneumáticos vem empenhando crescentes esforços para que seus produtos possam acompanhar a evolução da indústria automobilística e atender às crescentes demandas do mercado com relação a itens como resistência a derrapagens (*skid resistance*), resistência à abrasão (*wear resistance*) e baixa resistência ao rolamento (*rolling resistance*).¹ Conforme é apresentado na *Figura 1*, o aspecto durabilidade tinha a atenção especial dos fabricantes e pesquisadores até a década de 80. Porém, o número de patentes aplicadas a pneumáticos ligadas ao tema “*rolling resistance*” assumiu posição de destaque na última década, provavelmente refletindo a preocupação mundial com o nível das emissões atmosféricas nos grandes centros urbanos e o esgotamento dos recursos energéticos não renováveis. Com relação ao item segurança, apesar de ser alegadamente de importância primordial,² tem recebido menor atenção que os demais itens de desempenho ao longo dos 40 anos pesquisados.

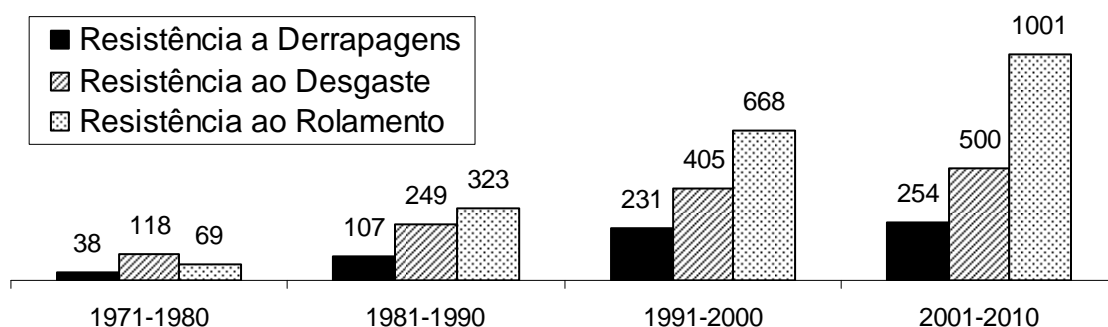


Figura 1: Número de patentes americanas registradas por década com as descrições/especificações “*skid resistance*”, “*wear resistance*” e “*rolling resistance*”, aplicadas a pneumáticos.

Em trabalhos recentes, Rocha³ e Jacobi⁴ demonstraram que as borrachas epoxidadas de SBR (copolímero aleatório de estireno-butadieno) e BR (polibutadieno) apresentam eficiente interação com sílica precipitada, resultando em compostos com baixa formação de rede de carga e histerese mais elevada a baixas temperaturas, em relação aos compostos que utilizaram o silano bis(trietoxisililpropil)tetrassulfeto (TESPT) como agente de acoplamento. Este comportamento poderia resultar em bandas de rodagem com mais baixa resistência ao rolamento e mais elevada resistência a derrapagens e aderência em pista molhada. Também foi observado que este processo de enxertia da sílica *in situ*, via mistura reativa, pode ser

facilmente monitorado e controlado, consistindo em uma importante vantagem tecnológica sobre o tradicional processo de acoplamento com silanos bifuncionais. Por outro lado, o aumento no teor de borracha ligada resultante deste processo (os agregados de sílica enxertados superficialmente agem como pontos de reticulação) tornaram estes compostos de difícil processabilidade.⁴ Uma alternativa para compensar tais dificuldades seria a enxertia da sílica com borrachas líquidas epoxidadas (natural ou sintéticas).⁵ Considerando que estes polímeros de baixa massa molar podem ser produzidos através da modificação química de oligômeros e borrachas depolimerizadas⁶ (a partir de pneus usados, por exemplo), a produção de materiais ambientalmente corretos é outra importante possibilidade a ser mencionada, além da economia proporcionada pela substituição parcial das borrachas de alta massa molar.

Na *Figura 2* é apresentado o resultado da pesquisa acerca do registro de patentes americanas que tratam do tema sílica modificada superficialmente. Como pode ser observado, o interesse no assunto tem crescido significativamente desde os anos 70. Com relação à aplicação em pneumáticos, porém, o número de patentes registradas é comparativamente muito pequeno, ainda que tenha havido um aumento expressivo na última década em relação às precedentes.

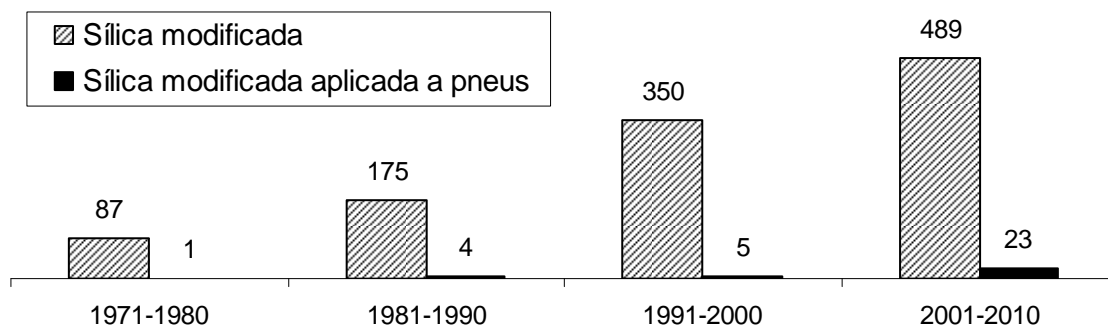


Figura 2: Número de patentes americanas registradas por década com a descrição/especificação “*modified silica*”, com aplicação geral ou restrita a pneumáticos.

A excelente interação polímero-carga e baixo consumo de energia necessário para dispersar sílicas modificadas superficialmente têm sido as principais motivações do recente interesse em processos de revestimento polimérico de sílicas para utilização em pneus. Porém, apesar do potencial tecnológico, econômico e ecológico, até o momento não foram encontradas patentes compreendendo o processo de enxertia superficial da sílica precipitada com polímeros epoxidados de baixa massa molar via reação no estado sólido, o qual é o objetivo desta pesquisa.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo geral a produção de sílicas modificadas superficialmente com polímeros epoxidados de baixa massa molar, via mistura reativa, e a investigação do efeito da microestrutura, massa molar e grau de epoxidação dos oligômeros sobre as propriedades dos vulcanizados. Para atender a estes propósitos, as seguintes atividades foram realizadas:

- Caracterização morfológica e físico-química de sílicas precipitadas comerciais, visando a obtenção de critérios para a definição da sílica a ser utilizada na continuidade do trabalho;
- Epoxidação de polidienos líquidos comerciais a variados graus com ácido perfórmico gerado *in situ*, suas purificações e caracterizações;
- Mistura mecânica das borrachas líquidas epoxidadas com sílica precipitada e utilização de métodos térmicos para o estudo do grau de saturação superficial da sílica com grupos epóxido e avaliação da cinética reacional;
- Emprego da sílica modificada superficialmente em formulação típica para bandas de rodagem de pneus de automóveis. Avaliação das características de processamento destes compostos, bem como das propriedades mecânicas e dinâmicas dos vulcanizados. Comparação destes resultados com os obtidos para compostos convencionais (sílica silanizada).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ASPECTOS HISTÓRICOS DA EVOLUÇÃO TECNOLÓGICA DO PNEU

A borracha não foi sempre tão útil quanto é hoje. No início, os artefatos não mantinham a forma, eram pegajosos quando fazia calor e inflexíveis no frio. Porém, após a invenção da vulcanização por Charles Goodyear em 1839, a demanda mundial de borracha aumentou rapidamente. Nos EUA, a indústria de produtos de borracha vulcanizada começou em 1843, com a instalação da primeira fábrica em Naugatuck, Connecticut.^{7,8}

A indústria de pneumáticos teve seu início com a produção de pneus de bicicleta. Logo após a descoberta da vulcanização, as bicicletas usavam pneus maciços, os quais eram resistentes, duráveis e absorviam choques. Porém, embora representassem um grande avanço, esses pneus eram muito pesados e não proporcionavam conforto ao guiar.⁸ O primeiro pneu inflado a ar foi patenteado na França pelo engenheiro escocês Robert William Thomson, em 1846 (em 1847 nos EUA), e consistia de um cinto tubular elástico feito de lona emborrachada e recoberto por um invólucro de couro resistente que era fixado à roda da carruagem.⁹

Quatro décadas depois, em 1888, o veterinário escocês John Boyd Dunlop inventa o primeiro pneumático para bicicletas. No entanto, dois anos mais tarde ele seria oficialmente informado de que a sua patente era inválida, em função da patente anterior de Thomson. Dessa vez, porém, o pneumático ganharia a atenção do público, pois as bicicletas estavam se tornando extremamente populares e o pneu inflado, mais leve que o maciço, proporcionava muito maior conforto.⁸

A partir de então, o investimento em inovação foi inicialmente focado em fazer o pneu montar no aro sem deslizar, e ao mesmo tempo fazê-lo de fácil substituição. Assim, em 1890 Charles K. Welch inventa o pneu desmontável, com talões reforçados com fios de aço, e marca um avanço importante na história do pneumático. Um ano mais tarde, Charles H. Woods patenteia a válvula de ar. Juntas, essas inovações deram origem ao pneu Dunlop com câmara de ar independente.¹⁰⁻¹³

Mas a demanda por inovação não cessou quando esse objetivo foi atendido. Quando os primeiros experimentos com veículos motorizados foram iniciados, ninguém poderia imaginar que pneus similares aos que existiam até então poderiam ser utilizados em máquinas tão pesadas. A primeira exceção foram os irmãos Michelin, que em 1891 anunciaram que sua empresa produziria o primeiro pneumático para automóveis. Eles testaram o novo pneu em

três carros na corrida Paris-Bordeaux-Paris, em 1895, e somente um dos carros terminou a prova, como último dos nove participantes finalistas (eles tiveram que substituir 12 pneus e 22 câmaras). Assim, um novo desafio surgia: aumentar a resistência e durabilidade dos pneumáticos. Na extensa lista de melhorias experimentadas, uma das mais importantes foi o emprego de tecido *cord* (cabo) como elemento de reforço estrutural, introduzido no Reino Unido por volta de 1903 pela empresa *Palmer Tyre*. Com o tecido *cord* foi possível eliminar os fios transversais (trama) de algodão das lonas, e conseqüentemente a abrasão resultante do atrito entre os fios. Apesar disso, os pneus *cord* eram caros de se produzir, motivo que acabou retardando a sua difusão. Em 1917 as vendas de pneus *cord* representavam apenas 10%, tendo se elevado a 59% em 1924.^{14,15}

Outra descoberta fundamental ocorreu em 1904, quando o químico chefe da *India Rubber, Gutta Percha and Telegraph Works*, S. C. Mote, descobriu que o negro-de-fumo, usado como pigmento por fabricantes de tintas, apresentava propriedades reforçantes na borracha. Porém, foi somente após 1912 que este “ingrediente secreto” passou a ser utilizado em pneus pela *Diamond Rubber Co.* de Akron, Ohio. Assim, além do expressivo aumento na resistência ao rasgo, os pneus que até então eram brancos (óxido de zinco era utilizado como carga reforçante) passaram a ter a cor preta.^{16,17}

Na medida em que os automóveis tornaram-se mais pesados e rápidos, as preocupações com a segurança começaram a se tornar mais evidentes. Em 1908 Frank Seiberling inventa uma máquina para fazer sulcos na banda de rodagem dos pneus para melhorar a tração, introduzindo assim o primeiro pneu anti-derrapagens. Mais tarde, já na década de 20, surge um novo marco no desenvolvimento tecnológico do pneumático: o “pneu balão”. O segredo por trás deste novo conceito era reduzir a pressão interna através da mudança na forma do pneu, de seção reta circular para elíptica. Assim, sua vida útil aumentou de duas a três vezes e seu desempenho mais suave neutralizou as vibrações e permitiu ao condutor guiar a maior velocidade.^{13,14,18,19}

O resultado dos investimentos em inovação nas primeiras décadas do século XX pode ser ilustrado no gráfico da *Figura 3*. A taxa de substituição, que era de 5 pneus por automóvel ao ano no período de 1910-1917, caiu para menos de 1,5 no final dos anos 30, sendo preciso destacar que no período também houve melhorias nas estradas e aumento nas distâncias percorridas.^{18,19}

O pneu radial foi inventado em 1913 por Gray e Sloper da *Palmer Tyre Company* (Reino Unido), mas somente entrou em produção comercial em 1948, através da Michelin. Tecnicamente, o pneu radial difere do diagonal na maneira como os cordonéis da carcaça

estão dispostos no pneu: nos pneus diagonais eles estão em ângulo em relação à direção de rotação, enquanto que nos radiais eles estão perpendiculares. Na prática, os dois pneus diferem substancialmente em desempenho. O pneu radial oferece mais segurança com uma melhor frenagem e desempenho em curvas, além de proporcionar maior economia de combustível. A maior diferença, entretanto, está na durabilidade: Enquanto o pneu diagonal tem uma expectativa de vida útil de cerca de 20.000 km, o pneu radial pode durar três vezes mais.²⁰

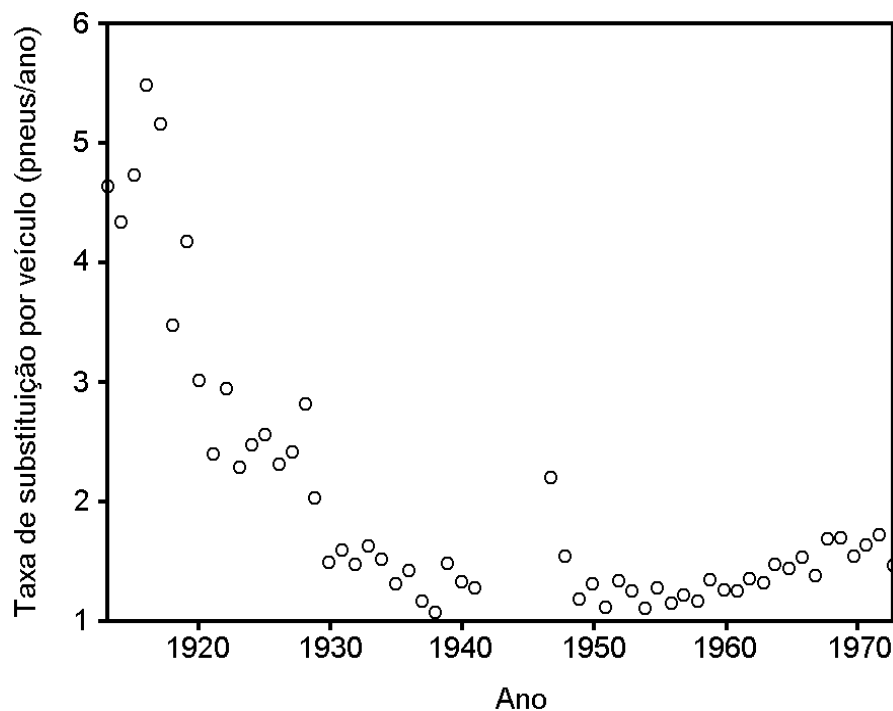


Figura 3: Taxa anual (estimada) de substituição de pneus por veículo nos EUA no período 1913–1973.¹⁸

Dado esse revolucionário avanço, já na década de 50 os grandes produtores europeus iniciaram a produção de seus pneus radiais. Assim, do total de pneus comercializados na França em 1970, 98% já eram radiais. O restante da Europa e o Japão seguiram a mesma tendência, enquanto que, surpreendentemente, nos EUA esse índice era de apenas 2%. A razão deste atraso ficou por conta da indústria automobilística americana, que rejeitava a idéia de ter de desenvolver novas suspensões para seus automóveis. A transição, portanto, acabou acontecendo nos anos 70, época marcada pela crise do petróleo e severa recessão da indústria automobilística norte-americana.²⁰

A última grande inovação introduzida na tecnologia dos pneumáticos foi a substituição do negro-de-fumo por sílica como carga de reforço principal, com a vantagem de reduzir a

resistência ao rolamento dos pneus (redução no consumo de combustível) e, simultaneamente, melhorar as propriedades de tração em pista molhada. A produção comercial dos primeiros tipos de sílica precipitada foi iniciada em 1948, pela *Columbia Chemical Division* da *Pittsburgh Plate Glass Co.* No entanto, as propriedades reforçantes nos compostos de borracha eram relativamente baixas se comparadas às proporcionadas pelo negro-de-fumo. No final dos anos 60 foram feitas as primeiras tentativas de emprego de organossilanos em compostos carregados com sílica, mas foi a introdução do silano bis(trietoxisililpropil)-tetrassulfeto (TESPT) pela *Degussa*, em 1972, que abriu caminho para o desenvolvimento da *tecnologia do pneu verde*, introduzida pela *Michelin* no início dos anos 90. Estima-se que a capacidade de economia de combustível proporcionada pelo “pneu verde” seja de 3 a 4% em relação aos pneus que utilizam negro-de-fumo como carga reforçante, correspondendo a uma redução de 20% na resistência ao rolamento.^{2,17,21,22}

3.2 PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS

Dado que o desempenho do pneu é fortemente influenciado pelas propriedades viscoelásticas da borracha reforçada por carga, o entendimento das bases da teoria da viscoelasticidade se faz necessário. 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:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad \text{Equação 1}$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \cdot \cos(\delta) + \sigma_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \text{sen}(\delta) \quad \text{Equação 2}$$

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 qual é ilustrado graficamente na *Figura 4*. 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:

$$G' = (\sigma_o / \gamma_o) \cdot \cos(\delta) \quad \text{Equação 3}$$

$$G'' = (\sigma_o / \gamma_o) \cdot \sin(\delta) \quad \text{Equação 4}$$

Em que G' é a componente em fase e G'' a componente fora de fase com a deformação dinâmica.

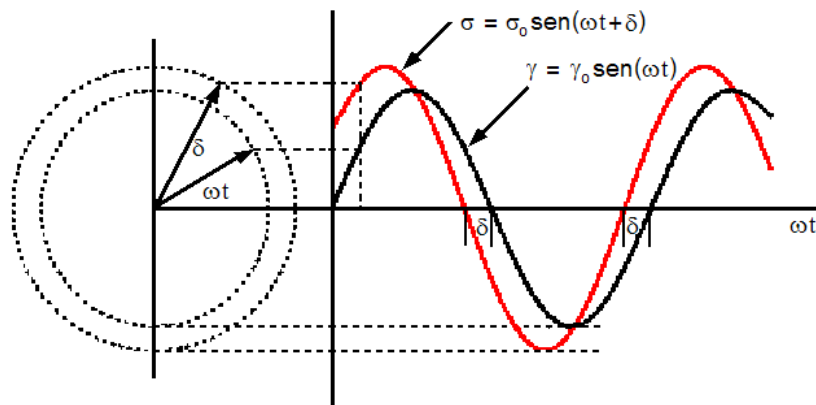


Figura 4: Ilustração do ângulo de fase (δ) para o atraso da tensão de resposta em relação à deformação senoidal.²³

A correlação entre tensão e deformação dinâmica é expressa pela combinação das equações 3 e 4, conforme segue:

$$\sigma(t) = \gamma_o \cdot [G' \cdot \sin(\omega t) + G'' \cdot \cos(\omega t)] \quad \text{Equação 5}$$

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

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{Equação 6}$$

Ou,

$$G^{*2} = G'^2 + G''^2 \quad \text{Equação 7}$$

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:

$$\tan \delta = G'' / G'$$

Equação 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.²³⁻²⁶ Na *Figura 5* é apresentado um típico espectro viscoelástico linear de um polímero não reticulado, onde são indicadas as faixas de frequência características dos fenômenos da resistência ao rolamento e aderência no molhado.

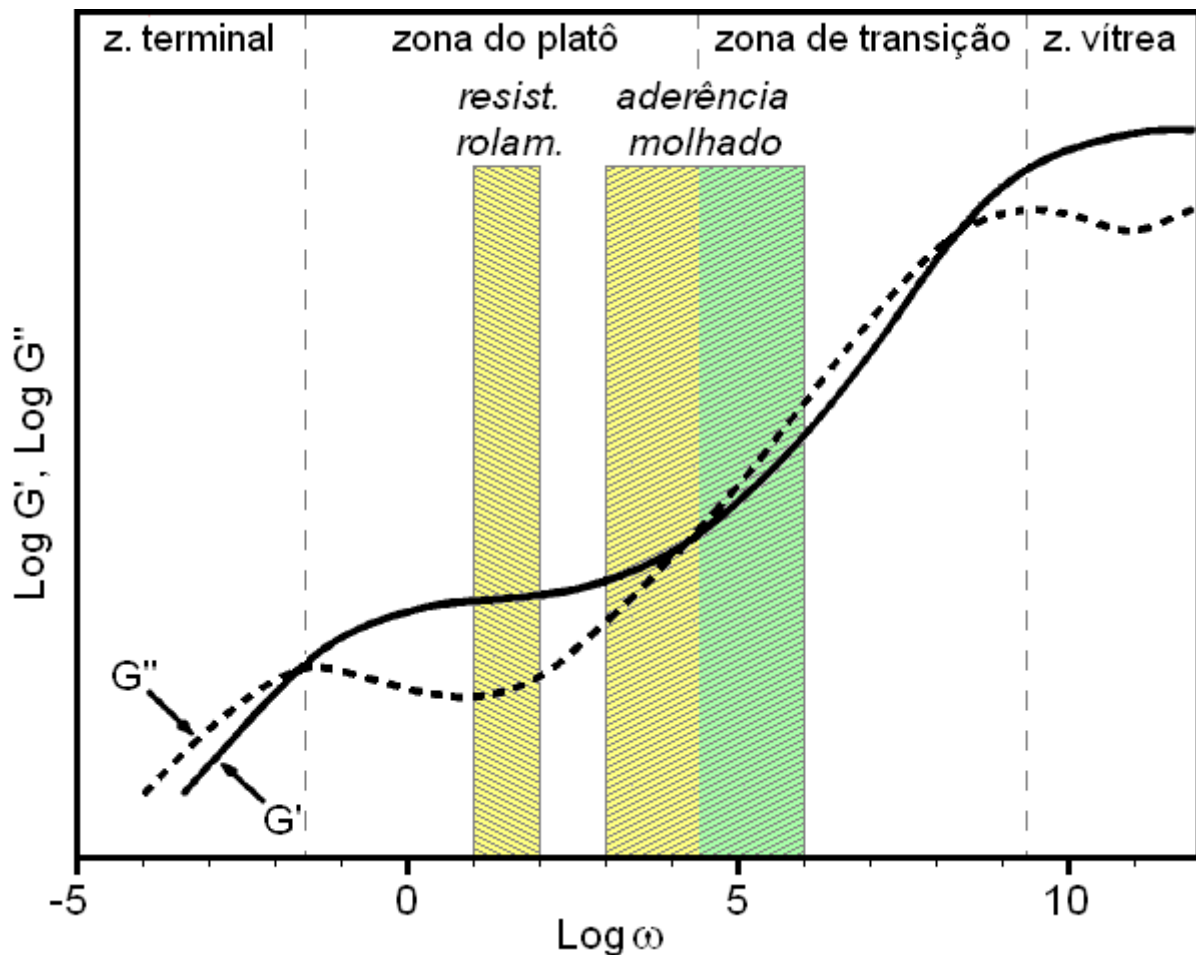


Figura 5: Dependência na frequência dos módulos de cisalhamento de armazenamento (G') e perda (G'') para um típico polímero viscoelástico não reticulado. No gráfico são indicadas as faixas de frequência características dos fenômenos da resistência ao rolamento e aderência no molhado. Adaptado de Rahalkar.²⁷

São evidentes quatro regiões no espectro: A região terminal, região do platô, região da transição e região vítrea. G' e G'' são os módulos de armazenamento e de perda em cisalhamento, respectivamente. A dependência destes módulos na frequência resulta da mobilidade dos segmentos e cadeias do polímero:

Zona terminal – Nesta região o polímero se comporta como um fluido viscoelástico. A frequência aplicada nessa região é baixa, e assim grandes segmentos da molécula (superiores à massa molar entre os entrelaçamentos, Me) participam do movimento. A teoria de Doi-Edwards³⁰ pode ser aplicada nesta região em algumas situações, especialmente para polímeros monodispersos.

Zona do platô – Na medida em que a frequência aumenta, os entrelaçamentos das cadeias passam a agir como pontos de reticulação, pois seus movimentos não são mais capazes de acompanhar a deformação aplicada durante o ciclo. O polímero entra na região do platô e assume o comportamento de um sólido elástico, com G' aproximadamente constante. O módulo no platô, G_N^o , está diretamente relacionado à densidade de entrelaçamentos.

Zona de transição – A frequência nessa região é tão elevada que os grandes segmentos de cadeia não conseguem se mover em resposta à tensão aplicada, e o movimento se dá por pequenos segmentos, inferiores a Me . O movimento aqui é essencialmente do tipo Rouse,³¹ com algumas restrições. A região de transição representa o estado intermediário entre o elástico (região do platô) e o vítreo. Mesmo no caso de polímeros levemente reticulados, a densidade de entrelaçamentos domina a dinâmica molar nesta região, que no entanto é alargada pela presença de cargas.

Zona vítrea – Na medida em que a frequência aumenta, diminui ainda mais o alcance dos movimentos segmentais. Na região vítrea a maioria dos movimentos está essencialmente congelada, a dissipação energética é muito baixa e o comportamento do polímero assemelha-se ao estado vítreo.^{27,28}

3.2.1 Dinâmica Macromolecular

O movimento das cadeias poliméricas pode se dar de duas formas: As cadeias podem alterar sua conformação geral ou podem mover-se em relação às cadeias vizinhas. Ambos os movimentos são induzidos por processos térmicos aleatórios e podem ser considerados como casos particulares do movimento Browniano, o qual prevê que a distância a qual um centro de

massa difundirá será proporcional à raiz quadrada do tempo. A temperaturas suficientemente elevadas, a difusão dos centros de massa segue uma dependência de Arrhenius. O movimento lateral das cadeias por simples translação é grandemente impedido pela presença das longas cadeias vizinhas e seus entrelaçamentos. Assim, a difusão ocorre somente através de muitos movimentos cooperativos.^{29,30} Dada a estreita relação com o tema em desenvolvimento, o tratamento teórico de Rouse-Bueche para a difusão de cadeias poliméricas é discutido a seguir.

3.2.1.1 Modelo de Rouse-Bueche^{31,32}

Em sua proposta original, a teoria de Rouse era aplicável a soluções diluídas de polímeros amorfos. Segundo o modelo, uma cadeia polimérica pode ser considerada como uma sucessão de submoléculas longas o suficiente para constituírem novos aleatórios, isto é, possuírem uma distribuição Gaussiana de vetores. Estes segmentos podem armazenar energia devido ao decréscimo em entropia associado com a restrição no número de configurações que podem assumir. Assim, cada segmento pode ser representado por uma mola Hookeana conectada a outros segmentos por junções (pérolas), originando o conhecido modelo “pérola-mola” (Figura 6).

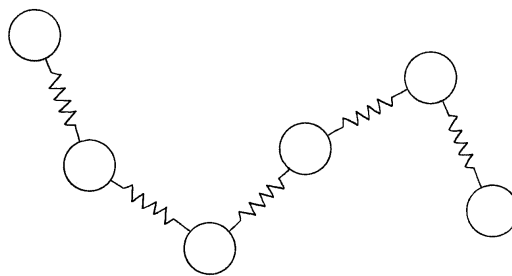


Figura 6: Modelo pérola-mola de Rouse-Bueche para uma cadeia polimérica.²⁹

A resistência encontrada pela pérola para mover-se em suas proximidades é caracterizada pelo coeficiente de fricção monomérico, sendo assumido que um valor médio deste possa ser atribuído a todas as pérolas. A fricção intramolecular (resistência encontrada por um segmento a outro segmento da mesma molécula) é negligenciada. O movimento simultâneo das pérolas é descrito por uma série de modos cooperativos (modos normais de

movimento). Quando é aplicada uma tensão ao sistema, há uma variação de energia livre associada à diminuição de entropia resultante da configuração não aleatória estabelecida. Ao mesmo tempo, surge uma tendência em difundir através de um estado aleatório, sujeito às restrições impostas pelos segmentos moleculares vizinhos e também pela rigidez da molécula. A partir deste princípio, são calculadas as energias dissipada e armazenada durante o ciclo de deformação dinâmica. Na teoria de Zimm,³³ a força em cada pérola é calculada como a soma da força de arrasto hidrodinâmico pelo solvente, a força associada com os movimentos Brownianos e as forças Hookeanas exercidas pelas duas moléculas vizinhas. As forças inerciais são negligenciadas. Deriva-se então a contribuição do soluto para a tensão de cisalhamento sob deformação dinâmica, a partir da qual são obtidos o módulo e viscosidade complexos. Ambos os tratamentos fornecem o mesmo resultado para o comportamento viscoelástico linear, desde que a interação hidrodinâmica seja desprezada. O parâmetro importante o qual descreve a dinâmica macromolecular de Rouse é o tempo de relaxação de Rouse, τ_p , dado pela *Equação 9*:

$$\tau_p = \frac{a^2 P^2 \zeta}{6\pi^2 p^2 kT} \quad \text{Equação 9}$$

Onde a é o comprimento característico do polímero, P é o grau de polimerização, ζ é o coeficiente de fricção monomérico, p é um índice que designa o modo normal de movimento, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. O tratamento original de Rouse, o qual foi desenvolvido para soluções diluídas, foi subsequentemente modificado para polímeros monodispersos e polidispersos em massa. Assim, as expressões para os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') para polímeros monodispersos são:^{29,30,34-36}

$$G' = (\rho RT / M) \sum_{p=1}^N \omega^2 \tau_p^2 / (1 + \omega^2 \tau_p^2) \quad \text{Equação 10}$$

$$G'' = (\rho RT / M) \sum_{p=1}^N \omega \tau_p / (1 + \omega^2 \tau_p^2) \quad \text{Equação 11}$$

Como já citado no item **3.2**, na região de transição vítrea o movimento se dá através de pequenos segmentos, de massa inferior à massa molar entre entrelaçamentos (Me), o que

habilita a teoria de Rouse a explicar a dinâmica macromolecular nessa região. Assim, nas equações acima o valor de P representa o número de unidades monoméricas entre os pontos de entrelaçamento (obtido a partir de Me), e $M = Me$. O modelo de Rouse prediz que na região da transição G' e G'' sejam aproximadamente iguais, e portanto $\tan\delta \sim 1$ e independente de ω . Esta previsão é confirmada experimentalmente para a maioria das borrachas apenas sobre parte da região de transição, já que são observadas diminuições em $\tan\delta$ a altas e baixas frequências; a primeira estando associada com a entrada na região vítrea e a última com a zona do platô, a qual está fisicamente relacionada aos entrelaçamentos.^{27,30}

De certa forma, a abordagem de Rouse leva a um modelo bastante simplificado, que no entanto captura a característica fundamental que distingue macromoléculas de simples líquidos: a “conectividade” do polímero. Depois de várias décadas, modificações do modelo de Rouse para a região de transição continuam sendo propostas, em muitos casos motivadas pela relação entre a dinâmica molecular nesta região e o fenômeno de resistência a derrapagens, principalmente em pista molhada. Existem muitas propostas de extensão do modelo de Rouse, de cadeias lineares para outros sistemas poliméricos, as quais eventualmente levam ao conceito de estruturas generalizadas Gaussianas (EGG).^{27,28,37-39}

3.2.2 Temperatura de Transição Vítrea, T_g

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 -100 a -30°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.^{25,26,40-42}

3.2.2.1 Fatores que Influenciam a T_g

Uma vez que a T_g possa 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. 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.^{25,26,40,42}

Dentre os fatores que influenciam a T_g , destacam-se:

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 molar.^{25,40,42}

Flexibilidade da cadeia: Para polímeros com cadeias mais flexíveis, a energia de ativação necessária para as mudanças conformacionais é menor, podendo ocorrer a temperaturas mais baixas. Portanto, a T_g destes polímeros será mais baixa do que daqueles com cadeias mais rígidas, em geral os que contenham estruturas cíclicas na cadeia principal.^{25,40,42}

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, aumento na 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 .^{25,42}

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.^{25,42}

Reticulação: A reticulação do polímero exerce um efeito de aproximação das moléculas, reduz sua mobilidade e o número de pontas soltas, fazendo com que haja um leve incremento na T_g .²⁵

Agentes plastificantes: A adição de pequenas moléculas a um determinado polímero exercerá o efeito de afastamento das cadeias, promovendo o aumento do volume livre.^{25,41}

3.2.2.2 Métodos de Determinação da T_g

A T_g pode ser tomada como a temperatura na qual o tempo de relaxação segmental (τ), medido por qualquer que seja a técnica, atinge um tempo arbitrário predominantemente longo, convencionalmente maior do que as escalas de tempo experimentais (> 100 s). Termodinamicamente, a T_g é considerada como uma transição de pseudo-segunda ordem. Ou seja, durante este evento não se observa uma descontinuidade 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 à 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 taxa 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.^{26,29,38,43,44}

Dentre os principais métodos de determinação da T_g , destacam-se:

Métodos dinâmico-mecânicos: Uma vez que a noção de transição entre os estados vítreo e elástico deriva de um comportamento de abrandamento, os métodos mecânicos proporcionam uma determinação mais direta da T_g . Os métodos de uso mais difundido são as análises dinâmico-mecânicas (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 do máximo de $\tan \delta$, designada como T_α por alguns autores, é normalmente tomada como a T_g .^{26,29,43,45}

Métodos térmicos: O meio mais comum de acessar a T_g é via medidas de capacidade calorífica a pressão constante (C_p), usualmente através da técnica de calorimetria exploratória diferencial, DSC. 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 é uma propriedade térmica facilmente detectável. Uma amostra do material a analisar e outra de referência (material inerte, com C_p similar) são submetidas a um programa de aquecimento ou resfriamento. O equipamento então registra a diferença de

temperatura 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 C_p isto aparece como uma descontinuidade na linha de base. A T_g medida por esta técnica é também uma função da taxa de aquecimento.^{26,43}

Métodos magnéticos: As análises de largura de linha em RMN ^1H baseiam-se no fato que os núcleos de hidrogênio, sendo simplesmente prótons, possuem um momento magnético e portanto precessam sob a imposição de um campo magnético alternante, em especial a frequências de rádio. Abaixo da T_g as interações entre os dipolos magnéticos de diferentes núcleos de hidrogênio são mais fortes, resultando em um sinal largo. Na medida em que aumenta a mobilidade dos segmentos de cadeia com o incremento da temperatura através da T_g , a distribuição de orientações dos prótons em torno de um dado núcleo torna-se progressivamente mais aleatória, afinando o sinal.²⁹

3.2.3 Princípio da Superposição Tempo-Temperatura

É necessário conhecer os valores de G' , G'' e $\tan\delta$ na frequência e temperatura em que a borracha está sendo utilizada, dado que as propriedades do pneu dependem fortemente dessas variáveis.

Para um dado polímero, o comportamento das propriedades dinâmicas em função da temperatura depende da escala de tempo do experimento. Desta forma, uma vez que todos os movimentos moleculares são afetados de maneira similar, o princípio da superposição tempo-temperatura assegura que a medida de uma determinada propriedade (G' , G'' ou $\tan\delta$) a uma dada temperatura de referência T_o e frequência ω é essencialmente equivalente a uma outra, a T e ωa_T . A validade desse princípio deve-se ao fato de que os vários tempos de relaxação τ , pertencentes a um dado processo de relaxação, possuem a mesma dependência na temperatura.

Na *Figura 7* é mostrada a dependência de G' e G'' na frequência de deformação. Quando a temperatura é aumentada de T_o para T , as curvas são deslocadas lateralmente por uma distância fixada $\log a_T$ no eixo do logaritmo da frequência, onde $\log a_T$ reflete a mudança na resposta do tempo de relaxação quando a temperatura passa de T_o para T . Assim, o fator de deslocamento a_T é definido como a razão entre os tempos de relaxação nas temperaturas T e T_o , de acordo com a *Equação 12*:

$$a_T = \alpha(T)/\alpha(T_o)$$

Equação 12

Para polímeros amorfos a dependência do fator de deslocamento a_T na temperatura é expressa pela equação de WLF (William-Landel-Ferry):⁴⁷

$$\log a_T = [-c_1(T - T_o)]/[c_2 + (T - T_o)]$$

Equação 13

Onde c_1 e c_2 são constantes e dependem da natureza do polímero e da temperatura de referência escolhida.

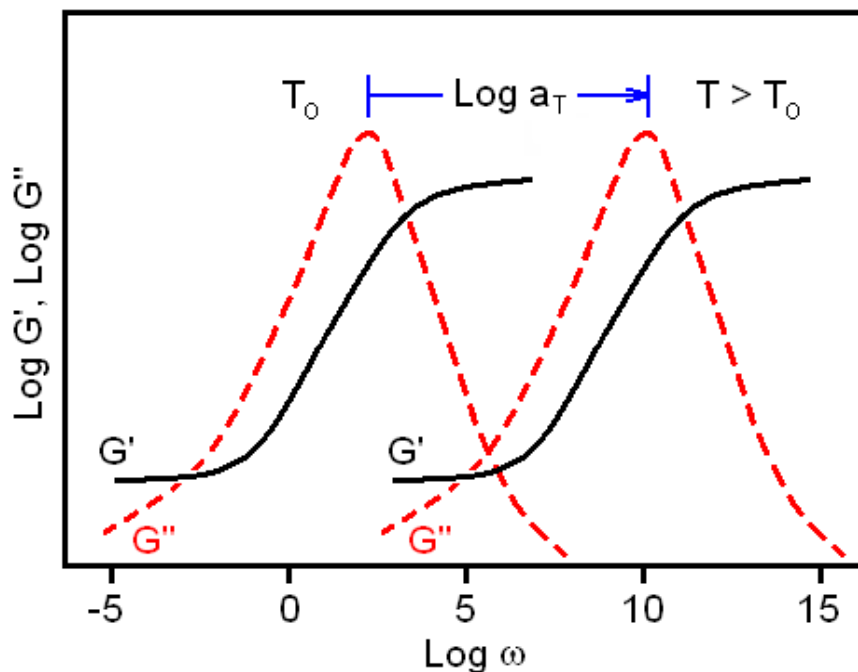


Figura 7: Representação esquemática dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência (ω) para uma temperatura de referência T_o e uma temperatura $T > T_o$, onde $\log a_T$ é o fator de deslocamento ao longo do eixo da frequência, segundo a equação de WLF. Adaptado de Gent.⁴⁶

Dessa maneira, medidas realizadas a uma dada temperatura podem ser transformadas em resultados à outra. Essa é uma maneira de prever a resposta viscoelástica sobre uma ampla faixa de frequências a partir de medidas em uma frequência específica, porém a temperaturas variadas, usando o princípio geral que um deslocamento em temperatura é completamente equivalente a uma mudança em frequência.^{25,26,46,47}

$$\log \omega_T = \log \omega_{T_0} + \log a_T$$

Equação 14

3.3 VULCANIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE BORRACHA

O processo de vulcanização consiste da formação de uma rede molecular através da interligação de diferentes cadeias poliméricas em alguns poucos 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.^{48,49} De acordo com a teoria da elasticidade da borracha, 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 alta massa molar, 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 molar.⁴⁸⁻⁵⁰

Os principais efeitos da vulcanização sobre as propriedades do elastômero são representados na *Figura 8*. É preciso destacar, 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.^{48,49}

A vulcanização provoca uma mudança do comportamento plástico ou viscoso para o elástico, portanto os módulos estático e dinâmico aumentam com a densidade reticulação. 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. Além disso, a reticulação do polímero exerce um efeito de aproximação das moléculas, reduz sua mobilidade e o número de pontas soltas, fazendo com que haja um leve incremento na T_g . 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 intermediárias.^{25,48,49}

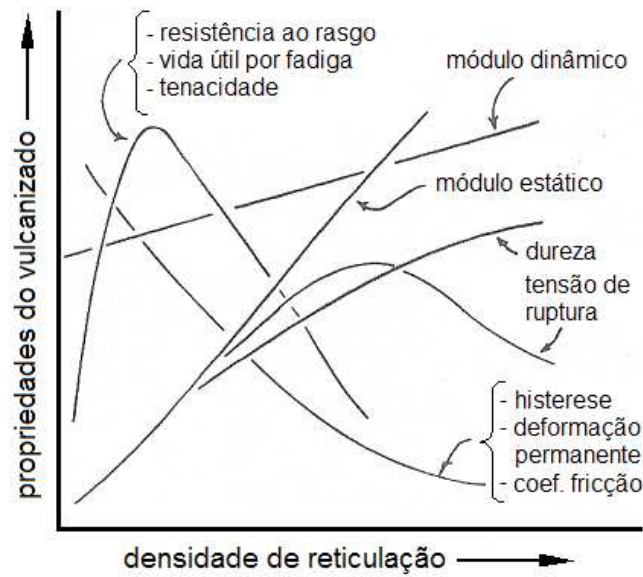


Figura 8: Efeitos da densidade de reticulação sobre as propriedades dos elastômeros vulcanizados. Adaptado de Coran.⁴⁹

3.4 CARACTERÍSTICAS CRÍTICAS DE DESEMPENHO DO PNEU

Os parâmetros resistência ao rolamento, resistência à abrasão e aderência no molhado são conhecidos na literatura como características críticas de desempenho do pneu. Por serem antagônicas, estas características são representadas pelo “Triângulo Mágico” (vide *Figura 9*), ilustrando o fato de que quando uma delas é melhorada as outras geralmente pioram.⁵¹

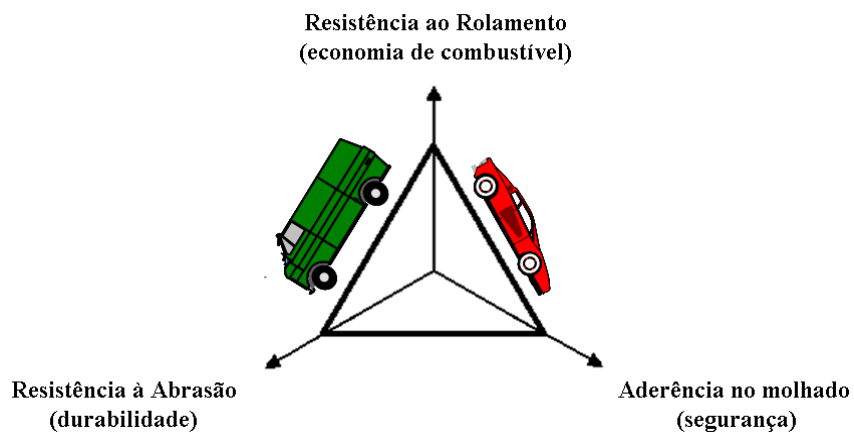


Figura 9: Características críticas de desempenho de um pneumático: O Triângulo Mágico. Adaptado de Quirk.⁵¹

O balanço destas características para um determinado pneu freqüentemente depende do mercado para o qual ele é dirigido. Entretanto, economia de combustível é um fator de importância crescente, 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%.²

As características críticas de desempenho dependem de aspectos construtivos do pneu, como estrutura e perfil da seção transversal, das condições das estradas e das propriedades dinâmico-mecânicas do composto da banda de rodagem (vide *Figura 10*). Mais especificamente, o comportamento viscoelástico da borracha é função de dois conjuntos de fatores: O primeiro está relacionado aos movimentos segmentais de curto alcance, os quais dependem da estrutura química da borracha, ou microestrutura. A estrutura química determina a mobilidade das cadeias através do coeficiente de fricção monomérico, ζ . O segundo é a topologia da rede elastomérica (macroestrutura) e seus efeitos sobre os movimentos de longo alcance. Este depende de parâmetros físicos como as densidades de reticulação e entrelaçamentos, a massa molar primária e o número de cisões de cadeia experimentadas durante a vulcanização.^{28,52-56}

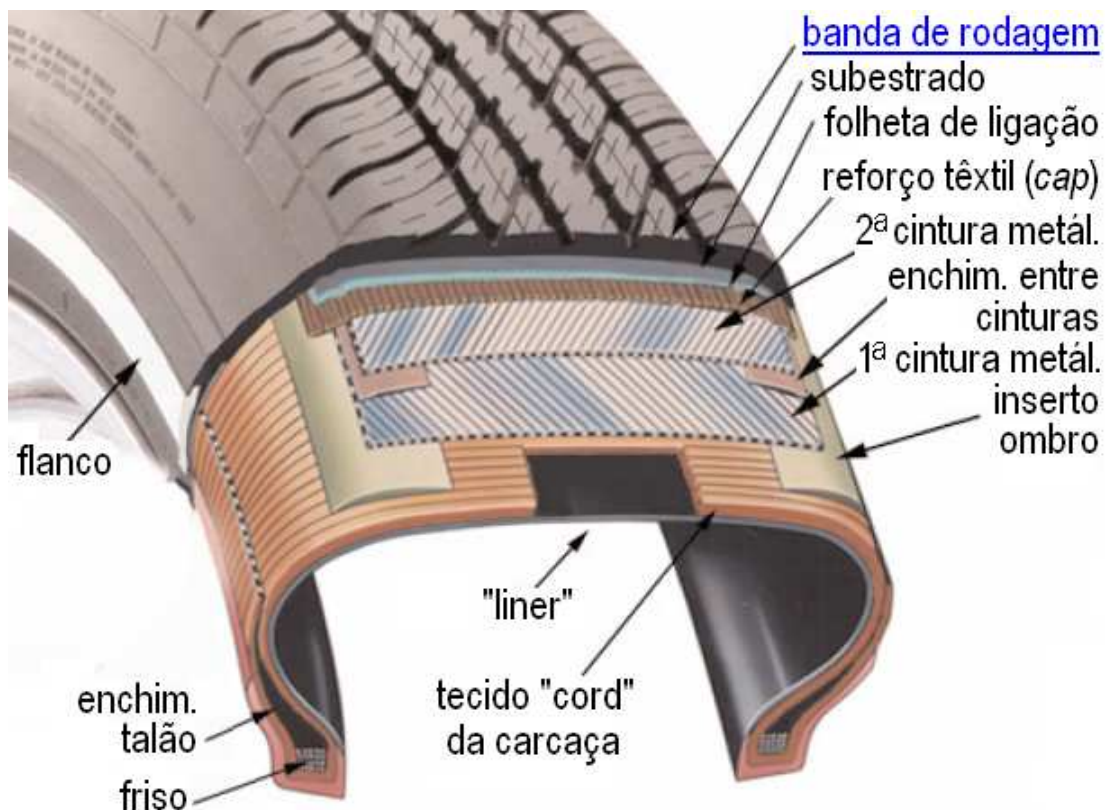


Figura 10: Componentes de um pneu radial. Adaptado de Lindenmuth.⁵⁷

3.4.1 Propriedades de Tração

Quando o pneu rola sobre superfícies molhadas ou ásperas, a dissipação energética do composto torna-se o mecanismo de fricção dominante, e quando o mesmo desliza sobre superfícies de baixa fricção, a deformação da banda de rodagem por pequenas rugosidades ($0,01 - 1 \text{ mm}^3$) governa a resistência a derrapagens. A avaliação da resistência à derrapagens em laboratório normalmente é realizada em um Pêndulo Britânico (*BPST*).^{38,58,59}

O efeito da microestrutura da borracha nas características de desempenho dos pneus foi documentado por Nordsiek⁵³ nos anos 80. Analisando o comportamento de compostos contendo borrachas SBR e BR de variadas microestruturas, verificou que na medida em que a T_g (medida por DSC) do composto aumentava, um incremento proporcional nas propriedades de tração era observado (*Figura 11*).

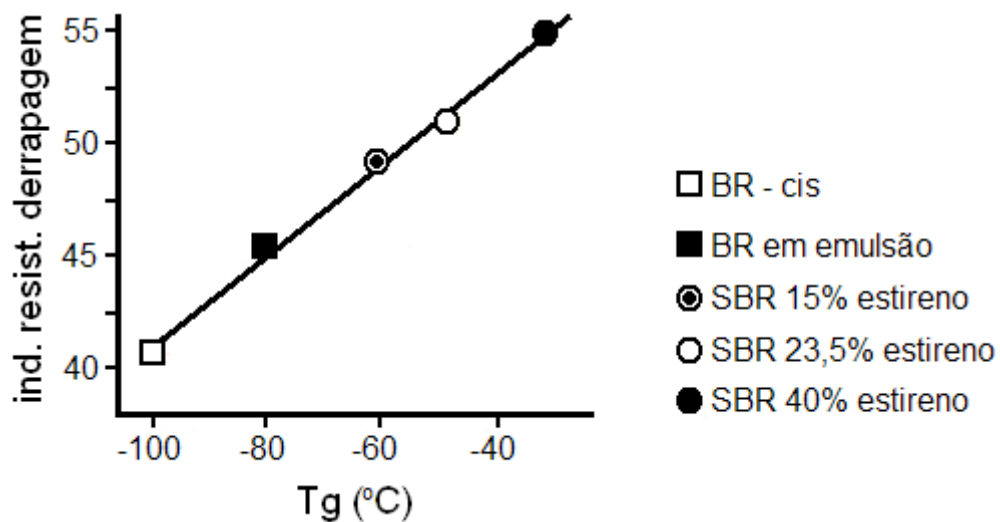


Figura 11: Resistência à derrapagem em pista molhada em função da T_g para compostos contendo borrachas de variadas microestruturas. Gráfico adaptado de Nordsiek.⁵³

A T_g está associada à redução na mobilidade molecular com a diminuição da temperatura. Alternativamente, a mobilidade molecular e o volume livre aumentam com o aumento da temperatura acima da T_g , enquanto o coeficiente de fricção monomérico, isto é, a força friccional encontrada por um pequeno segmento de cadeia na medida em que ele se desloca pelas vizinhanças, diminui. Grupos laterais volumosos como a fenila, por exemplo, oferecem maior impedimento estérico à rotação das ligações da cadeia principal (maior coeficiente de fricção monomérico) do que grupos vinílicos, menos volumosos.^{25,42,53,56}

O raciocínio acima pode explicar a resistência a derrapagens para muitas borrachas, porém uma exceção notável é a borracha butílica (IIR), a qual possui uma baixa T_g mas apresenta muito bom comportamento de tração em pista molhada.^{27,28,45} Durante o processo de derrapagem em pista molhada, o pneu está em contato com as irregularidades da superfície da rodovia (macro e micro rugosidades). Como resultado, a frequência encontrada para o fenômeno fica na faixa de 1 kHz a 1 MHz. Com relação à *Figura 5*, é evidente que esse intervalo de frequência não se localiza na região vítrea, mas na zona de transição ou na parte de mais alta frequência da região do platô, a qual é dominada pelos movimentos da região de transição. Portanto, é razoável supor-se que o comportamento de derrapagem no molhado seja influenciado pela dinâmica macromolecular na região da transição vítrea, onde movimentos localizados de muito curto alcance predominam, essencialmente do tipo Rouse.²⁷

Há suporte para essa idéia na literatura. Estudando polibutadienos, Gargani *et al.*⁶⁰ encontraram que a mobilidade da cadeia era o fator crucial a influenciar o comportamento de derrapagem no molhado, e não a T_g (determinada por DSC). Eles também encontraram uma dependência desse comportamento na massa molar entre entrelaçamentos, M_e , e no coeficiente de fricção monomérico de Rouse, ζ , para as borrachas VBR. Em um estudo mais abrangente, Rahalkar²⁷ também encontrou que o comportamento de resistência a derrapagens no molhado pode estar relacionado à flexibilidade das cadeias do elastômero. Ele propôs modificações ao modelo de Rouse para explicar o comportamento viscoelástico na região de transição e verificou que o tempo de relaxação predito pelo modelo relaciona-se muito bem aos dados obtidos experimentalmente para o comportamento de aderência no molhado de sete diferentes elastômeros, incluindo a IIR. Mais tarde, Heinrich e Dumler²⁸ aplicaram o modelo de Kloczkowski-Mark-Frisch (KMF)³⁷ como alternativa de modificação ao modelo de Rouse e também conseguiram prever qualitativamente o comportamento de resistência a derrapagens de diversas borrachas, porém a partir das curvas de $\tan\delta$ calculadas. Baseados nos resultados do modelo, eles concluíram que a dependência das curvas à alta frequência está relacionada à dinâmica local das cadeias poliméricas, enquanto os movimentos de longo alcance dos segmentos entre entrelaçamentos são dominantes na região de baixa frequência. Takino e colaboradores⁴⁵ também encontraram que a resistência a derrapagens no molhado está associada a mecanismos de dissipação de energia, na sua maior parte relacionada à $\tan\delta$ (alta correlação com a temperatura do máximo de $\tan\delta$, ou $T\alpha$), mas também dependente da energia de coesão dissipada na abrasão dos compostos.

3.4.2 Comportamento em Manobras de Emergência (*Hard Handling*)

Também compreendidas no aspecto segurança, as manobras no limite de aderência ou manobras de emergência (*hard handling*) podem ser definidas como aquelas que um condutor médio pode ser forçado a realizar no caso de circunstâncias imprevistas e perigosas.^{61,62}

Quando uma carga lateral F_s é aplicada ao pneu, uma força lateral $F_{y\alpha}$ (ou força de esterçamento, quando o ângulo de cambagem for zero) será desenvolvida na área de contato, e o pneu se moverá ao longo de um caminho “A”, a um ângulo α (ângulo de deriva) em relação ao plano da roda, conforme mostrado na *Figura 12*.^{63,64} A relação entre $F_{y\alpha}$ e α é conhecida como rigidez lateral de esterço, C_α , e é de fundamental importância para o controle direcional e estabilidade do veículo. Bandas de rodagem mais rígidas tendem a melhorar C_α .⁵²

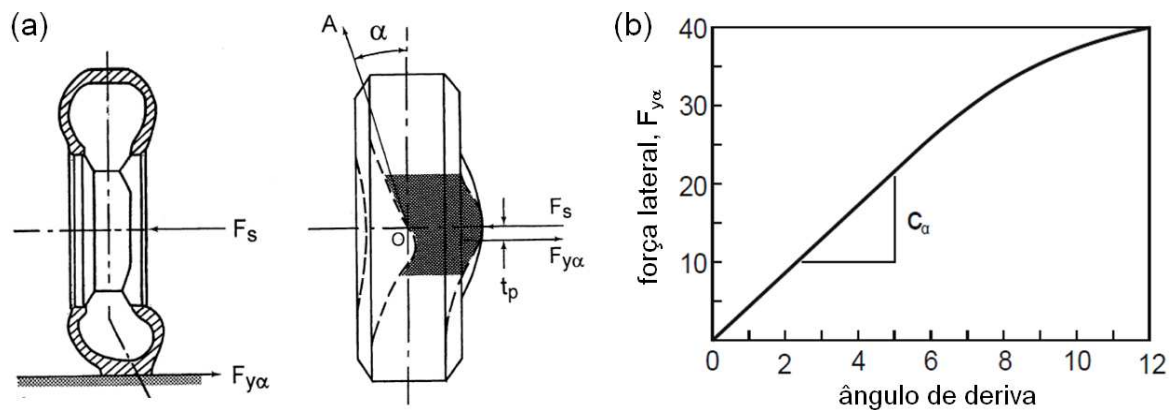


Figura 12: (a) Deformação lateral no pneu, causada por uma força F_s externamente aplicada.⁶³

(b) Representação da relação entre a força lateral $F_{y\alpha}$ e o ângulo de deriva α .⁶⁴

3.4.3 Resistência à Abrasão

Abrasão ou desgaste ocorrem quando dois corpos deslizam um contra o outro sob fricção. Embora seja um processo dissipativo no qual a energia mecânica é transformada em calor, uma fricção elevada é geralmente útil e até mesmo essencial, e o desgaste resultante precisa ser tolerado. Minimizar o desgaste mantendo a fricção elevada é o grande desafio.⁶⁵

Essencialmente, a abrasão da borracha consiste em um processo de propagação de rasgo iniciado a partir de pequenas falhas na matriz polimérica. Por sua vez, o fenômeno da propagação de rasgo é governado pela energia de rasgo disponível, resultando que a abrasão

da borracha depende sobretudo da energia friccional fornecida. A abrasão também é afetada pela atmosfera circundante, uma vez que o processo de propagação do rasgo é influenciado pela presença de oxigênio. Adicionalmente, a dissipação da energia friccional promove a elevação da temperatura na área de contato, aumentando a taxa de oxidação e/ou decomposição térmica e ao mesmo tempo reduzindo a resistência da borracha à propagação da falha, aumentando ainda mais a taxa de abrasão. Assim, a abrasão não é um fenômeno puramente físico, sendo fortemente influenciada por processos químicos que dependem da estrutura química do polímero e dos agentes protetivos adicionados ao composto.^{65,66}

O processo de propagação do rasgo que leva à perda de material por abrasão depende das características da pista abrasiva. Quando, por exemplo, a superfície da pista apresenta asperezas com pontas arredondadas, a abrasão por unidade de distância é menor do que aquela produzida por asperezas pontiagudas, porém os processos de degradação oxidativa assumem maior importância, pois o oxigênio tem mais tempo para reagir. O espaçamento entre as asperezas é menos importante, sendo sua influência limitada à interação com a velocidade de deslizamento e à dependência das propriedades viscoelásticas do composto na frequência.⁶⁵

Recorrendo novamente aos estudos de Nordsiek,⁵³ o autor também observou que a resistência à abrasão é inversamente proporcional à T_g para compostos carregados com negro-de-fumo contendo borrachas SBR e BR de variadas microestruturas (*Figura 13*), o que ilustra o antagonismo com relação à propriedade de tração em pista molhada (*Figura 11*).

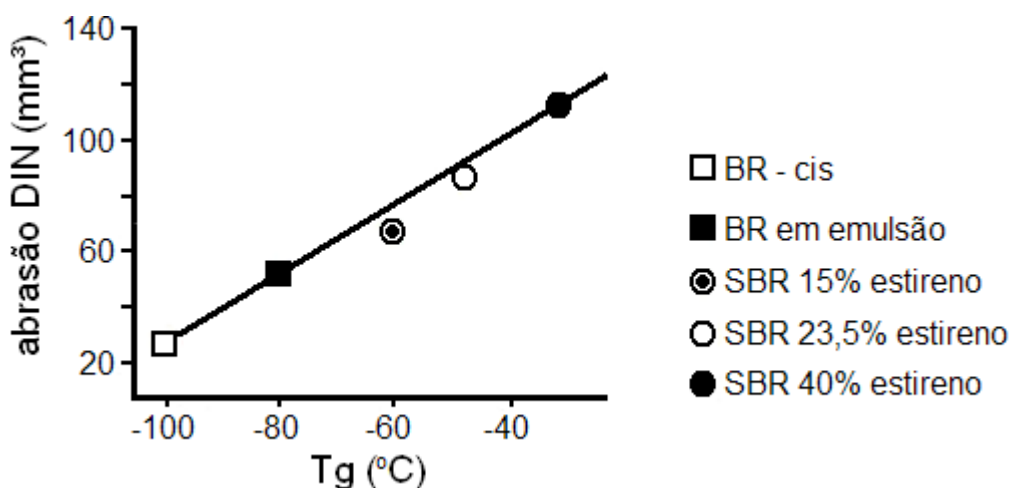


Figura 13: Abrasão DIN em função da T_g para compostos contendo borrachas de variadas microestruturas. Gráfico adaptado de Nordsiek.⁵³

Segundo Veith,⁶⁷ o nível de desgaste da banda de rodagem pode ser explicado em função de dois fatores associados ao composto e dois fatores externos, associados à utilização do pneu. Os fatores do composto são a Tg e o grau de reforço proporcionado pela carga, enquanto os fatores externos são a temperatura na interface pneu/pavimento e a rugosidade da pista. Todos esses fatores interagem de forma complexa para produzir variações no desempenho, incluindo reversões do desempenho relativo através de um dado período de tempo.

3.4.4 Resistência ao Rolamento

Quando o pneu rola sobre a rodovia, a energia mecânica é convertida em calor como resultado do fenômeno referido como resistência ao rolamento. Efetivamente, o pneu consome uma porção da potência transmitida às rodas, deixando assim menos energia disponível para o movimento do veículo. A resistência ao rolamento, portanto, tem papel importante no aumento do consumo de combustível do veículo.⁶⁸

Schuring⁶⁹ definiu a resistência ao rolamento como “a energia mecânica convertida em calor por um pneu movendo-se por uma unidade de distância na rodovia”. Ele salientou que, embora a resistência ao rolamento tenha as mesmas unidades de força ($J/m = N$), trata-se de uma quantidade escalar, sem direções associadas. Esta distinção é importante, pois descarta a idéia da resistência ao rolamento como uma força contrária ao movimento. Em um pneu, a maior parte da conversão de energia ocorre internamente, resultando na dissipação de calor dentro do seu volume. Esta dissipação resulta da histerese mecânica dos materiais no pneu. Adicionalmente, também é gerado calor pela fricção entre pneu e pista e entre pneu e aro, e o arrasto aerodinâmico entre o pneu e o ar leva à geração de energia térmica como resultado da ação dissipativa da viscosidade do ar. Assim, todas as perdas em energia mecânica associadas com o rolamento do pneu são convertidas em calor.⁶⁸

Como mencionado acima, a resistência ao rolamento é em grande parte resultado das perdas histeréticas (cerca de 80-95%). A dissipação ocorre como resultado do comportamento viscoelástico dos materiais do pneu na medida em que eles sofrem deformação cíclica durante o rolamento. Durante cada período de oscilação, o trabalho (w) gerado por unidade de volume do material pode ser calculado como

$$w = \pi \gamma_0^2 G''$$

Equação 15

Em um ciclo completo, a energia armazenada elasticamente é completamente recuperada, mas a energia associada ao módulo de perda G'' é convertida em calor na amostra. Portanto, a escolha do material apropriado para cada elemento é crítica para o desempenho geral do pneu. Para pneus radiais, a dissipação de energia é distribuída como segue (valores típicos): 70% na coroa (região central da banda de rodagem), 15% nos flancos e 15% na região dos talões. Assim, dado o grande volume de material da banda de rodagem presente na região da coroa, este é geralmente o composto que recebe o maior foco de atenção.⁶⁸

A perda energética resultante da deformação dos compostos de borracha origina-se primariamente dos polímeros, sendo amplificada pela presença de cargas reforçantes. Assim, estratégias para reduzir a dissipação energética incluem a seleção de polímeros menos histeréticos e a melhoria na interação polímero-carga.⁶⁸

As propriedades histeréticas dos polímeros são determinadas por suas características micro e macroestruturais. Nordsiek⁵³ observou que os compostos que apresentam T_g mais elevada também apresentam maior dissipação energética a altas temperaturas (60 a 100°C), e portanto maior resistência ao rolamento. Mais tarde, Kern e Futamura^{52,70} encontraram que a massa molar numérica, M_n , é o parâmetro macroestrutural chave nas propriedades histeréticas dos compostos elastoméricos. A redução de histerese observada com o aumento de M_n também pode ter origem na redução das perdas energéticas associadas aos próprios finais de cadeia. Assim, a modificação dos finais de cadeia (pontas soltas, elasticamente inefetivas) com grupos polares ou volumosos, sem alterar a cadeia principal, consiste numa estratégia para reduzir a resistência ao rolamento sem sacrifício das propriedades de tração.^{56,71,72}

3.4.5 Avaliação do Composto da Banda de Rodagem pelo Nível de $\tan \delta$

Tem sido encontrado na literatura que as deformações cíclicas 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 à dissipação energética do composto de borracha na região de baixa frequência do estado elástico. Esta região de baixa frequência, na faixa de 10-150 Hz e temperatura de 50-80°C, corresponde à velocidade angular de um pneu em movimento, isto é, cerca de 15 vezes por segundo para um automóvel viajando a 100 km/h. 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 10^3 a 10^6 Hz, à temperatura ambiente. Frequências ainda mais elevadas são esperadas para o processo de frenagem ABS, na faixa de 10^6 a 10^9 Hz. 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 abaixando-se a temperatura.^{24,27,45,68,73-75}

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 50-80°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.^{24,53}

3.5 EFEITOS DA ADIÇÃO DE CARGAS REFORÇANTES À BORRACHA

Além de conferir melhorias 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.^{23,24}

3.5.1 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 por exemplo, no caso de ligações covalentes entre o polímero e grupos funcionais presentes na superfície da carga, ou fracas como no caso de forças atrativas físicas.⁷⁶

Os mecanismos de aumento do módulo elástico não podem ser explicados por uma única teoria, dado que muitas interações e muitas escalas de comprimento estão envolvidas, havendo diferentes níveis de reforço físico. A contribuição da matriz polimérica se dá através

de sua elasticidade, enquanto que as partículas de carga contribuem de diferentes modos: Em pequenas escalas, a estrutura complexa dos agregados de carga ramificados (100-200 nm) e a forte interação entre o polímero e a superfície da carga (10-20 nm) levam à formação da borracha ligada (*bound rubber*). Em escalas intermediárias, o reforço é explicado em termos dos efeitos hidrodinâmicos exercidos pelos aglomerados de carga (10^4 - 10^6 nm). Já em escala macroscópica, as redes de carga a médias e altas frações volumétricas tem papel dominante. Estas diferentes escalas são exemplificadas na *Figura 14*, enquanto que a *Figura 15* ilustra as contribuições para o módulo elástico de cisalhamento que são dependentes e independentes do nível de deformação dinâmica.⁷³⁻⁷⁶

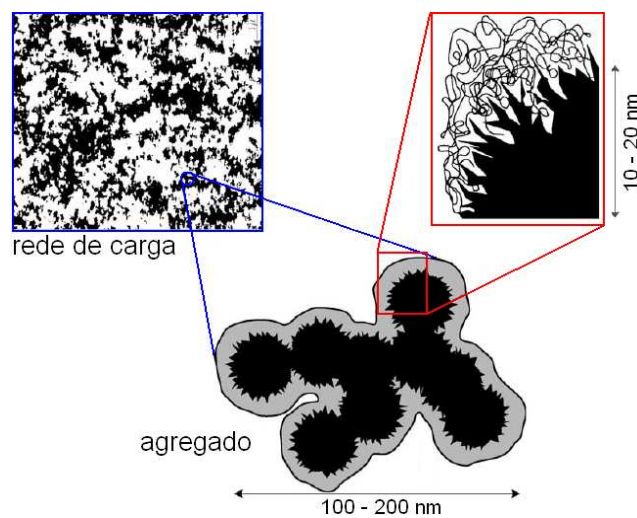


Figura 14: Desordem estrutural em diferentes escalas de comprimento para elastômeros carregados com negro-de-fumo.⁷⁷

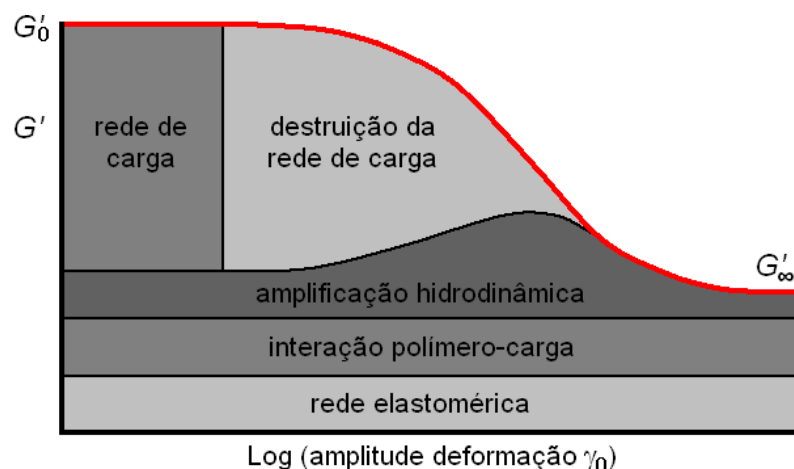


Figura 15: Efeitos contribuintes para o módulo de cisalhamento elástico.⁷⁷

3.5.1.1 Contribuição da Rede Elastomérica

A elasticidade da matriz polimérica, que na maioria dos casos origina-se da reticulação das cadeias do polímero, gera uma contribuição para o módulo que é independente da amplitude de deformação. A elasticidade da rede elastomérica pode ser descrita em diferentes níveis. Restringindo-se à descrição física estatística, o módulo da matriz G_0 pode ser definido em sua forma mais simples pela *Equação 17*, onde N_c é o número de pontos de reticulação, T é a temperatura absoluta e k é a constante de Boltzmann.^{78,81}

$$G_0 \propto N_c k T \quad \text{Equação 17}$$

3.5.1.2 Efeitos Hidrodinâmicos

O efeito hidrodinâmico nada mais é do que o efeito da amplificação da deformação, resultante do fato da carga ser uma fase rígida, a qual não pode ser deformada. Como consequência, a deformação intrínseca da matriz elastomérica é mais elevada do que a deformação externa, resultando em uma contribuição para o módulo que é independente da deformação.⁸²

A idéia básica referente ao reforço hidrodinâmico remete a Einstein^{83,84} e seu estudo sobre a viscosidade. Ele derivou a seguinte equação para o aumento da viscosidade provocado pela adição de partículas esféricas rígidas a um líquido:

$$\eta_f = \eta_0(1+2.5\phi) \quad \text{Equação 18}$$

Onde η_f é a viscosidade do fluido contendo as partículas, η_0 é a viscosidade do fluido puro e ϕ é a fração volumétrica das partículas adicionadas. O número 2,5 é puramente geométrico, e tem sua origem na natureza esférica das partículas.⁷⁷ Em 1944 Smallwood⁸⁵ demonstrou que adicionando partículas esféricas aleatoriamente dispersas a uma matriz elastomérica obtém-se um reforço elástico dado pela *Equação 19*, conhecida como fórmula de Einstein-Smallwood:

$$G_f = G_o(1 + 2.5\phi) \quad \text{Equação 19}$$

Onde G_f e G_o são os módulos de cisalhamento para o elastômero carregado e puro, respectivamente. As condições físicas requeridas são: (i) partículas livremente dispersas, sem

contato (baixa fração volumétrica), (ii) forma esférica, e (iii) partículas inelásticas, isto é, de módulo infinitamente grande. Embora essas condições sejam muito rigorosas e idealizadas, a equação de Einstein-Smallwood tem origem essencialmente teórica.⁷⁷

Mais tarde, Guth e Gold⁸⁶ levaram em consideração a interação partícula-partícula introduzindo um termo adicional que é uma função de ϕ :

$$G_f = G_0(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad \text{Equação 20}$$

Guth⁸⁷ introduziu ainda um fator de forma que leva 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, $f_s = 1$):

$$G_f = G_0(1 + 0.67f_s\phi_f + 1.62f_s^2\phi_f^2) \quad \text{Equação 21}$$

Logo, em compostos contendo cargas com idênticas superfícies específicas e natureza química mas diferentes formas, o módulo aumenta com o aumento da anisometria.^{24,88}

A maioria das extensões à equação de Einstein-Smallwood foi feita em base altamente empírica. Com relação aos modelos teóricos, até agora dois casos tem sido estudados em detalhe: o primeiro é o reforço por partículas núcleo-casca (*core-shell*) aleatoriamente dispersas, e o segundo é o reforço por agregados fractais rígidos (*clusters*).⁷⁷

A teoria geral para os sistemas núcleo-casca foi desenvolvida por Felderhof e Iske,⁸⁹ que mantiveram as condições de partículas esféricas livremente dispersas mas relaxaram a condição de rigidez das mesmas. O resultado geral para o módulo de cisalhamento efetivo é dado pela *Equação 22*, a qual foi obtida a partir de uma aproximação de campo médio, da física estatística, onde a interação entre os corpos é substituída por um campo externo apropriadamente escolhido:

$$\frac{G_f}{G_0} = 1 + \frac{[\mu]\phi}{1 - \frac{2}{5}[\mu]\phi} \quad \text{Equação 22}$$

A equação acima consiste numa ferramenta útil para a investigação de sistemas compósitos específicos com geometria de carga esfericamente simétrica, onde somente o módulo intrínseco da partícula $[\mu]$ necessita ser calculado. Para o sistema núcleo duro/casca branda, o

qual mais se assemelha a uma borracha reforçada com negro-de-fumo, a expressão algébrica para módulo intrínseco foi derivada por Huber e Vilgis.⁹⁰

Agregados de negro-de-fumo são constituídos de partículas primárias aproximadamente esféricas, conectadas de forma ramificada. Estas estruturas apresentam características universais, e assim podem ser caracterizadas pelos expoentes fractais d_f (dimensão fractal de massa) e D (dimensão espectral como medida da conectividade do agregado). Huber e Vilgis⁸⁵ aplicaram uma modelagem por agregação balística *cluster-cluster* para explicar o reforço hidrodinâmico proporcionado por agregados primários de negro-de-fumo, com $d_f = 1,9$ e $D = 1,3$. O resultado encontrado é dado pela *Equação 23*:

$$\frac{G_f - G_0}{G_0} \sim \begin{cases} R^{0,1} \phi & \text{para } \phi < \phi_{crit} \quad (a) \\ R^{1,0} \phi^{1,8} & \text{para } \phi > \phi_{crit} \quad (b) \end{cases} \quad \text{Equação 23}$$

Onde $\phi_{crit} = (R/b)^{1,1}$ denota a fração volumétrica crítica de justaposição para os agregados de carga ramificados, sendo R o tamanho médio dos agregados e b o diâmetro médio da partícula primária. Assim, para partículas formando *clusters*, dois diferentes regimes podem ser distinguidos: (a) agregados dispersos livremente, sem contato e (b) agregados começando a entrar em contato. No regime (a) o comportamento é similar ao previsto por Einstein-Smallwood, isto é, o reforço é proporcional a ϕ , enquanto que no regime (b) o reforço hidrodinâmico depende sensivelmente da estrutura universal do agregado.^{77,90,91}

Os desvios na equação de Einstein-Smallwood para partículas não esféricas (agregados, por exemplo) também tem sido muito discutidos em termos da fração de volume efetivo da carga $\phi_{ef} > \phi$, mantendo a forma original da equação.^{24,77}

3.5.1.3 Interação Polímero-Carga: “*Bound Rubber*”

A incorporação de cargas reforçantes em uma matriz polimérica não vulcanizada, 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*”, 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. 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-carga. É conhecido que o teor de borracha ligada à carga aumenta com a superfície específica, com o nível de desenvolvimento de estrutura e atividade superficial da carga, razões pelas quais as medidas de “*bound rubber*” tendem a se correlacionar com a ação reforçante da carga. Porém, além das características da carga, também a natureza química do polímero, sua massa molar e distribuição influenciam a ligação polímero-carga; é encontrado que, para os polímeros de larga distribuição de massa molar, a adsorção das moléculas maiores à superfície da carga é estatisticamente favorecida. Além disso, a interação polímero-carga também é muito dependente das condições de mistura do composto.⁹²⁻⁹⁸

Muitos modelos tem sido propostos para explicar a interação polímero-carga. No modelo proposto por Medalia e Kraus,^{99,100} parte da borracha pode estar oclusa nos agregados primários ou aprisionada nos aglomerados, dependendo da geometria destas estruturas (Figura 16). Considera-se que a borracha nessas condições esteja blindada contra a deformação, comportando-se preferencialmente como sendo parte da carga e, portanto, contribuindo para um aumento do seu volume efetivo. Grande parte dos aglomerados são destruídos sob níveis de deformação moderados a altos, liberando a borracha aprisionada. Por outro lado, a oclusão de borracha nos agregados primários apresenta uma menor dependência na temperatura e nível de deformação.²⁴

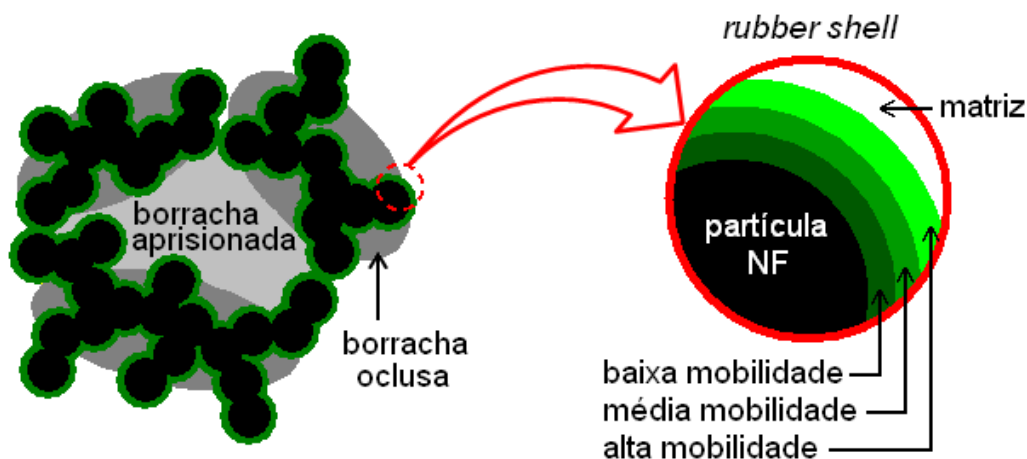


Figura 16: À esquerda, representação esquemática de porções de borracha oclusa nos agregados primários e aprisionada no aglomerado. À direita, detalhe das camadas de *rubber shell* com diferentes graus de mobilidade.

Dependendo da intensidade da interação polímero-carga, pode ocorrer ainda 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 no detalhe da *Figura 16*. A quantidade de borracha no estado *quasi-vítreo*, ou volume da “casca”, é fortemente afetada pela temperatura, e depende do tamanho da partícula primária e energia superficial da carga.^{24,101}

3.5.1.4 Interação Carga-Carga: Efeito Payne

Como pode ser observado na *Figura 15*, com o aumento da amplitude de deformação o módulo de armazenamento G' diminui de um valor de platô G'_0 a pequenas deformações para um valor de platô G'_∞ a grandes deformações, para uma frequência e temperatura específica. Esta resposta dinâmico-mecânica fortemente não linear dos compostos reforçados com negro-de-fumo foi primeiramente evidenciada por Payne.^{24,77,102} Ao longo das últimas décadas, vários mecanismos vem sendo propostos para explicar o efeito Payne, os quais podem ser classificados em quatro grupos:¹⁰³

- Destruição-restauração de uma rede de carga percolada, que também pode envolver o polímero ligado à carga (carga/polímero/carga);^{102,104-106}
- Adsorção-dessorção térmica de cadeias poliméricas na interface polímero-carga;¹⁰⁷
- Desentrelaçamento-entrelaçamento entre as cadeias poliméricas da matriz e a camada de borracha ligada à superfície;¹⁰⁸
- Abrandamento-enrhecimento da camada polimérica *quasi-vítrea* em torno das partículas, em função da temperatura.¹⁰⁹

Dois mecanismos de formação de redes de carga são considerados: percolação e agregação cinética *cluster-cluster* (CCA). Enquanto a primeira teoria é baseada em considerações puramente geométricas, a segunda assume um processo de agregação que segue a partir do movimento relativo dos agregados na matriz durante o procedimento de mistura.^{77,110,111}

O efeito Payne é fortemente afetado pela temperatura: com o aumento da temperatura ocorre uma redução (do tipo Arrhenius) dos módulos quando a amplitude de deformação é mantida constante, principalmente a baixas deformações. Além disso, evidências indicam que tal efeito seja determinado primariamente por efeitos de estrutura da carga; a matriz elastomérica parece agir como um mero meio dispersante, o qual influencia a cinética de agregação e tem forte impacto na estabilidade e força das redes de carga.^{73,77,102,104,112}

3.5.1.4.1 Modos de Formação das Redes de Carga

As redes de carga podem ser formadas de diferentes maneiras, dependendo do nível das interações polímero–carga e carga–carga. 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 Wang.¹¹³ 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.^{24,113} Em trabalhos mais recentes, entretanto, foi encontrado que a energia de ativação para o processo de floculação em compostos carregados com sílica, contendo ou não agentes interfaciais, encontra-se no intervalo das interações de van der Waals (~10 kJ/mol), indicando que o mecanismo de adsorção-dessorção de macromoléculas na superfície da sílica seria mais adequado para explicar o fenômeno.^{114,115}

Conforme discutido anteriormente, os segmentos de cadeia do elastômero são mais fortemente adsorvidos à superfície da carga na medida em que a interação polímero–carga é aumentada, podendo resultar na formação de uma “*rubber shell*”. Para este caso foi proposto um mecanismo denominado “*joint rubber shell*”¹¹⁰ (Figura 17), em que as partículas ou agregados de carga podem formar um aglomerado através da junção dessas “casca” elastoméricas, quando estiverem suficientemente próximas. A rede de carga formada por este mecanismo é muito menos rígida do que aquela formada por contato direto dos agregados, começando a se desfazer a níveis de deformação relativamente mais baixos mas a uma menor velocidade. Com o aumento da temperatura, aumenta a mobilidade da borracha na “*rubber shell*”, diminuindo a sua espessura e, conseqüentemente, desfazendo-se progressivamente a rede de carga.^{24,101} Esta abordagem, originalmente proposta para explicar a formação de redes de carga em borrachas carregadas com negro-de-fumo, foi posteriormente estendida para a sílica silanizada com TESPT por Guy e colaboradores.¹⁰³

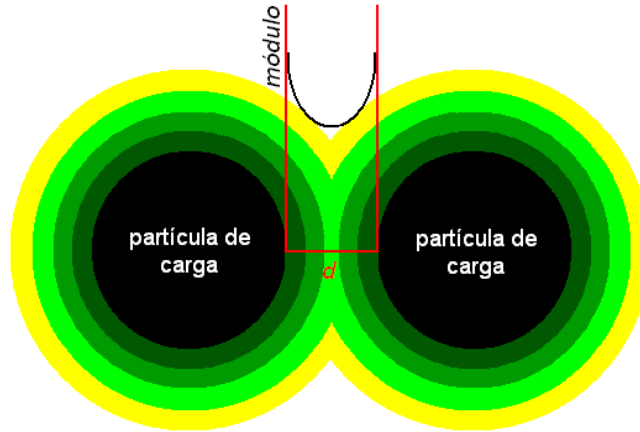


Figura 17: Modelo da “joint rubber shell”.¹⁰¹

3.5.1.4.2 Modelos Propostos para o Efeito Payne

O modelo proposto por Kraus¹⁰⁵ baseia-se em forças atrativas de van der Waals e forças repulsivas de Lennard-Jones, onde as partículas de carga atuam como grandes sítios de reticulação multifuncionais e causam uma deformação não-afim, levando à amplificação da deformação. Baseado na suposição de Payne, de que os contatos entre as partículas de carga são periodicamente quebrados e restaurados durante o ciclo de deformação dinâmica, Kraus deduziu a seguinte expressão para a taxa de quebra dos contatos, R_{queb} :

$$R_{queb} = k_{queb} \gamma_0^m N_c \quad \text{Equação 24}$$

Onde γ_0 é a amplitude de deformação máxima, N_c é o número de contatos remanescentes, k_{queb} é a constante da taxa de quebra e m é o parâmetro de ajuste do modelo.

A taxa de aglomeração, R_{agl} , é proporcional ao número de contatos quebrados, o qual é expresso como a diferença entre o número de contatos a deformação zero, N_o , e o número de contatos remanescentes, sendo k_{agl} a constante de taxa de aglomeração:

$$R_{agl} = k_{agl} \gamma_0^{-m} (N_o - N_c) \quad \text{Equação 25}$$

A partir destas, Kraus derivou equações para a descrição quantitativa do efeito Payne:

$$\frac{G' - G'_\infty}{G'_0 - G'_\infty} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_c}\right)^{2m}} \quad \text{Equação 26}$$

$$\frac{G'' - G''_\infty}{G''_0 - G''_\infty} = \frac{2\left(\frac{\gamma_0}{\gamma_c}\right)^m}{1 + \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_c}\right)^{2m}} \quad \text{Equação 27}$$

Onde G'_∞ e G''_∞ são os módulos a alta amplitude de deformação, G'_0 e G''_0 são os módulos a deformação zero e γ_c é a amplitude de deformação na qual o módulo de armazenamento é igual à metade de G'_0 , sendo definida pela *Equação 28*:

$$\gamma_c = \left(\frac{k_{queb}}{k_{agl}}\right)^{1/2m} \quad \text{Equação 28}$$

Onde o fator m depende da estrutura superficial da carga e γ_c depende do tipo e concentração da carga e do tipo de polímero. Os resultados obtidos apresentam boa concordância com os dados experimentais, entretanto o modelo não é capaz de prever os módulos a amplitudes de deformação muito altas ou muito baixas, bem como os efeitos da concentração e qualidade de dispersão da carga, da temperatura e frequência.^{24,105,110}

Muitas extensões ao modelo de Kraus foram propostas. Huber e colaboradores¹¹⁶ mostraram que os resultados fenomenológicos de Kraus podem ser derivados a partir de um modelo físico que utiliza suposições realísticas sobre a estrutura da rede de carga, a qual seria formada pela conexão de agregados fractais pelo mecanismo da percolação. A idéia principal é de que o efeito Payne pode ser descrito por um modelo viscoelástico contendo elementos cuja dependência na amplitude de deformação não seja linear. Assume-se que G' seja dominado pela rígida estrutura da rede de carga a baixas deformações, enquanto a altas deformações a matriz elastomérica fornece a principal contribuição devido à destruição dos aglomerados. O modelo mostra que o expoente m , o qual caracteriza o decaimento de G' , está relacionado às dimensões fractais dos clusters, preenchendo uma lacuna no entendimento do efeito Payne.^{77,111,116}

No modelo de agregação cinética *cluster-cluster* (CCA) é permitido aos agregados flutuarem em torno de suas posições médias, sendo o alcance da flutuação comparável à distância média entre entrelaçamentos. O modelo assume ainda que: (i) a floculação da carga na matriz polimérica inicia acima de uma concentração crítica, ϕ^+ , a qual depende da distância entre partículas, da afinidade entre carga e polímero e da distância média entre entrelaçamentos no polímero fundido; (ii) ocorre uma transição no crescimento dos clusters para concentrações acima do ponto de gel ($\phi > \phi^*$), formando-se uma estrutura macroscopicamente conectada; (iii) neste ponto, a maior parte da energia elástica do sistema deixa de ser armazenada na matriz elastomérica para ser armazenada nos braços flexionados dos *clusters*; e (iv) a dependência do módulo a pequenas deformações na fração volumétrica de carga é governado por uma lei de potência com expoente $(3 + d_{f,B})/(3 - d_f) \approx 3.5$, o qual reflete a estrutura das heterogeneidades fractais da rede de carga:

$$G' \cong G_p' \phi^{(3+d_{f,B})/(3-d_f)} \quad \text{Equação 29}$$

Onde G_p' é o módulo elástico dos agregados individuais, $d_{f,B}$ é a dimensão fractal da cadeia principal do *cluster* CCA e d_f é a dimensão fractal da célula unitária. Quando passa a ser considerado o efeito da camada de borracha imobilizada na superfície da carga, a qual aumenta linearmente com a superfície específica, o módulo elástico do compósito fica:

$$G' \cong G_p' \left(\frac{(d + 2\Delta)^3 - 6d\Delta^2}{d^3} \phi \right)^{(3+d_{f,B})/(3-d_f)} \quad \text{Equação 30}$$

Onde d é o diâmetro da partícula primária e Δ é a espessura da camada de borracha imobilizada na superfície.^{77,111}

3.5.1.4.3 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. Por outro lado, mesmo quando a carga é bem dispersa na borracha, os agregados tendem a se reaglomerar (ou flocular) para formar uma rede de carga, processo o qual é determinado pelas forças atrativas entre as partículas dos agregados, pelas interações entre as moléculas do polímero e entre polímero e carga.^{23,24,117}

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} :

$$\gamma_s = W_{cliv} / 2 \quad \text{Equação 31}$$

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.):

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad \text{Equação 32}$$

É sabido que a possível interação entre dois materiais 1 e 2 é determinada pelas suas energias superficiais. De acordo com o modelo de Fowke,¹¹⁸ 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:

$$W_a^d = 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} \quad \text{Equação 33}$$

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, de forma que a energia adesiva total, W_a , corresponde à soma de todas estas contribuições:

$$W_a = W_a^d + W_a^p + W_a^h + W_a^{ab} \quad \text{Equação 34}$$

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. Logo, as interações carga–carga e polímero–carga que são estabelecidas em um determinado compósito de borracha, as quais estão relacionadas com o desenvolvimento de redes de carga, são determinadas pela natureza química e energia superficial da carga e polímero.^{24,119,120}

Para um sistema polimérico qualquer, 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 35*:

$$\Delta W = W_{ff} + W_{pp} - 2W_{fp} \quad \text{Equação 35}$$

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 34 e 35, obtém-se:

$$\Delta W = 2[W_f^d + W_p^d - 2W_{fp}^d] + 2[W_f^p + W_p^p - 2W_{fp}^p] + 2[W_f^h + W_p^h - 2W_{fp}^h] + 2[W_f^{ab} + W_p^{ab} - 2W_{fp}^{ab}] \quad \text{Equação 36}$$

Onde W_f^d , W_p^d e W_{fp}^d são as energias adesivas dispersivas nas interfaces carga-carga, polímero-polímero e carga-polímero, respectivamente; W_f^p , W_p^p e W_{fp}^p são as energias adesivas polares; W_f^h , W_p^h e W_{fp}^h são as energias adesivas das interações por ligações de hidrogênio; e W_f^{ab} , W_p^{ab} e W_{fp}^{ab} são as energias adesivas das interações ácido-base.

Pode-se então concluir que se $W_f^d = W_p^d = W_{fp}^d$, $W_f^p = W_p^p = W_{fp}^p$, $W_f^h = W_p^h = W_{fp}^h$ 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 carga.²⁴

3.5.1.4.4 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 colaboradores,¹²¹ quanto pior a dispersão inicial da carga, menor a massa molar do polímero e maiores o tempo e temperatura aos quais o composto é submetido durante o seu processamento, maior será a taxa 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 movimento Browniano, para formar aglomerados termodinamicamente estáveis.^{24,121,122}

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 37*, considerando partículas esféricas de raio r em uma matriz polimérica de viscosidade η :

$$\Delta = kT(6\pi\eta r)^{-1} \quad \text{Equação 37}$$

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:

$$f/f_o = \Delta_o/\Delta \quad \text{Equação 38}$$

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 taxa de formação de redes de carga é mais baixa para cargas altamente assimétricas.²⁴

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 39*, proposta por Wang:²⁴

$$\delta_{ag} = 6000(\rho S)^{-1}(k\phi^{-1/3}\beta^{-1/3} - 1)\beta^{1.43}$$

Equação 39

Onde S é a superfície específica, ρ é a densidade, ϕ é a fração volumétrica da carga, k é 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.¹²³

A partir destas considerações conclui-se, do ponto de vista cinético, que as seguintes alternativas dificultam o processo de floculação, seja pela redução na taxa de difusão dos agregados ou pelo aumento na distância média entre estes:

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 (mistura por tempo prolongado);

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 (extensão em que ocorre a agregação primária das partículas) contribuem para a redução na taxa de difusão pelo efeito da assimetria do agregado, por outro considera-se que a quebra destas estruturas durante o processo de mistura gere superfícies novas, ricas em radicais livres e, portanto, favorecendo a interação polímero-carga;

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.^{24,73,92,124-129}

3.5.2 Efeitos da Adição de Cargas sobre as Propriedades Dinâmicas

Geralmente se observa que a concentração de carga pode influenciar a dependência das propriedades dinâmicas do composto elastomérico em função da temperatura. Enquanto os módulos elástico e viscoso aumentam com o teor de negro-de-fumo ao longo de um grande intervalo térmico, o efeito da carga sobre a $\tan\delta$ varia por faixas específicas de temperatura. Conforme se pode observar na *Figura 18*, $\tan\delta$ diminui com o incremento no teor de carga a baixas temperaturas, enquanto o inverso é observado a temperaturas mais elevadas. Por outro lado, a temperatura onde o máximo de $\tan\delta$ aparece não varia com a concentração de carga. 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 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 energia.²⁴

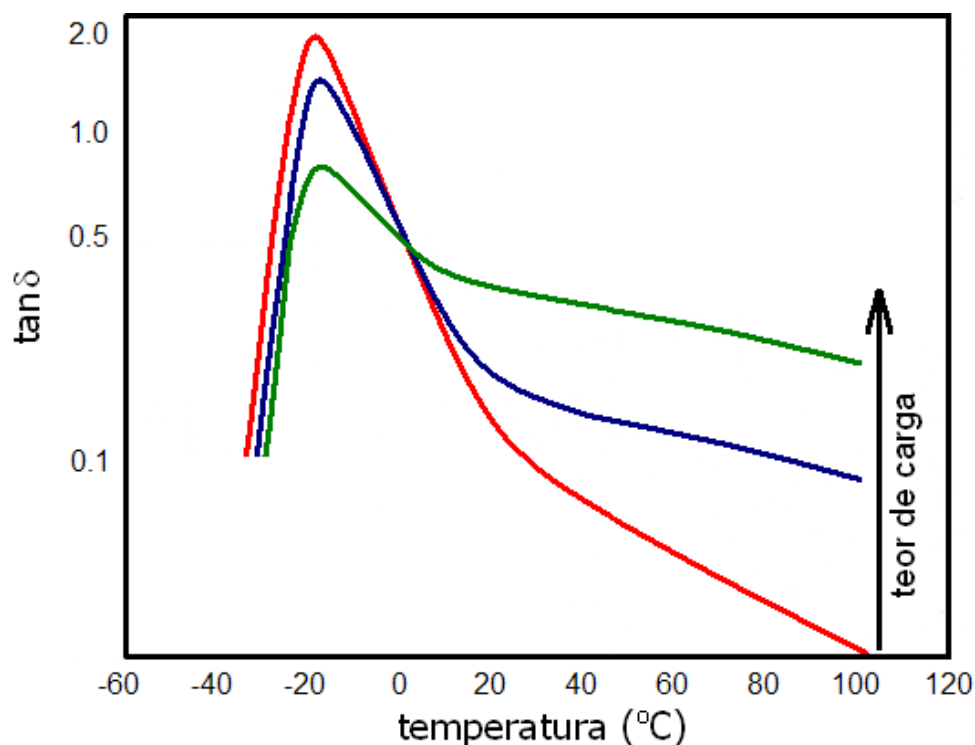


Figura 18: $\tan\delta$ em função da temperatura para variados teores de carga.²⁴

3.5.3 Sílica Precipitada como Carga Reforçante Principal

Devido à sua elevada componente específica da energia superficial, a sílica apresenta maior tendência a aglomerar do que o negro-de-fumo. As interações entre os grupos polares (siloxano, silanóis) na superfície dos agregados com os grupos apolares dos elastômeros são muito fracas se comparadas com as ligações de hidrogênio que ocorrem entre os silanóis. Além disso, as forças dispersivas entre as borrachas apolares e a sílica são baixas. Por esta razão, para que se possa melhorar a compatibilidade das borrachas apolares com a sílica é preciso tornar a sua superfície hidrofóbica. As propriedades mecânicas de compostos reforçados com sílica são grandemente melhoradas quando são empregados agentes de acoplamento.⁷⁷

3.5.3.1 Modificação Superficial da Sílica com Organosilanos

O emprego de sílica associada a um silano como agente de acoplamento tem se constituído no mais significativo avanço quanto à melhoria nas propriedades de tração e redução da resistência ao rolamento em pneus de passeio, já que os compostos contendo sílica silanizada apresentam muito mais baixa histerese a altas temperaturas e mais elevada histerese a baixas temperaturas, conforme mostrado na *Figura 19*.

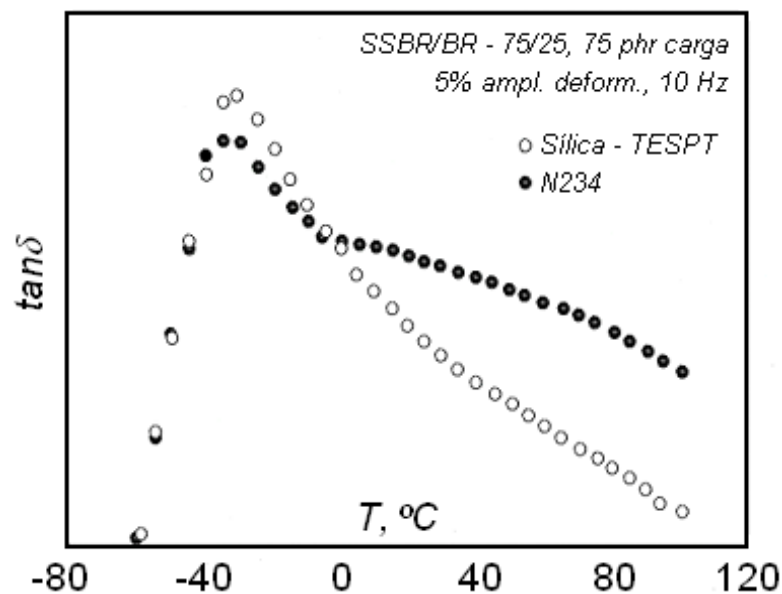


Figura 19: $\tan \delta$ em função da temperatura para compostos contendo 75 phr de sílica silanizada (círculos vazios) e negro-de-fumo (círculos cheios).²⁴

Os organosilanos podem ser mono ou bifuncionais; enquanto os primeiros apenas modificam as características superficiais da carga, estes últimos são capazes de reagir também com a borracha. Embora a modificação superficial da sílica por silanos monofuncionais possa melhorar de forma muito significativa a sua microdispersão, proporcionando vulcanizados de baixa histerese, a precariedade das interações polímero-carga resulta em um módulo elástico baixo, acompanhado de propriedades de falha ruins.^{24,51} Os silanos bifuncionais de uso mais difundido na indústria da borracha são o bis(trietoxisililpropil)dissulfeto (TESPD) e bis(trietoxisililpropil)tetrassulfeto (TESPT), este último tendo sido o fator determinante no sucesso do emprego da sílica como carga reforçante principal nos compostos de bandas de rodagem do “pneu verde”.^{24,77,130} Tais agentes possuem grupos funcionais trietoxisilil, os quais podem reagir com os grupos silanóis na superfície da sílica através de uma “reação de silanização”, como é comumente conhecida, a qual pode ser dividida em duas etapas. Na *Figura 20* são representadas as reações primária e secundária propostas na literatura.¹³¹⁻¹³⁴

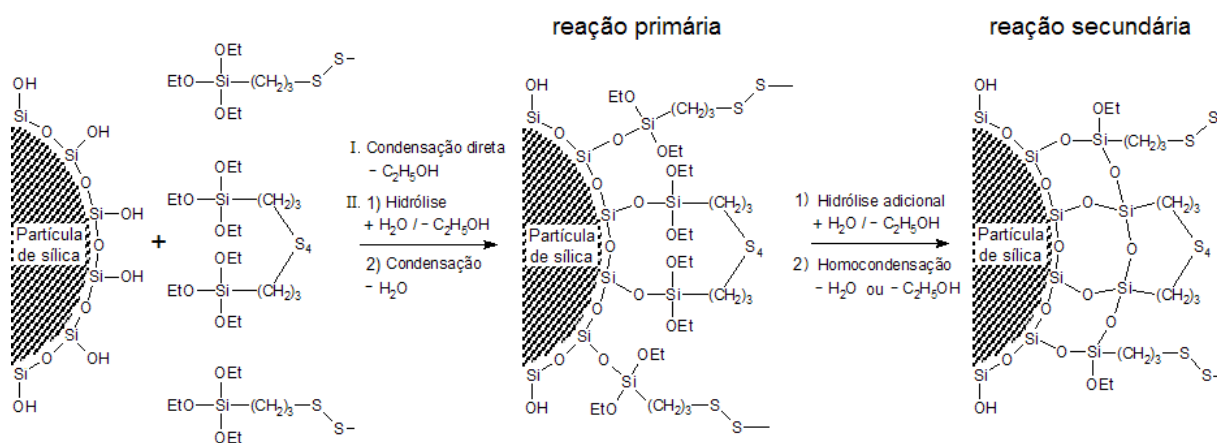


Figura 20: Representação esquemática das reações primária e secundária da sílica com o silano polissulfídico TESPT.¹³¹⁻¹³⁴

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 taxa de silanização ser influenciada pelo pH e umidade do meio é um indicativo de que a etapa de hidrólise esteja realmente envolvida. A taxa 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 silano.¹³¹⁻¹³³ 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 hidrólise.¹³² Reuvekamp e colaboradores¹³⁵ observaram que para o silano bis(dimetiletoxisililpropil)tetrassulfeto (DMESPT), de estrutura similar ao TESPT mas que no entanto não é capaz de estabelecer a reticulação transversal, ocorre grande redução no tempo de mistura e energia necessária para a obtenção de uma boa dispersão, porém com o prejuízo de uma carga de ruptura inferior.

Conforme mencionado anteriormente, silanos bifuncionais como o TESPT são capazes de reagir também com a borracha, criando ligações químicas permanentes entre as partículas de sílica superficialmente modificadas e a matriz polimérica, conforme ilustrado abaixo:

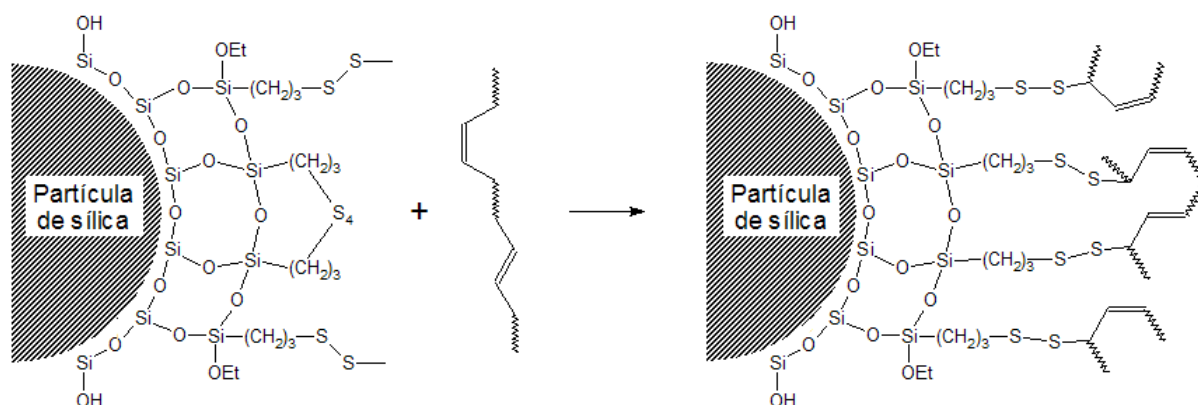


Figura 21: Representação esquemática da reação do silano TESPT com um polímero insaturado.¹³¹⁻¹³⁴

Segundo Görl,¹³⁴ 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 (propiltriétoxissilano).¹³⁶

As propriedades do vulcanizado também dependem fortemente da quantidade de agente de acoplamento e do comprimento do silano utilizado. Ladouce e colaboradores¹¹⁴ encontraram que a saturação superficial da sílica ocorre para uma quantidade de silano TESPT correspondente a 66% da monocamada interfacial. Além disso, eles observaram que com o aumento no tamanho da cadeia alifática do silano (n) ocorre a redução gradual na amplitude do efeito Payne ($\Delta G' = G'_0 - G'_\infty$). A *Figura 22* mostra a influência do comprimento da cadeia alifática do silano no efeito Payne para um composto de S-SBR carregado com 40 phr de sílica. A extrapolação dos dados experimentais revela que o efeito Payne pode eventualmente desaparecer para silanos suficientemente longos.¹¹⁴

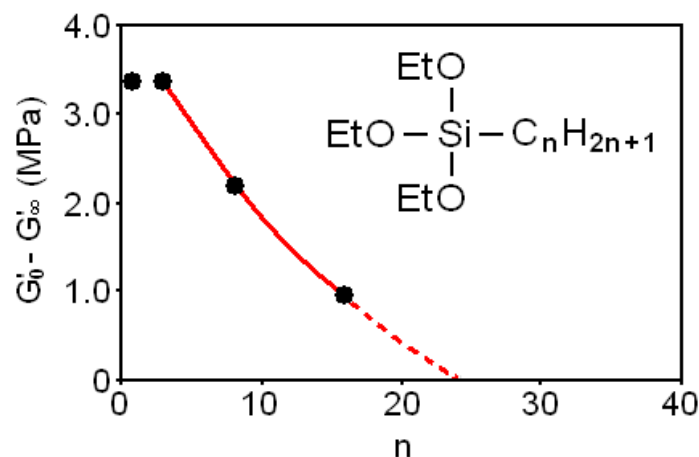


Figura 22: Amplitude do efeito Payne em função do tamanho da cadeia alifática do silano.¹¹⁴

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:^{137,138}

- 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.

3.5.3.1.1 Pneu Verde: Sílica como Carga de Reforço Principal em Bandas de Rodagem

A tecnologia sílica/silano é conhecida há pelo menos cinquenta anos, mas era considerada muito cara com relação ao sistema de reforço com negro-de-fumo. Entretanto, a forte demanda europeia pela redução na resistência ao rolamento, sem comprometer as propriedades de tração e resistência à abrasão, acabou motivando a mudança para esta nova tecnologia no início dos anos 90, aplicada a bandas de rodagem.¹³⁰ As principais características do composto para bandas de rodagem do “pneu verde”, patenteado pela *Michelin* em 1992 foram: 1) A sílica seria utilizada como carga de reforço principal; 2) a sílica pertenceria a uma nova classe de sílicas, denominada como altamente dispersível¹³⁹ (HD), e 3) utilização de um organosilano como agente de acoplamento e mistura com tempo e temperatura suficientes para completar a reação com a sílica.²² A nova tecnologia possibilitou a produção de bandas de rodagem com durabilidade comparável à obtida com compostos carregados com negro-de-fumo, e resistência ao rolamento e tração no molhado ainda melhores (*Figura 23*).



Figura 23: Comparação entre as características críticas de desempenho de pneus contendo sílica HD ou negro-de-fumo como carga reforçante no composto da banda de rodagem.¹⁴¹

Ainda assim, muitos esforços continuam sendo realizados no sentido de continuamente estender o “triângulo mágico”. Exemplos desses avanços são a nova geração de sílicas “HD”, que garantem baixo efeito Payne com elevada resistência à abrasão,¹⁰³ e os novos silanos com longas cadeias laterais que proporcionam uma melhor blindagem superficial da sílica, proporcionando a obtenção de compostos com reduzida resistência ao rolamento.¹⁴⁰

3.5.3.2 Modificação Superficial da Sílica com Polímeros ou Modificação Química de Polímeros para Melhoria da Interação Polímero-Carga

Apesar dos inegáveis benefícios proporcionados pela tecnologia sílica/silano, a mesma não está isenta de inconvenientes. O elevado custo da matéria-prima, a necessidade de equipamentos especiais para o processamento, os problemas oriundos da formação de etanol e a estreita janela de processamento desses compostos tem levado à busca de soluções alternativas para a substituição completa ou parcial dos silanos.^{23,133} Algumas destas são citadas a seguir.

A introdução de um terceiro comonômero em E-SBR, dos tipos acrilato e metacrilato hidroxilados, tem sido descritos como adequados para a melhoria na interação polímero-sílica em compostos contendo silano.¹⁴² Adicionalmente, Thielen¹⁴³ relatou uma melhora expressiva nos comportamentos de histerese e resistência à abrasão para compostos de banda de rodagem com E-SBR contendo 3% em massa de comonômero metacrilato de hidroxipropila (HPMA).

Rothon¹⁴⁴ discutiu a possibilidade de utilização de polímeros funcionalizados de baixa massa molar como agentes de acoplamento. Foi observado que a adição de 10% de polibutadieno sililado em relação à massa de sílica resultou em redução na viscosidade, melhoria nas propriedades de tensão-deformação e resistência à abrasão, e redução do desenvolvimento de calor. Zhou e Barry¹⁴⁵ propuseram a modificação superficial da sílica desidroxilada com polímeros aniônicos vivos de baixa massa molar. Eles também observaram redução na viscosidade dos compostos e um efeito Payne 33% inferior em relação ao composto de referência silanizado com TESPT. Resultados das propriedades de tensão-deformação não foram comentados ou apresentados.

A polimerização por plasma na superfície de agregados de sílica, a partir de monômeros como acetileno, pirrol e tiofeno, também tem sido investigada. Aplicado com o objetivo de alterar a polaridade e química superficial da carga, tal técnica de revestimento tem resultado em redução na interação carga-carga, melhoria na dispersão e aumento do teor de

borracha ligada. No caso do revestimento com politiofeno em vulcanizados de SBR, foram obtidas, inclusive, propriedades mecânicas significativamente superiores às do material silanizado com TESPT.¹⁴⁶⁻¹⁵¹

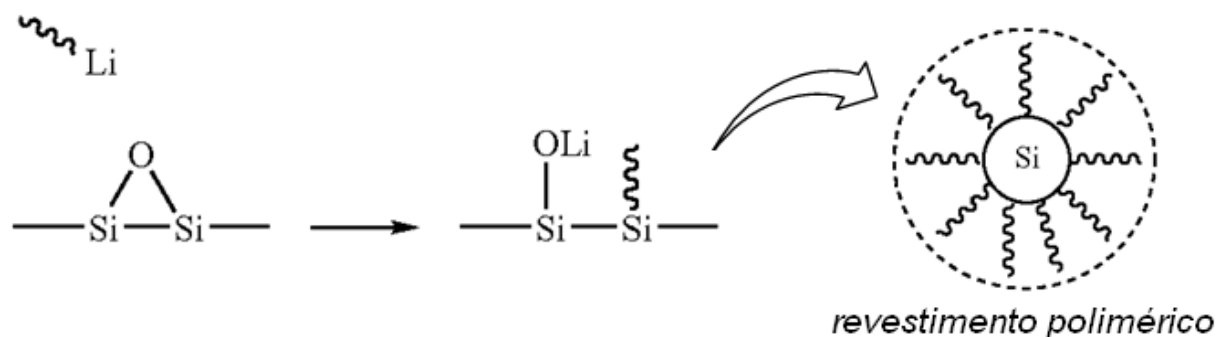


Figura 24: Modificação superficial da sílica desidroxilada com polímeros aniônicos vivos de baixa massa molar.¹⁴⁵

Rocha¹⁵² demonstrou que a grafitação da sílica com SBR epoxidada a 7 mol%, provavelmente ocorrida durante o processo de vulcanização do composto, leva a uma significativa redução do efeito Payne. Mais tarde, Braum¹⁵³ fez reagir a sílica com BR levemente epoxidada *in situ*, durante o processo de mistura. Foi demonstrado que a reação pode ser facilmente controlada através da manipulação de parâmetros de processo, sendo monitorada através da evolução do torque. Os compostos obtidos apresentaram expressiva melhora na interação polímero-carga e efeito Payne 40% inferior ao composto com TESPT.

3.6 EPOXIDAÇÃO DE POLIDIENOS

Segundo a literatura,^{154,155} a epoxidação de polidienos pode ser obtida pela ação de peróxidos na presença de catalisadores ou de perácidos, os quais são genericamente classificados como de uso direto e gerados “*in situ*”.

Na *Figura 25* está representada a reação de epoxidação de polidienos via geração “*in situ*” do ácido perfórmico, método utilizado no presente trabalho e que, segundo a literatura,¹⁵⁶ pode ser empregado sem gelificação, reações paralelas e degradação para graus de modificação de até 70 mol%.

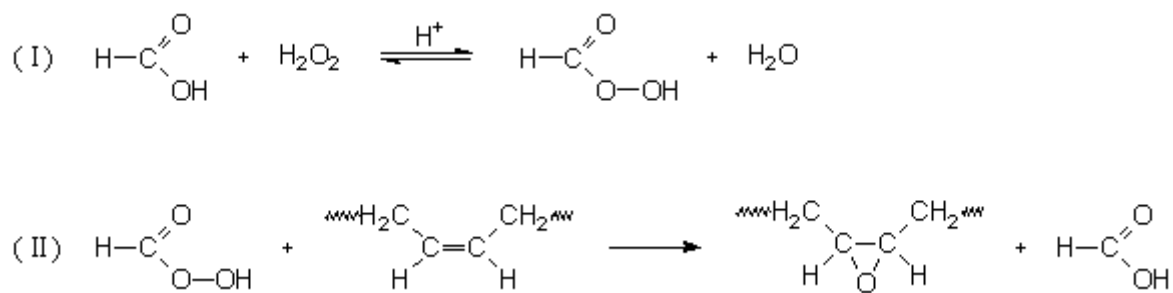


Figura 25: Reação de epoxidação de dienos via ácido perfórmico gerado “*in situ*”.

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 taxa de formação.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹

Um dos mecanismos propostos 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 26*.

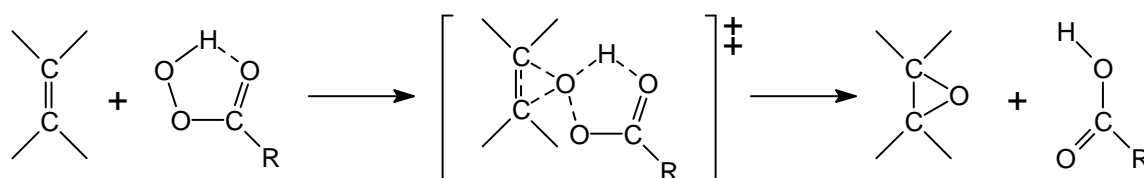


Figura 26: Representação esquemática do provável mecanismo de epoxidação de dienos via perácidos.¹⁶⁰

De acordo com estudos anteriores realizados por Jacobi e colaboradores, 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 são mais reativas que as unidades vinílicas (1,2).^{156,161,162} Também foi verificado que a introdução de grupos epóxido na cadeia principal resultou em um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) 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.

3.6.1 Efeito dos Grupos Epóxido sobre a Vulcanização

Gelling e Morrison,¹⁶³ 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 27* como resultado da reação do 2,3-epoxi-2-metilpentano com o acelerador CBS:

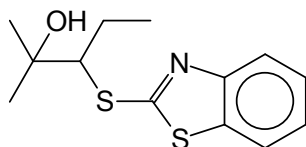


Figura 27: Produto da reação do 2,3-epoxi-2-metilpentano com o acelerador CBS.¹⁶³

Em trabalho anterior¹⁵³ foi estudado o efeito do teor de grupos epóxido sobre a densidade de reticulação em blendas EpBR/cis-BR/SSBR sem carga. Foi observado que a densidade de reticulação diminui linearmente com o teor de grupos epóxido presentes, a uma taxa de 0,4% por mmol de epóxido.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

As análises apresentadas neste trabalho foram realizadas com equipamentos e recursos do próprio Instituto de Química da UFRGS^(*), dos laboratórios de pesquisa e desenvolvimento da Pirelli Pneus Ltda^(**) e do Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais LDCM-SENAI/SC^(***).

4.1.1 Equipamentos

- Balança analítica Mettler Toledo, modelo NewClassic MS, com precisão de 0,1 mg;^{**}
- GPC Malvern Viscotek, modelo TDAmix, equipado com conjunto de colunas em sequência HR4E, HR4, HR3 e HR2;^{*}
- RMN Varian Inova 300 MHz;^{*}
- MDSC 2920, TA Instruments;^{**}
- Reômetro de torque Haake PolyLab, equipado com módulo misturador interno de capacidade total de 69 cm³;^{*}
- Viscosímetro Alpha Technologies modelo MV 2000, operando com rotor do tipo grande (L);^{**}
- Reômetro de cavidade oscilante, marca Alpha Technologies, modelo MDR 2000;^{**}
- Prensa hidráulica de 4 platôs, marca Copè, modelo PH C355-4;^{**}
- Máquina de ensaios da marca EMIC, modelo DL 2000, equipada com célula de carga de 500 N;^{**}
- Reômetro dinâmico-mecânico do tipo RPA, da marca Alpha Technologies, modelo RPA 2000;^{**}
- AutoTGA 2950, TA Instruments;^{**}
- Espectrômetro FTIR marca Nicolet, modelo Protégé 460;^{**}
- Analisador automático de superfície específica/distribuição de tamanho de poros marca BEL, modelo BELsorp II – mini, equipado com estação de pré-tratamento BELprep II flow;^{**}

- Abrasímetro ISO 4649 da marca Maqtest; **
- Analisador dinâmico-mecânico da marca Gabo, modelo Eplexor 150N; **
- Medidor de pH/condutividade marca Mettler-Toledo, modelo Sevengo Duo SG23; **
- Difrátômetro a Laser CILAS, modelo 1064; ***
- Moinho de bolas Servitech, modelo CT-242, com jarros de 1000 mL em alta alumina e 120 bolas de porcelana (76x12 mm e 44x20 mm); **
- Estufa a vácuo Selecta, modelo Vaciotem-TV. **

4.1.2 Reagentes e Solventes

- 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;
- Etanol comercial
- Clorofórmio deuterado – Aldrich;
- Tetrametilsiloxano (TMS) – Aldrich;
- Brometo de potássio – Neon;
- N-heptano – F. Maia;
- Éter de petróleo – F. Maia;

4.1.3 Sílicas Comerciais

- Sílica precipitada Ultrasil VN3, produtor Evonik (**Ev VN3**);
- Sílica precipitada Zeosil 175GR, produtor Rhodia (**Rh 175GR**);
- Sílica precipitada Zeopol 8745, produtor Huber (**Hb 8745**);
- Sílica precipitada 1165MP, produtor Wuxi Quechen (**Wx 1165MP**);
- Sílica precipitada Zeosil 1165MP, produtor Rhodia (**Rh 1165MP**).

4.1.4 Polímeros Líquidos Comerciais

Na *Tabela 1* são apresentadas algumas características dos polímeros líquidos utilizados neste estudo.

Tabela 1: Características dos polímeros líquidos comerciais utilizados. Os dados de microestrutura de todos os polímeros foram obtidos pela técnica de FTIR em filme líquido sobre KBr, enquanto a massa molar e a *Tg* do PBLH foram obtidas pelas técnicas de GPC e DSC, respectivamente. As demais características foram fornecidas pelo fabricante.

Polímero	Nome Comercial	Produtor	Mn (kDa)	1,4-trans (%)	1,4-cis (%)	1,2-vinil (%)	Tg (°C)
Polibutadieno líquido hidroxilado, PBLH	não disponível	Petroflex	5	56	24	20	-76
Polibutadieno líquido, PBL	LBR-307	Kuraray	8	24	60	16	-95
	LBR-305		26	22	64	14	-95
	LBR-300		44	22	64	14	-95

4.1.5 Demais Materiais Utilizados nos Compostos de Borracha

- Óxido de zinco – CMM;
- Silano TESPT – Evonik;
- Ácido esteárico – Braswey;
- Polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ) – Nord Chemie;
- N-1,3-dimetil-butil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (6PPD) – Flexsys;
- N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) – Flexsys;
- Enxofre ventilado – Intercuf;
- SBR em solução (SSBR) SLR4630, com 25% de unidades estirênicas e 63% de 1,2-vinil, estendida em 37,5 phr de óleo TDAE – Styron;
- Borracha de polibutadieno de alto cis (cis-BR) Neodene 40, com teor de unidades cis >97% – Karbochem.

4.2 EPOXIDAÇÃO DOS POLÍMEROS LÍQUIDOS COMERCIAIS

Os polímeros empregados, polibutadieno hidroxilado líquido epoxidado (EpPBLH) e polibutadieno líquido epoxidado (EpPBL), foram produzidos em nosso laboratório a partir do polibutadieno hidroxilado líquido (PBLH) e polibutadieno líquido (PBL), comercialmente disponíveis. O procedimento adotado é baseado em trabalhos anteriores, desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa^{3,161,162} e encontrados na literatura.¹⁵⁴⁻¹⁵⁹

A um balão de 500 mL são adicionados 120 g de polímero líquido, 50 mL de tolueno, utilizado como solvente, e 3 gotas do surfactante polietilenoglicol-sorbitan-monolaurato (Tween 20). A solução é então aquecida a 50°C, sob agitação mecânica a 385 rpm e fluxo de N₂. Uma vez atingido o equilíbrio térmico, adiciona-se, com o auxílio de um funil dosador, uma quantidade de ácido fórmico a 98% equivalente a 1 mol para cada mol de unidades diênicas a ser modificada. Decorridos 15 min necessários à homogeneização da mistura, inicia-se a adição lenta, gota a gota, de uma solução de peróxido de hidrogênio a 30% (v/v) em quantidade equivalente a 1 mol para cada mol de ácido fórmico adicionado.

Decorrido o tempo reacional de 6 horas, a mistura é resfriada. Sob agitação, adiciona-se uma solução de carbonato de sódio a 5% até a completa neutralização do ácido, identificada com papel indicador universal. Em seguida são adicionadas sucessivas porções de água destilada, visando a remoção dos sais formados e eventuais resíduos de peróxido. A solução polimérica é então separada da fase aquosa em funil de separação e seca sob vácuo em placa de Petri até peso constante. O polímero modificado foi conservado sob refrigeração.

Pelo procedimento descrito foram obtidos polímeros com grau de epoxidação na faixa de 6 a 26 mol%, determinado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS LÍQUIDOS

4.3.1 Grau de Epoxidação

Os polímeros líquidos foram caracterizados quanto ao grau de epoxidação por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H). As amostras solubilizadas em CDCl₃ foram analisadas em um equipamento Varian Inova 300 MHz, utilizando TMS como referência. Na *Figura 28* é apresentado o espectro de uma amostra de EpPBLH com teor de epóxido de 26%. A determinação do grau de epoxidação para as amostras produzidas foi

realizada a partir dos valores das áreas unitárias dos sinais dos hidrogênios ligados aos grupamentos epóxido ($A_{2,9}$ e $A_{2,7}$), unidades 1,4-cis e trans ($A_{5,4}$) e unidades 1,2-vinílicas ($A_{4,9}$), segundo a *Equação 40*.^{162,164}

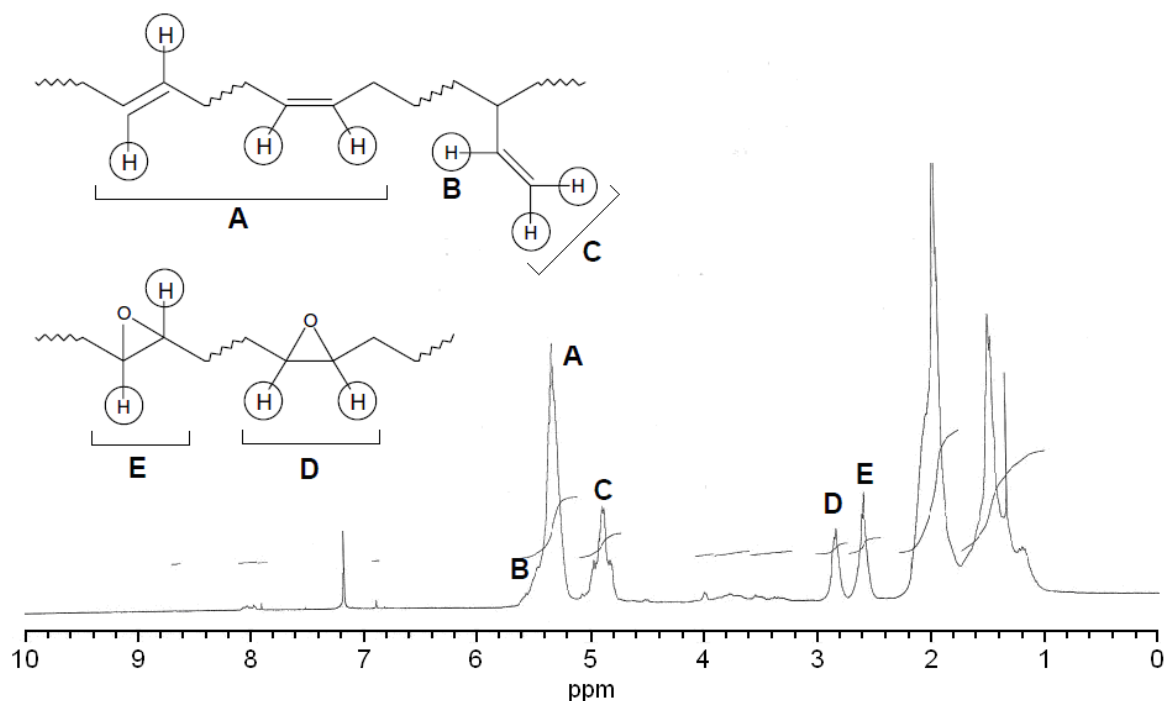


Figura 28: Espectro de RMN-¹H de uma amostra de EpPBLH modificada a 26 mol%.

$$\% \text{ Epóxido} = \frac{A_{2,9} + A_{2,7}}{A_{2,9} + A_{2,7} + A_{5,4} + 0,5 \times A_{4,9}} \times 100\% \quad \text{Equação 40}$$

4.3.2 Isômeros Configuracionais

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Nicolet, modelo Protégé 460, região 4000-400 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} e 64 varreduras. As amostras foram analisadas na forma de filmes líquidos espalhados sobre pastilhas de KBr.

A quantificação dos isômeros configuracionais por FTIR através da técnica de filme líquido é fundamentada no trabalho de Haslam¹⁶⁵ para polibutadienos não funcionalizados, o qual despreza a sobreposição das absorções dos diferentes isômeros e utiliza coeficientes de absorção calculados a partir de dados de hidrocarbonetos monoméricos para uma camada de

amostra de 1 cm. Haslam utiliza a região do espectro infravermelho abaixo de 1000 cm^{-1} , onde ocorrem as vibrações de deformação fora do plano para ligações olefínicas. Na literatura,¹⁶⁵⁻¹⁷⁰ as bandas de absorção a 967 e 910 são atribuídas, respectivamente, às estruturas 1,4-trans (deformação angular CH-trans) e 1,2-vinil (deformação angular CH-vinílico). No caso da estrutura 1,4-cis, encontram-se relatos em que a posição do máximo aparece entre 740 e 720 cm^{-1} (deformação angular CH-cis).¹⁶⁵⁻¹⁷⁰ Na Figura 29 é apresentado um espectro no IV para o polímero comercial LBR-300, onde são assinaladas as bandas utilizadas para o cálculo dos isômeros configuracionais. Na mesma figura são indicadas também as posições das linhas de base, utilizadas para a determinação das absorbâncias nos máximos indicados.

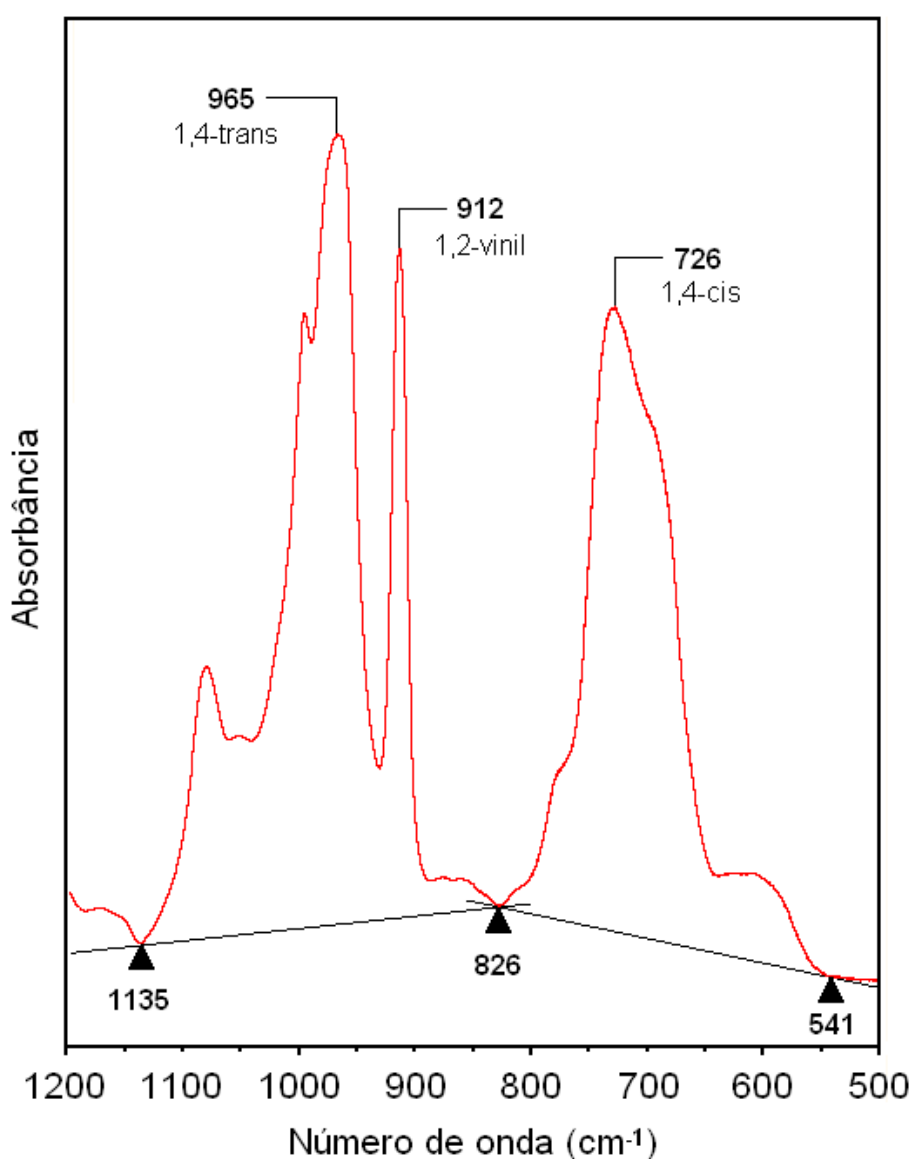


Figura 29: Espectro de FTIR da amostra comercial LBR-300, onde são indicadas as linhas de base utilizadas para a determinação das absorbâncias nos máximos das bandas assinaladas.

Assim, as quantidades relativas dos isômeros configuracionais são estimadas de acordo com as equações abaixo:^{171,172}

$$\% 1,4 - trans = \frac{(A_{1,4-trans} / \epsilon_{1,4-trans})}{(A_{1,4-trans} / \epsilon_{1,4-trans}) + (A_{1,2-vinil} / \epsilon_{1,2-vinil}) + (A_{1,4-cis} / \epsilon_{1,4-cis})} \times 100\% \quad \text{Eq. 41a}$$

$$\% 1,2 - vinil = \frac{(A_{1,2-vinil} / \epsilon_{1,2-vinil})}{(A_{1,4-trans} / \epsilon_{1,4-trans}) + (A_{1,2-vinil} / \epsilon_{1,2-vinil}) + (A_{1,4-cis} / \epsilon_{1,4-cis})} \times 100\% \quad \text{Eq. 41b}$$

$$\% 1,4 - cis = \frac{(A_{1,4-cis} / \epsilon_{1,4-cis})}{(A_{1,4-trans} / \epsilon_{1,4-trans}) + (A_{1,2-vinil} / \epsilon_{1,2-vinil}) + (A_{1,4-cis} / \epsilon_{1,4-cis})} \times 100\% \quad \text{Eq. 41c}$$

Onde $A_{1,4-trans}$, $A_{1,2-vinil}$ e $A_{1,4-cis}$ são as absorbâncias nos máximos de absorção e $\epsilon_{1,4-trans}$, $\epsilon_{1,2-vinil}$ e $\epsilon_{1,4-cis}$ são os coeficientes de absorção das estruturas 1,4-*trans*, 1,2-*vinil* e 1,4-*cis*, respectivamente, os quais são dados na Tabela 2.

Tabela 2: Coeficientes de absorção molar (ϵ) para os isômeros configuracionais do polibutadieno, segundo Haslam *et al.*¹⁶⁵

Isômero	Máximo Absorção (cm^{-1})	Coefficiente de Absorção (ϵ)
1,4- <i>trans</i>	966	86
1,2- <i>vinil</i>	910	120
1,4- <i>cis</i>	735	25

4.3.3 Massa Molar

A determinação das massas molares do PBLH comercial e dos polímeros epoxidados foi realizada por cromatografia de permeação em gel (GPC), em um equipamento Malvern Viscotek modelo TDAmx, equipado com conjunto de colunas HR4E, HR4, HR3 e HR2, mantidas a 45°C. Foi utilizada calibração convencional, com detecção por índice de refração.

Foram injetadas 150 μL de soluções com concentração de 10 mg/mL de polímero em THF, o qual também foi utilizado como fase móvel, a uma vazão de 1 mL/min.

4.3.4 Denominação dos Polímeros Líquidos

Os polímeros líquidos utilizados neste estudo foram denominados por duas letras representando o tipo de polímero: PB (PBL), EB (PBL epoxidado), PH (PBLH) e EH (PBLH epoxidado). Na sequência, são adicionados dois algarismos representando a massa molar do polímero e mais dois representando o grau de modificação. Assim, tem-se como exemplos:

PH0500 – PBLH não modificado;

EH0508 – PBLH epoxidado a 8 mol%;

PB0800 – PBL não modificado, de massa molar 8.000 Da;

EB4409 – PBL de massa molar 44.000 Da, epoxidado a 9 mol%.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA

A parte inicial deste trabalho teve por objetivos: (i) desenvolver uma metodologia para a caracterização química superficial da sílica e (ii) investigar o efeito da química superficial sobre as propriedades mecânicas dos compostos vulcanizados. Para atender a estes objetivos, foram utilizadas (i) 12 amostras de sílicas comerciais, de quatro diferentes marcas de grandes produtores mundiais, e (ii) 28 amostras de sílicas experimentais, respectivamente, as quais foram analisadas segundo metodologias abaixo.

4.4.1 Pureza e pH

As amostras foram analisadas quanto à perda de materiais voláteis em estufa a 105°C até massa constante, segundo norma ISO 787-2. A partir de uma alíquota da amostra seca e triturada em gral e pistilo, é preparada uma suspensão a 5% em água destilada para a determinação do pH, com auxílio de um medidor de pH/condutividade da marca Mettler-Toledo, modelo Sevengo Duo SG23 (calibrado com soluções-tampão de pH 4,01 e 7,00), segundo norma ISO 787-9. A suspensão obtida é então filtrada em papel faixa azul para um

tubo de ensaio, onde é inserida a célula de condutividade previamente calibrada com padrão de 1413 μS . O teor de sais solúveis presentes na sílica, como $\%Na_2SO_4$, é obtido a partir da curva de calibração expressa pela *Equação 42*, onde C é a condutividade do filtrado em mS. A curva de calibração foi construída a partir de medidas de condutividade de 7 soluções-padrão de Na_2SO_4 , com concentrações entre 0,400 e 4,000 g/L.

$$\%Na_2SO_4 = 1,9 \times EXP[1,12 \times LN(C) - 0,465] \quad \text{Equação 42}$$

O teor de SiO_2 (título) na sílica comercial foi determinado por procedimento análogo ao previsto na norma ISO 3262-19, onde uma quantidade determinada de amostra, previamente calcinada a 900°C por 2 horas em cadinho de platina, é tratada com uma mistura de ácidos sulfúrico e fluorídrico concentrados. O tetrafluoreto de silício formado é evaporado e o teor de SiO_2 é calculado a partir da perda de massa resultante.

4.4.2 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio

A preparação das amostras e os ensaios foram realizados segundo procedimento descrito na norma ISO 18852/2005. As amostras foram previamente secas por 60 min sob fluxo de N_2 a 155°C . As isotermas de adsorção de nitrogênio (área de secção transversal $0,1620 \text{ nm}^2$) foram obtidas a 77K (banho de N_2 líquido), no intervalo de pressões parciais $P/P_0 = 0,05 - 0,995$, em um equipamento de adsorção BEL, modelo BELsorp II – mini.

Superfície específica total, S_{BET} : Determinada a partir do método BET¹⁷³, tomando-se cinco pontos no intervalo de pressões parciais $P/P_0 = 0,05 - 0,20$. Eventualmente foi eliminado um ponto de medição, de forma a obter coeficiente de correlação igual ou superior a 0,99999 e valor da constante BET (C) entre 100 e 200.

Superfície específica externa, S_{ext} : Para a determinação da superfície específica externa foi utilizado o método *t-plot*, empregando a equação de Lippens e de Boer¹⁷⁴ para a avaliação da espessura estatística t , em nanômetros (*Equação 43*). A equação representa a adsorção de gás N_2 a 77K em adsorventes não porosos com superfícies oxídicas como, por exemplo, sílicas:

$$t = 0,1 \cdot \left[\frac{13,99}{\text{Log}(P_0 / P) + 0,034} \right]^{1/2} \text{ nm} \quad \text{Equação 43}$$

Na *Figura 30* é apresentado um exemplo de curva V_a-t para uma sílica precipitada apresentando isoterma do tipo IV e microporos. Os valores das superfícies específicas total (S_{tot}) e externa (S_{ext}), em m^2/g , são obtidos a partir dos coeficientes angulares das curvas V_a-t a baixos e altos valores de t , respectivamente, conforme *Equação 44*:

$$S = \frac{0,354 \times N_A \times \sigma}{V_L} \times \frac{V_a}{t} = \frac{0,354 \times 6,023 \times 10^{23} \times 16,2 \times 10^{-20}}{22414} \times \frac{V_a}{t} = 1,541 \times \frac{V_a}{t} \quad \text{Equação 44}$$

Onde o valor 0,354 refere-se à espessura da monocamada de N_2 , em nm, assumindo empacotamento hexagonal compacto; N_A é o número de Avogadro; σ é a área da seção reta da molécula de N_2 , em m^2 ; V_L é o volume molar nas CNTP, em cm^3/mol e V_a é o volume específico de gás adsorvido, em cm^3/g . O raio médio dos microporos, r_{mp} , é obtido no ponto de intersecção das retas, quando $r_{mp} = t$, ou $d_{mp} = 2t$.¹⁷⁵

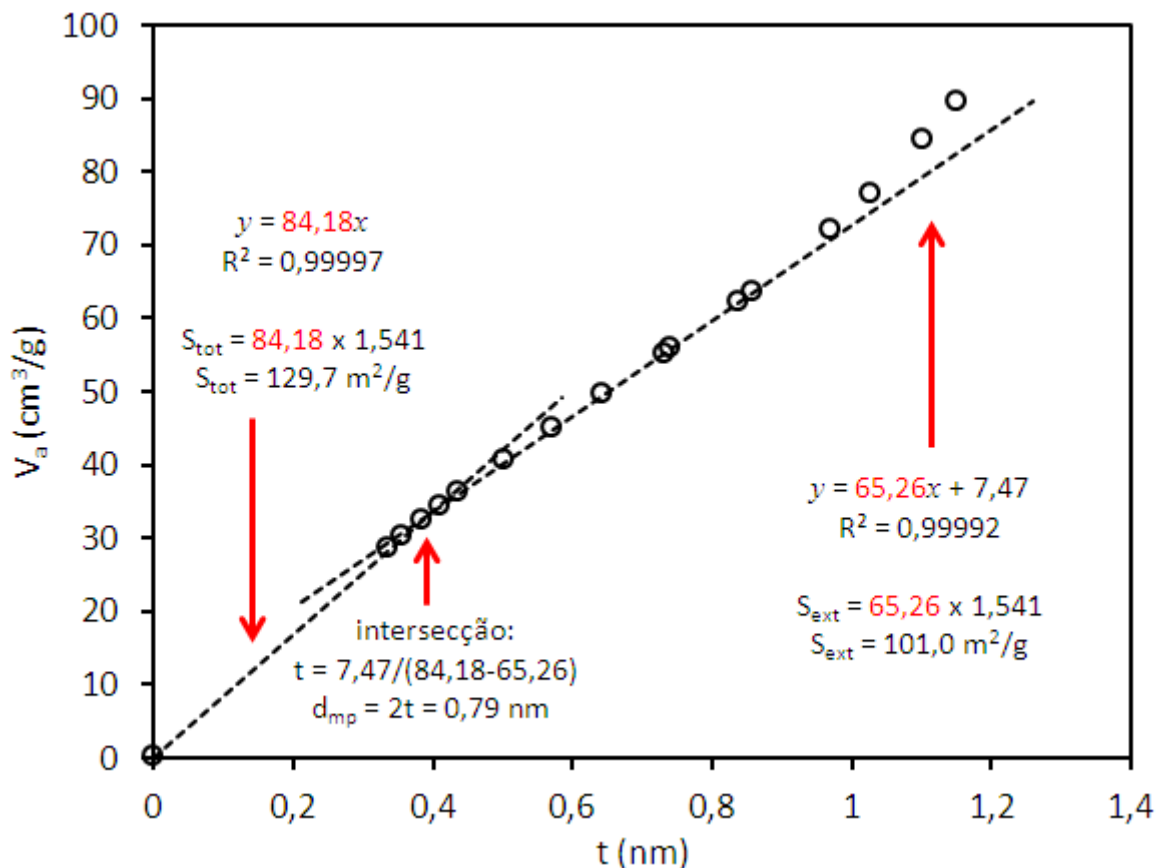


Figura 29: t-Plot para uma amostra de sílica comercial Huber Zeopol 8745, com os cálculos do diâmetro médio de microporos (d_{mp}) e das superfícies específicas total (S_{tot}) e externa (S_{ext}).

Distribuição de tamanho de poros: As distribuições de tamanho de poros foram determinadas a partir do ramo de dessorção, segundo o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH),¹⁷⁶ utilizando-se o programa de tratamento de dados do equipamento (BELMaster).

4.4.3 Avaliação da Química Superficial por TGA

Para o estudo da química superficial das sílicas foram empregadas as técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e FTIR. As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TA Instrument, modelo TGA-2950, com taxa de aquecimento de 5°C/min da temperatura ambiente a 1000°C, sob fluxo de N₂ de 60 mL/min. Foi considerada como 190°C a temperatura limite entre a completa desidratação e início da desidroxilação.¹⁷⁷

A concentração total de silanóis δ_{OH} (mmol/g) presentes na sílica foi calculada a partir da perda total de massa (Δm) devido ao processo de desidroxilação, na faixa de 190–1000°C (assumindo a completa desidroxilação a 1000°C), segundo a *Equação 45*:¹⁷⁸

$$\delta_{OH} \text{ (mmol / g)} = \frac{\Delta m \times 2 \times 1000}{M_{H_2O} \times m_i} \quad \text{Equação 45}$$

Onde M_{H_2O} é a massa molar da água e m_i a massa inicial da amostra. O número 2 refere-se ao fato de que cada mol de água formada resulta da condensação de 2 mols de silanóis. Por outro lado, o número de silanóis internos e superficiais por nanômetro quadrado de superfície, α_{OH} , pode ser obtido multiplicando-se δ_{OH} pelo número de Avogadro, N_A , e dividindo-se por S_{BET} :

$$\alpha_{OH} \text{ (OH / nm}^2\text{)} = \frac{\delta_{OH} \times N_A \times 10^{-21}}{S_{BET}} \quad \text{Equação 46}$$

4.4.4 Avaliação da Química Superficial por FTIR

Para a obtenção dos espectros de FTIR foi utilizado um espectrômetro Nicolet, modelo Protégé 460, região 4000-400 cm⁻¹, resolução 2 cm⁻¹ e 100 varreduras. As amostras de sílica foram analisadas como recebidas, sem tratamentos prévios. As pastilhas de KBr foram

preparadas de tal forma que a concentração de amostra nestas fosse mantida em $0,140 \pm 0,003\%$, analogamente ao procedimento descrito por Murphy e colaboradores.¹⁷⁹

Na *Tabela 3* são apresentadas as atribuições espectrais no IV para a sílica precipitada amorfa, e na *Figura 31* é apresentado o espectro FTIR de uma amostra de sílica comercial Zeosil 175GR.

Tabela 3: Atribuições espectrais no IV para a sílica precipitada amorfa.

N.O. (cm^{-1})	Atribuição	Referência
475 - 465	Si-O "rocking"	[180]
760 - 850	Si-O-Si flexão	[181]
980 - 935	Si-OH superficial, estiramento	[181-186]
1115 - 1050	Si-O-Si estiramento assimétrico	[187,188]
1625	O-H flexão (água)	[189]
3000 - 4000	O-H estiramento e água adsorvida	[189]

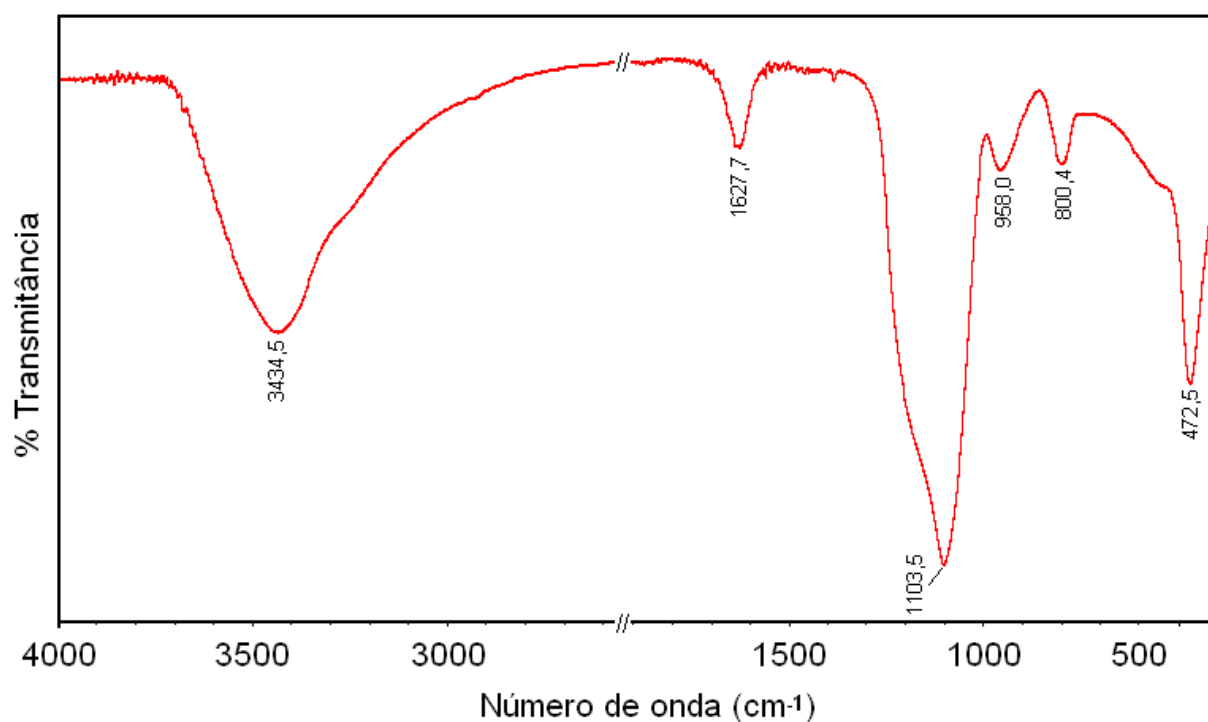


Figura 31: Espectro FTIR da sílica comercial Zeosil 175GR.

4.4.5 Granulometria Laser

A dispersibilidade da sílica foi avaliada a partir da curva de distribuição granulométrica dos agregados, obtida em um difratômetro a laser CILAS, modelo 1064, após desagregação ultrassônica (metodologia descrita na patente US 6,180,076 B1). A preparação da amostra consistiu da suspensão de 1,3 g de sílica em 25 mL de etanol em um béquer de 100 mL, a qual foi submetida ao tratamento ultrassônico a 100 W de potência, 90% pulsado, por 4,5 min. Após transferir uma alíquota da suspensão para a cuba do granulômetro, a mesma foi submetida a mais 60 segundos de tratamento ultrassônico a uma potência de 60 W antes de iniciar a análise. Os dados obtidos foram tratados pelo *software* do equipamento, utilizando a teoria de Mie. Os índices de dispersibilidade avaliados por esta técnica são o diâmetro mediano de partículas, $D[50]$, fornecido diretamente pelo programa de tratamento de dados do equipamento, e coeficiente WK . Este último foi calculado manualmente, a partir da relação entre a altura do pico referente às partículas não degradáveis (B: 1,0 a 100 μm) e a altura do pico das partículas degradadas (A: 0 a < 1,0 μm), conforme ilustrado na *Figura 32*. Os experimentos foram realizados no LDCM-SENAI/SC.

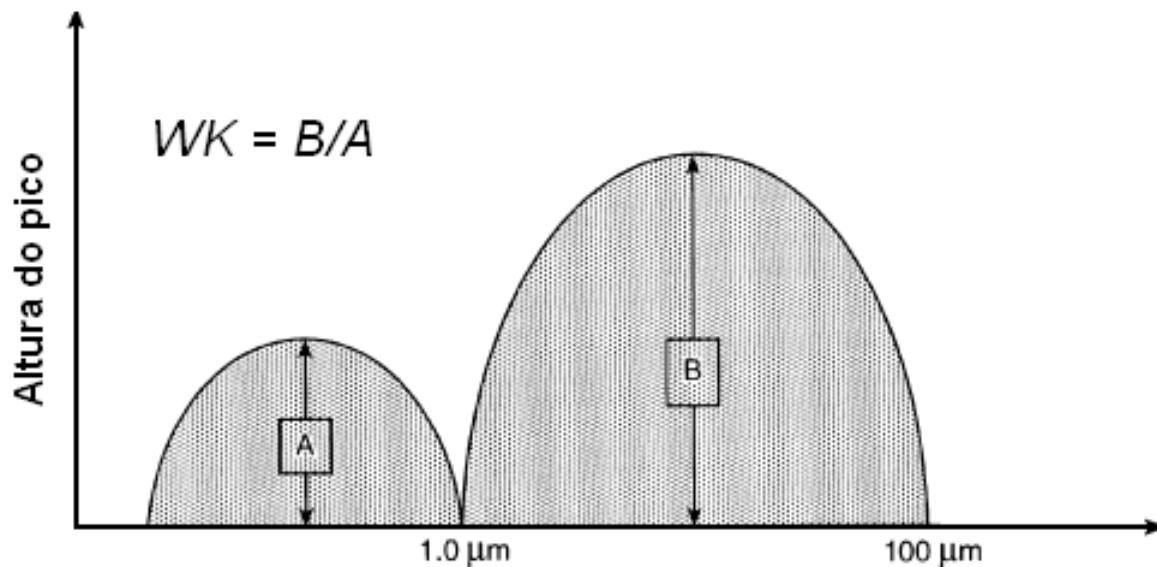


Figura 32: Determinação do coeficiente WK , segundo patente US 6,180,076 B1.

4.5 PREPARAÇÃO DA SÍLICA SUPERFICIALMENTE MODIFICADA

A mistura mecânica da borracha líquida com a sílica precipitada deu-se por dois processos: (i) as misturas em pequenas quantidades, destinadas aos estudos preliminares de DSC, foram feitas por moagem manual em almofariz e pistilo por 5 min; (ii) já para as misturas em quantidades maiores, destinadas à utilização nos compostos de borracha, o processo foi realizado em um moinho de bolas Servitech, modelo CT-242, com jarros em alta alumina de 1000 mL e 120 bolas de porcelana (76x12 mm e 44x20 mm), também por 5 min. A mistura obtida foi então pré-aquecida sob vácuo a 105°C em uma estufa a vácuo Selecta, modelo Vaciotem-TV, resfriada à temperatura ambiente e novamente aquecida, ainda sob vácuo, a 170°C por 8 min. Este procedimento tem por objetivo promover a reação parcial (pré-cura) da sílica com a borracha epoxidada, e foi definido em estudos prévios de calorimetria exploratória diferencial em um equipamento MDSC 2920, TA Instruments, onde as amostras foram aquecidas isotermicamente em placas de alumínio a 170°C, sob fluxo de nitrogênio, por 60 min. Na *Figura 33* é apresentado um esquema do método de preparação detalhado acima.



Figura 33: Esquema de preparação da sílica superficialmente modificada.

4.6 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS

Para o estudo do efeito da carga modificada sobre as propriedades mecânicas e dinâmicas do vulcanizado, foi utilizado como composto-base uma típica formulação empregada em bandas de rodagem de pneus para uso em automóveis de passeio. Na *Figura 34* é apresentado o esquema experimental para a produção dos compostos contendo sílica modificada superficialmente com polímeros epoxidados, e na *Tabela 4* são apresentadas as respectivas formulações.

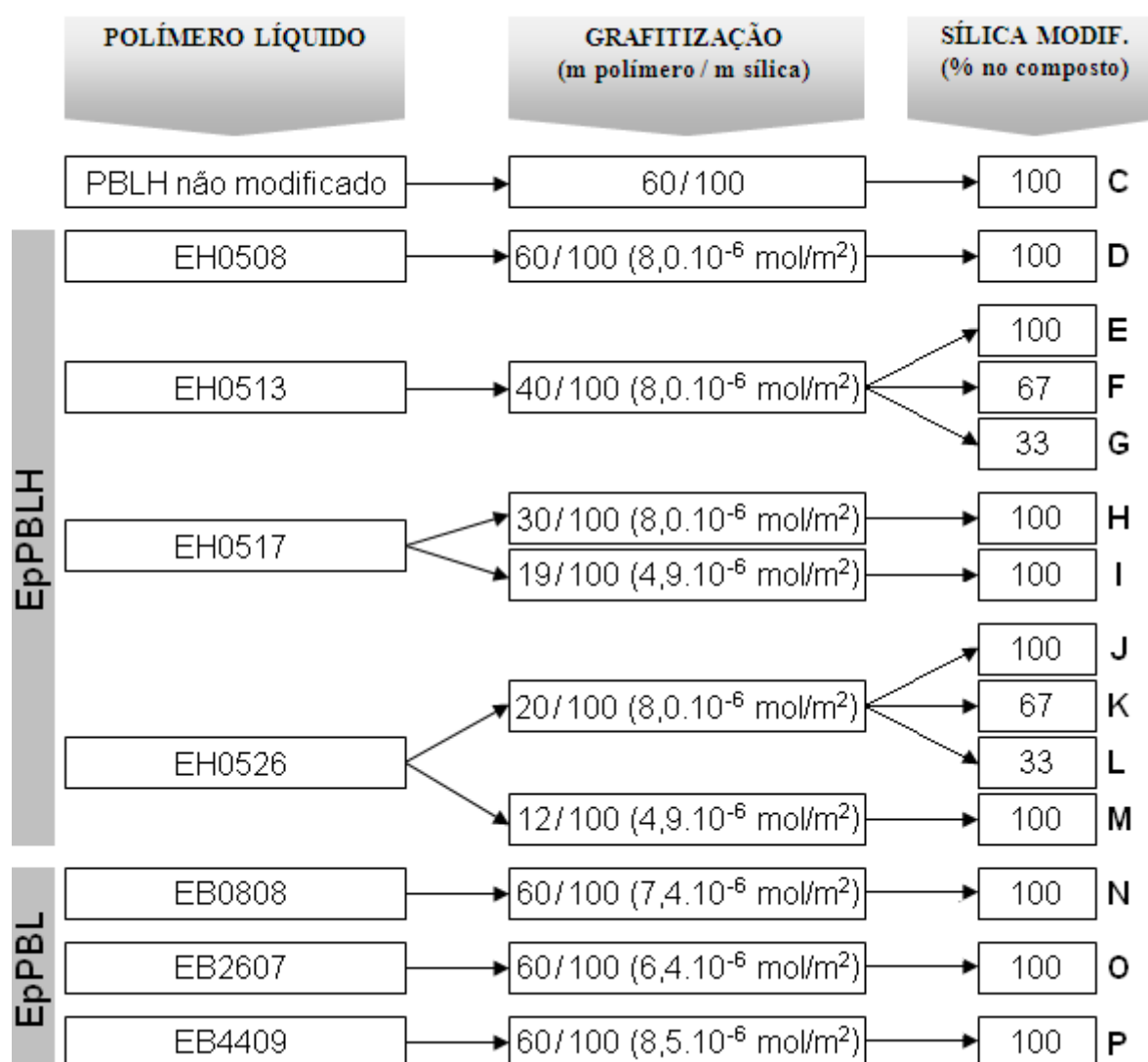


Figura 34: Esquema experimental para a avaliação dos efeitos do uso da sílica modificada superficialmente com EpPBLH e EpPBL nas propriedades de compostos típicos de bandas de rodagem de pneus de automóveis. Entre parênteses é dada a quantidade de grupos epóxido, em mols, disponíveis para a reação de grafitação por unidade de superfície externa da sílica.

Tabela 4: Formulações típicas para compostos de bandas de rodagem de pneus de automóveis. Para efeito de clareza, os polímeros líquidos e sílica são apresentados separadamente.

MATERIAL	COMPOSIÇÃO (PHR)															
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
cis-BR	41	41	25	25	31	34	37	33	36	36	37	39	37	25	25	25
SSBR	95	95	59	59	71	79	87	77	83	83	87	91	87	59	59	59
PH0500	****	****	38	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****
EH0508	****	****	****	38	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****
EH0513	****	****	****	****	25	16	8	****	****	****	****	****	****	****	****	****
EH0517	****	****	****	****	****	****	****	19	12	****	****	****	****	****	****	****
EH0526	****	****	****	****	****	****	****	****	****	12	8	4	8	****	****	****
EB0808	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	38	****	****
EB2607	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	38	****
EB4409	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	38
Sílica HD	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62
TESPT	5,0	****	****	****	****	1,7	3,3	****	****	****	1,7	3,3	****	****	****	****
ZnO	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1
Estearina	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
TMQ	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
6PPD	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Enxofre	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
CBS	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4

Os compostos de formulações A (sílica silanizada) e B (branco, sílica não tratada) foram utilizados como referência neste estudo, cuja proposta foi avaliar os efeitos:

- i. Do grau de modificação do EpPBLH utilizado como agente de modificação superficial da sílica, empregado em teor equivalente ao do silano TESPT no composto de referência ($8,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$). Compostos produzidos sem silano: C, D, E, H e J;
- ii. Do emprego parcial de sílica grafitizada com EpPBLH em compostos híbridos, contendo sílica não modificada e silano, mantendo o volume total de carga: E, F, G, J, K e L;
- iii. Da grafitização parcial da sílica com EpPBLH a aproximadamente 55% do ponto de saturação superficial ($4,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$): I e M;
- iv. Do aumento da massa molar do polímero epoxidado a 8 mol%, utilizado para a grafitização da sílica a $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$: N, O e P.

4.6.1 Procedimento de Mistura

As misturas foram preparadas em três fases, sendo as duas primeiras realizadas em um misturador interno Haake Polylab com capacidade total de 69 cm³, conforme procedimento descrito na *Tabela 5*.

Tabela 5: Procedimentos de mistura para a primeira e segunda fases, realizadas no reômetro de torque Haake Polylab.

1ª Fase: 60 rpm, câmara a 60°C e fator de enchimento 70%	
0'	Adição borrachas
1,5'	Adição 50% da sílica (modificada ou não)
4,5'	Adição 50% da sílica e demais ingredientes, exceto curativos
10'	Descarga
2ª Fase: 85 rpm, câmara a 120°C e fator de enchimento 70%	
0'	Adição composto 1ª Fase
6'	Descarga compostos de referência
3'-10'	Descarga compostos contendo polímeros epoxidados

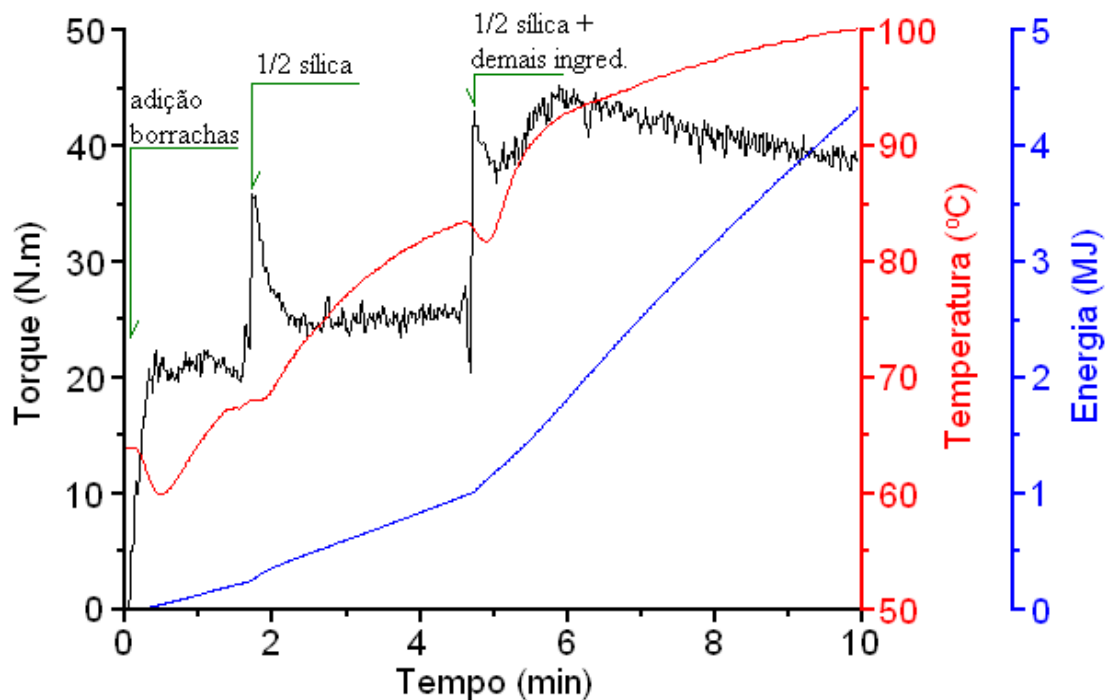


Figura 35: Exemplo de curva de torque para a 1ª fase de mistura.

Enquanto na primeira fase (*Figura 35*) foram adicionados todos os ingredientes da formulação, a segunda fase teve por finalidade principal o tratamento térmico dos compostos, de forma a completar a reação de silanização (composto de referência, A) ou a grafitação superficial da sílica com os polímeros epoxidados. A terceira fase, em que foram adicionados os agentes de cura, foi realizada em um misturador aberto de cilindros marca Cope, modelo MAC 350 2V, a 60 °C durante 6 min.

4.7 ENSAIOS REOLÓGICOS

4.7.1 Viscosidade Mooney

As viscosidades Mooney dos compostos (ASTM D 1646) foram medidas em um viscosímetro Alpha Technologies modelo MV 2000, operando com rotor do tipo grande (L) a 100°C. Utilizados tempo de pré-aquecimento de 1 minuto e de movimento do rotor de 4 minutos. Os resultados são dados em termos de unidades Mooney, UM.

4.7.2 Reometria

Para os ensaios de reometria (ASTM D 5289) utilizou-se um reômetro do tipo MDR (reômetro de cavidade oscilante), marca Alpha Technologies e modelo MDR 2000. Os ensaios foram realizados a 170°C, com amplitude de oscilação de $\pm 0,5^\circ$. Uma curva reométrica isotérmica típica é representada na *Figura 36*. Os parâmetros de reometria avaliados nesta tese foram o tempo de incubação (t_i), taxa máxima de cura (V_{mc}), tempo ótimo de cura (t_{90}), torque mínimo (ML), torque máximo (MH) e variação total de torque ($MH - ML$). O tempo ótimo de cura é obtido de acordo com a *Equação 47*, onde $t_{0,9(MH-ML)+ML}$ é o tempo necessário para que haja uma elevação de torque, acima do torque mínimo, igual a 90% da variação total de torque:

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

Equação 47

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 do tempo de conversão t , onde χ é a variável de conversão dado pela Equação 48, t_i é a intersecção da reta de conversão com o eixo do tempo.¹⁹⁰

$$\chi = (\tau - ML)/(MH - ML) \quad \text{Equação 48}$$

A taxa máxima de cura é obtida a partir do valor máximo da derivada do torque em relação ao tempo:

$$V_{mc} = \left(\frac{d\tau}{dt} \right)_{\max} \quad \text{Equação 49}$$

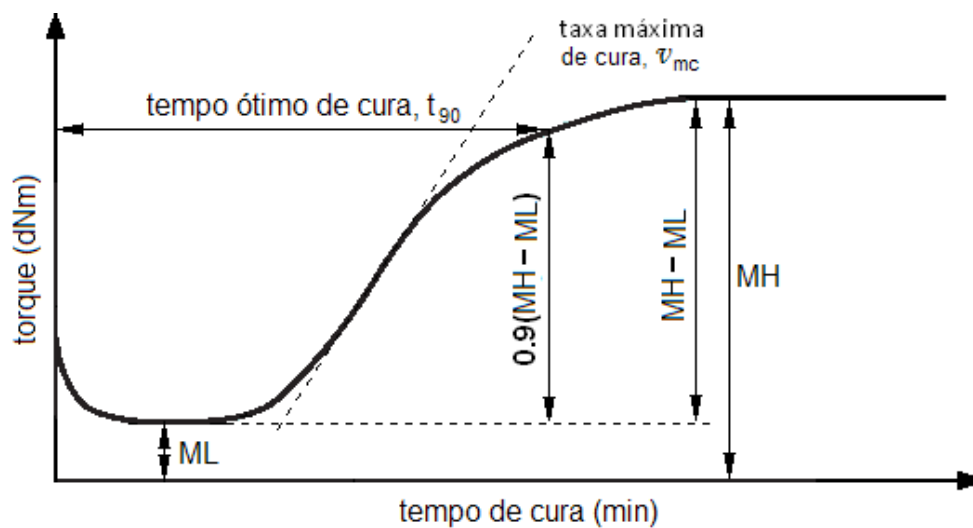


Figura 36: Representação de uma curva reométrica isotérmica. Adaptado de Baarle.¹⁹¹

4.8 VULCANIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

As amostras foram vulcanizadas na forma de discos de 4 mm de espessura e 70 mm de diâmetro a um tempo equivalente a 90% de cura (t_{90}), previamente determinado por reometria, em uma prensa hidráulica de 4 platôs marca Copè, modelo PH C355-4, a 70 kgf/cm² e 170°C.

4.9 MEDIDAS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS (UNI 6065)

Os ensaios de tensão-deformação foram realizados em triplicata, em um equipamento da marca EMIC, modelo DL 2000, equipado com célula de carga de 500 N. Os corpos de prova em forma de anéis, preparados segundo a norma UNI 6065, foram deformados uniaxialmente até a ruptura a uma velocidade de 500 mm/min.

4.10 RESISTÊNCIA À ABRASÃO

As medidas de resistência à abrasão dos compostos vulcanizados foram realizadas em triplicata, em um equipamento da marca Maqtest, conforme norma ISO 4649.

4.11 MEDIDAS DAS PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS

4.11.1 Efeito Payne

As medidas da dependência do módulo elástico de cisalhamento no nível de deformação dinâmica (efeito Payne) foram realizadas em um aparelho de teste reológico dinâmico-mecânico do tipo RPA, da marca Alpha Technologies, modelo RPA 2000, no modo varredura de deformação. As análises no estado cru (não vulcanizado) foram realizadas a 100°C e frequência de 0,100 Hz, para deformações de 1,4 a 1255,5%. Para as análises no estado vulcanizado as amostras foram curadas no próprio equipamento, a 170°C, por tempo equivalente ao t_{90} e sem deformação. Após, a temperatura foi reduzida para 100 °C e a amostra foi mantida por 6 min na mesma, ainda sem deformação. Decorrido esse tempo, a deformação foi varrida de 0,28 a 150%, a uma frequência de 0,100 Hz.

4.11.2 Varredura de Temperatura

As propriedades dinâmico-mecânicas dos compostos vulcanizados foram medidas em um equipamento da marca Gabo, modelo Eplexor 150N, modo alongamento, com corpos-de-prova medindo 5 x 2 x 30 mm. A temperatura foi variada de -80 a +80°C, a uma taxa de

aquecimento de 2°C/min e frequência de 1 Hz. As deformações estática e dinâmica foram de 2,0 e 0,1%, respectivamente.

4.11.3 Varredura de Deformação

No mesmo equipamento do item 4.11.2, e com corpos de prova de mesmas dimensões, a deformação dinâmica foi variada de 0,05 a 5%, sendo mantidos constantes a frequência em 10 Hz e a deformação estática em 15%. Os experimentos foram realizados a temperaturas constantes de 0, 23, e 70°C.

4.12 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS (DLC)

A técnica utilizada é uma adaptação do procedimento descrito por Cunneen e Russel.¹⁹² Amostras com massa entre 0,3 e 0,4 gramas foram inicialmente colocadas para inchar por 12 horas em 150 mL de n-heptano, sob purga de N₂. Após eliminação do solvente e lavagem com éter de petróleo, as amostras foram secas sob vácuo, a temperatura ambiente, por 5 horas. Em seguida, os corpos de prova foram colocados para inchar por 24 horas em um recipiente fechado contendo 150 mL de tolueno. As amostras inchadas foram então levemente enxugadas e pesadas, sendo em seguida colocadas para secar sob vácuo a 80°C por 10 horas e, após, pesadas novamente. As análises foram realizadas em duplicata.

A seguir é apresentado um exemplo de cálculo da *DLC* para o composto de referência (A), partindo dos dados experimentais apresentados na *Tabela 6*. Primeiramente calcula-se a fração volumétrica de borracha na rede inchada (v_r), a partir da *Equação 50*:¹⁹³

$$v_r = \frac{(m_s - m_0 \cdot w_i) \cdot \rho_s}{(m_s - m_0 \cdot w_i) \cdot \rho_s + (m_i - m_s) \rho_r} \quad \text{Equação 50}$$

Onde m_0 é a massa inicial da amostra, m_i é a massa da amostra inchada, m_s é a massa da amostra seca, após inchamento, w_i é a fração mássica de componentes insolúveis no composto, ρ_r é a densidade da matriz elastomérica e ρ_s é a densidade do solvente (tolueno). Substituindo os dados experimentais na *Equação 50*, temos:

$$v_r = \frac{(0,513 - 0,604 \times 0,305) \times 0,87}{(0,513 - 0,604 \times 0,305) \times 0,87 + (1,666 - 0,513) \times 0,93} = 0,2102$$

Tabela 6: Dados experimentais da amostra de referência (A) para o cálculo da *DLC*.

Ingrediente	Densidade (g/cm ³)	Composição (phr)	
01 cis-BR (Neodene 40)	0,92	40,7	M _n BR: 284.000 Da
02 SSBR 4630 (37,5% TDAE)	0,94	94,9	M _n SSBR: 173.000 Da
03 Z1165 MP	2,00	62,4	Dens. vulcaniz. (ρ_{vulc}): 1,141 g/cm ³
04 Silano TESPT	1,07	5,0	Massa inicial (m ₀): 0,604
05 ZnO	5,55	4,1	Massa inchado (m _i): 1,666
06 Estearina	0,85	2,7	Massa seco (m _s): 0,513
07 TMQ	1,08	1,4	
08 6PPD	1,00	1,4	
09 Enxofre	2,00	1,9	
10 CBS	1,30	3,4	

O valor de v_r é então corrigido para a presença de carga utilizando a equação de Cunneen e Russel:¹⁹²

$$\frac{v_{r0}}{v_r} = ae^{-z} + b \quad \text{Equação 51}$$

Onde z é a fração mássica de carga no vulcanizado e a e b são constantes características do sistema. No presente estudo foram adotadas as constantes obtidas a partir dos resultados de Hassan¹⁹⁴ e colaboradores. Assim,

$$\frac{v_{r0}}{v_r} = 2,68e^{-\frac{62,4}{40,7+59,3+62,4}} - 1,17 = 0,6493$$

logo,

$$v_{r0} = 0,6493 \times 0,2102 = 0,1365$$

A constante elástica C_1 foi então calculada a partir da equação de Flory e Rehner:¹⁹⁵

$$C_1 = \frac{RT[-\ln(1-v_{r0}) - v_{r0} - \chi \cdot v_{r0}^2]}{2V_0 \cdot (v_{r0})^{1/3}} \quad \text{Equação 52}$$

Onde χ é o parâmetro de interação entre a rede elastomérica e o agente de inchamento, isto é, o tolueno, de volume molar $V_0 = 105,91 \text{ cm}^3/\text{mol}$. O valor de χ foi estimado a partir da proporção de cis-BR e SBR no composto, e da fração volumétrica de borracha na rede inchada, utilizando-se as equações encontrados na literatura:^{196,197}

$$\chi_{\text{tolueno/SSBR}} = 0,524 - 0,285 \cdot v_{r0} \quad \text{Equação 53}$$

$$\chi_{\text{tolueno/cis-BR}} = 0,19 + 1,13 \cdot v_{r0} \quad \text{Equação 54}$$

$$\chi = 0,593(0,524 - 0,285 \cdot v_{r0}) + 0,407(0,19 + 1,13 \cdot v_{r0}) = 0,4278$$

Então,

$$C_1 = \frac{8,31 \cdot 10^7 \times 298 \times [-\ln(1 - 0,1365) - 0,1365 - 0,4278 \times (0,1365)^2]}{2 \times 105,91 \times (0,1365)^{1/3}} = 5,20 \cdot 10^5 \text{ dinas/cm}^2$$

O valor de C_1 assim obtido é convertido na densidade de ligações cruzadas, $[2Mc]^{-1}$, usando a Equação 55:¹⁹⁸

$$C_1 = \left(\frac{\rho_r RT}{2M_c} + 0,78 \cdot 10^6 \right) \left(1 - 2,3 \frac{M_c}{M_n} \right) \quad \text{Equação 55}$$

Onde M_n é a massa molar numérica média da borracha antes da vulcanização. Transformando-se a equação acima em uma equação de segundo grau, tem-se:

$$\rho_r RT \left(\frac{1}{2M_c} \right)^2 + \left(0,78 \cdot 10^6 - \frac{2,3 \rho_r RT}{2M_n} - C_1 \right) \left(\frac{1}{2M_c} \right) - \frac{2,3 \times 0,78 \cdot 10^6}{2M_n} = 0$$

Assim,

$$A = \rho_r RT = 0,93 \times 8,314472 \cdot 10^7 \times 298 = 2,31 \cdot 10^{10}$$

$$B = 0,78 \cdot 10^6 - \frac{2,3 \rho_r RT}{2M_n} - C_1 = 0,78 \cdot 10^6 - \frac{2,3 \times 0,93 \times 8,31 \cdot 10^7 \times 298}{2 \times 218.000} - 5,20 \cdot 10^5 = 1,38 \cdot 10^5$$

$$C = -\frac{2,3 \times 0,78 \cdot 10^6}{2M_n} = -\frac{2,3 \times 0,78 \cdot 10^6}{2 \times 218.000} = -4,11$$

$$DLC = \left(\frac{1}{2M_c} \right) = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} = 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol / cm}^3$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLICAS COMERCIAIS

As propriedades físico-químicas e morfológicas da carga são de crucial importância, pois definem diretamente a sua habilidade de reforço.⁹² Inicialmente, a caracterização da sílica era baseada essencialmente em propriedades morfológicas, sendo a química superficial negligenciada ou colocada em segundo plano.¹⁹⁹⁻²⁰¹ Porém, na medida em que a sílica passou a ser utilizada como carga de reforço principal, a química superficial passou a receber maior atenção, assim como as características de dispersibilidade.²⁰² O objetivo de destinar a parte inicial desta tese à caracterização morfológica e físico-química de sílicas precipitadas comerciais foi obter critérios para a definição da sílica a ser utilizada na continuidade do trabalho. A ênfase nos aspectos relacionados à química superficial é justificada pela proposta de modificação da carga.

5.1.1 Isotermas de Adsorção

Dentre os métodos empregados para a determinação da superfície específica de sólidos, um dos mais difundidos é o baseado na determinação da quantidade necessária de um adsorvato para recobrir a superfície de um adsorvente, formando uma monocamada. Dentre os adsorvatos mais comuns, o nitrogênio e o argônio são os mais utilizados em estudos de adsorção, pois apresentam sempre adsorção não-específica com qualquer tipo de sólido, ou seja, envolvendo apenas forças de dispersão (London) e repulsivas (Lennard-Jones).²⁰³⁻²⁰⁵

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller (BET)¹⁷³ derivaram uma equação para a adsorção de gases em múltiplas camadas na superfície de sólidos, estendendo a teoria da monocamada de Langmuir,²⁰⁶ proposta em 1918. Desde então a equação de BET tem sido utilizada para a determinação do volume da monocamada de gás adsorvido (V_m), a partir do qual se pode calcular a superfície específica do sólido adsorvente. Através do método BET é medida a superfície total da partícula, incluindo os microporos ($\phi < 2$ nm), nos quais os polímeros e agentes de acoplamento não são capazes de penetrar. Portanto, a superfície útil da carga pode estar sendo superestimada.^{189,207,208} Na *Figura 37* são apresentadas isotermas de adsorção/desorção de N_2 para amostras de sílicas comerciais convencionais e de alta dispersibilidade.

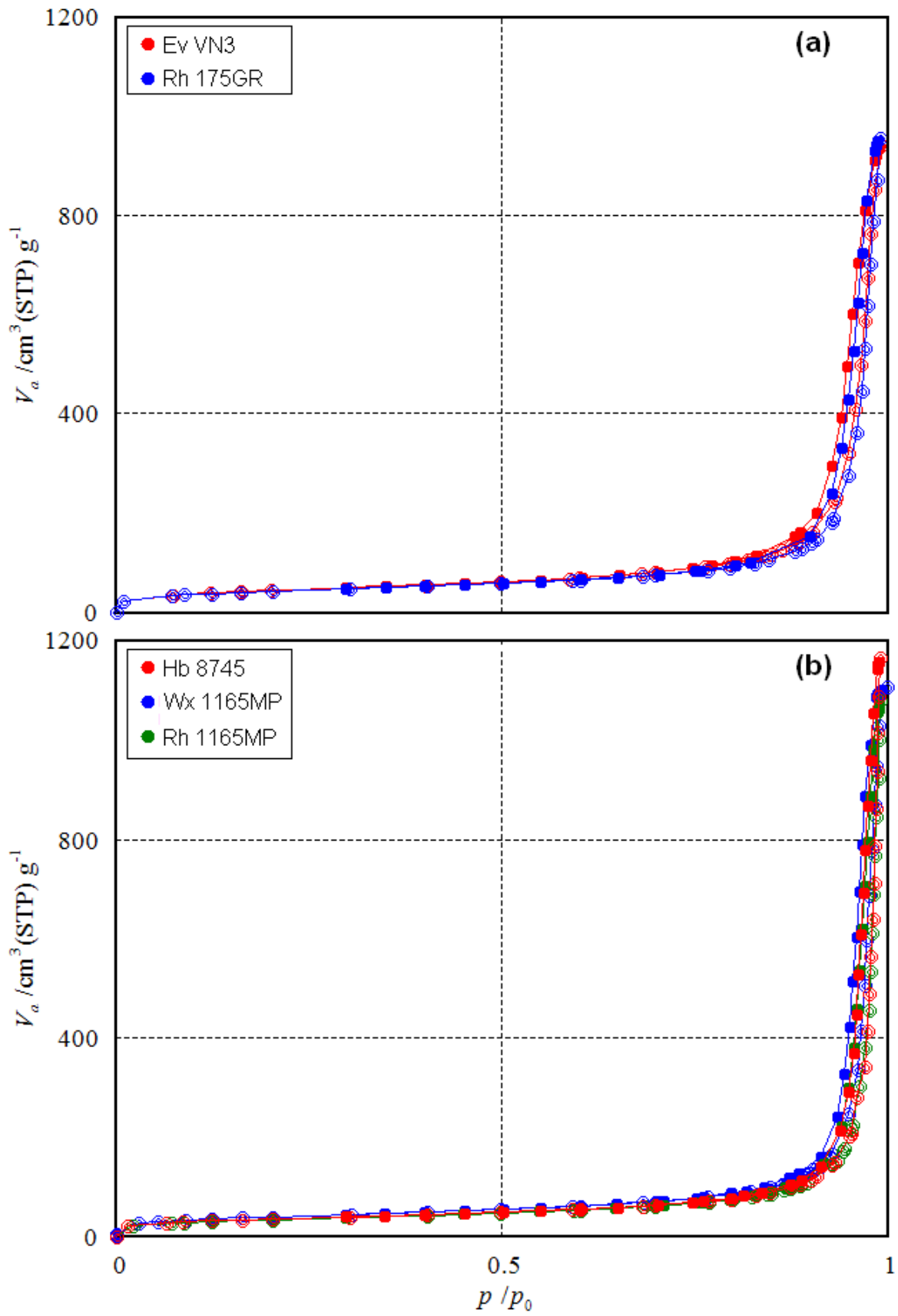


Figura 37: Isothermas de adsorção (círculos vazios) e desorção (círculos cheios) de N_2 a 77K para amostras de sílicas comerciais convencionais (a) e HD (b).

Observa-se que todas as amostras apresentam um ciclo de histerese (em um dado intervalo de pressões parciais os processos de adsorção e desorção não coincidem, no caso, para $P/P_0 > 0,8$), e podem ser classificadas como isotermas do tipo IV (IUPAC). Nesse tipo de isoterma o ciclo de histerese está associado ao processo de condensação capilar ocorrendo nos mesoporos (poros com diâmetro entre 2 e 50 nm), enquanto que a parte inicial da isoterma é atribuída à adsorção monocamada-multicamada.²⁰⁹ Todas as amostras apresentaram ciclos de histerese característicos dos tipo H1, onde os ramos de adsorção e desorção são quase verticais e aproximadamente paralelos. Ciclos do tipo H1 estão frequentemente associados a materiais consistindo de aglomerados de esferas aproximadamente uniformes.²⁰⁹ A condensação capilar interpartícula é parcialmente responsável pelo estreito ciclo de histerese observado.¹⁷⁵

Fica muito evidente que, nas proximidades do ponto de saturação ($P/P_0 \sim 1$), as sílicas HD apresentam maiores valores de adsorção do que as sílicas convencionais, devendo apresentar maior volume total de poros.

A superfície específica externa, acessível à borracha, pode ser obtida a partir do método da espessura estatística (método t), no qual a isoterma do material estudado é comparada com uma curva de referência obtida a partir de dados de muitos adsorventes não porosos, com constantes C (BET) similares à da amostra microporosa testada. A isoterma experimental é então refeita como uma curva- t (t -plot), isto é, um gráfico do volume de gás adsorvido em função de t , a qual é a espessura multicamada padrão do material não poroso na pressão parcial correspondente. Assim, os desvios em relação à isoterma padrão podem ser usados para obter informações sobre o tamanho, volume e superfície específica dos microporos presentes no adsorvente em estudo.^{175,210,211}

Na *Figura 38* são apresentadas as curvas V_a - t das sílicas comerciais avaliadas. A inclinação inicial das curvas, a baixos valores de t , representa a espessura do filme adsorvido no interior dos grandes poros e o completo preenchimento dos poros menores. Os microporos com diâmetro inferior ao da molécula de nitrogênio não podem contribuir com a adsorção de gás.²¹¹ A partir do coeficiente angular inicial (a_1) é possível obter a superfície específica total da amostra, S_{tot} . Conforme pode ser observado na *Tabela 7*, os valores obtidos de S_{tot} concordam muito bem com os respectivos S_{BET} . A superfície específica externa, S_{ext} , é similarmente obtida a partir da porção linear superior do t -plot. Ela representa a construção de uma espessura estatística em todos os poros, exceto nos microporos, presumivelmente já preenchidos a valores de t mais elevados. Observa-se na *Tabela 7* que a fração de superfície disponível para o polímero, S_{ext}/S_{BET} , é muito similar para as amostras Hb 8745, Wx 1165MP e Rh 175GR ($\sim 0,78$), sendo superior para as amostras Rh 1165MP (0,81) e VN3 (0,82).

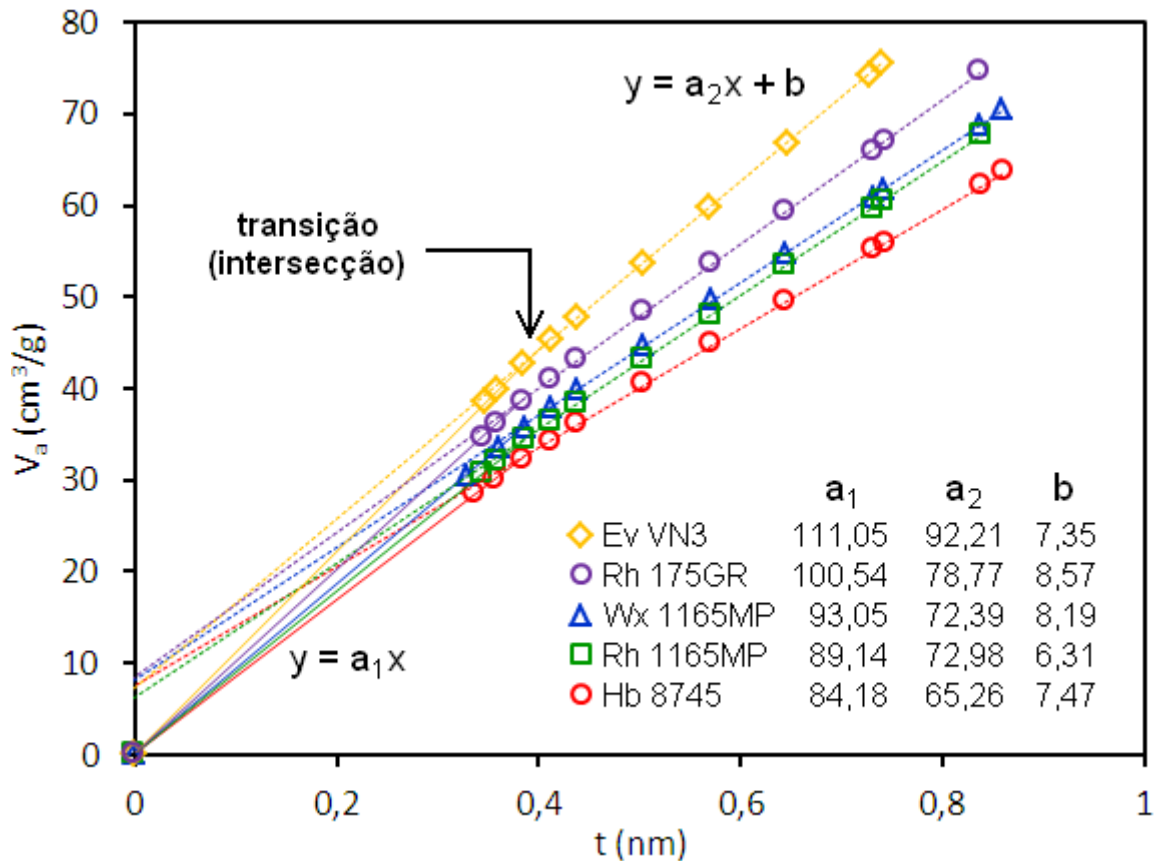


Figura 38: Gráfico *t-plot* para amostras de sílicas precipitadas comerciais.

A região entre as duas porções lineares representa a transição que ocorre na medida em que os microporos tornam-se preenchidos, enquanto a adsorção multicamada continua a ocorrer nos poros maiores. Assim, o volume de microporos pode ser obtido convertendo o valor do coeficiente linear da curva superior (b) em um volume de nitrogênio sob condições líquidas ($V_{mp} = b \times 0,001541$). Além disso, no ponto de intersecção das curvas a condição de adsorção é tal que a espessura estatística do filme adsorvido iguala-se ao raio médio dos microporos [$t = b/(a_1 - a_2)$].^{175,211}

Na Tabela 7 são apresentados os valores encontrados para a superfície específica ocupada pelos microporos, S_{mp} , obtida pela diferença $S_{BET} - S_{ext}$. A amostra Rh 1165MP foi a que apresentou mais baixo valor de S_{mp} , 27 m²/g, seguida das sílicas Hb 8745, VN3 e Wx 1165MP, com 30-31 m²/g. A amostra Rh 175GR apresentou o resultado mais elevado: 34 m²/g. Entretanto, não houve diferença apreciável entre os valores de raios de microporos, r_{mp} . Os valores encontrados, ~ 0,40 nm, são muito próximos da espessura de monocamada (0,354 nm), o que pode comprometer sua confiabilidade. O fato das duas porções lineares apresentarem uma transição aparentemente abrupta (as retas compartilham o ponto a $t = 0,385$ nm) é indicativo de uma estreita distribuição de tamanhos de microporos.²¹¹

As teorias de análise de mesoporos são geralmente baseadas na equação de Kelvin, a qual relaciona os raios de curvatura principais do menisco do líquido no interior do poro (r_1 , largura e r_2 , profundidade) à pressão relativa na qual a condensação ocorre (P/P_0).²⁰⁹ Haja vista que as isotermas das amostras de sílicas comerciais foram classificadas como sendo do tipo IV, o método de BJH¹⁷⁶ pôde ser utilizado nesse estudo para o cálculo da distribuição de tamanhos de poros a partir do ramo de dessorção, considerando poros de formato cilíndrico. Os resultados são apresentados nas figuras 39, 40 e Tabela 7.

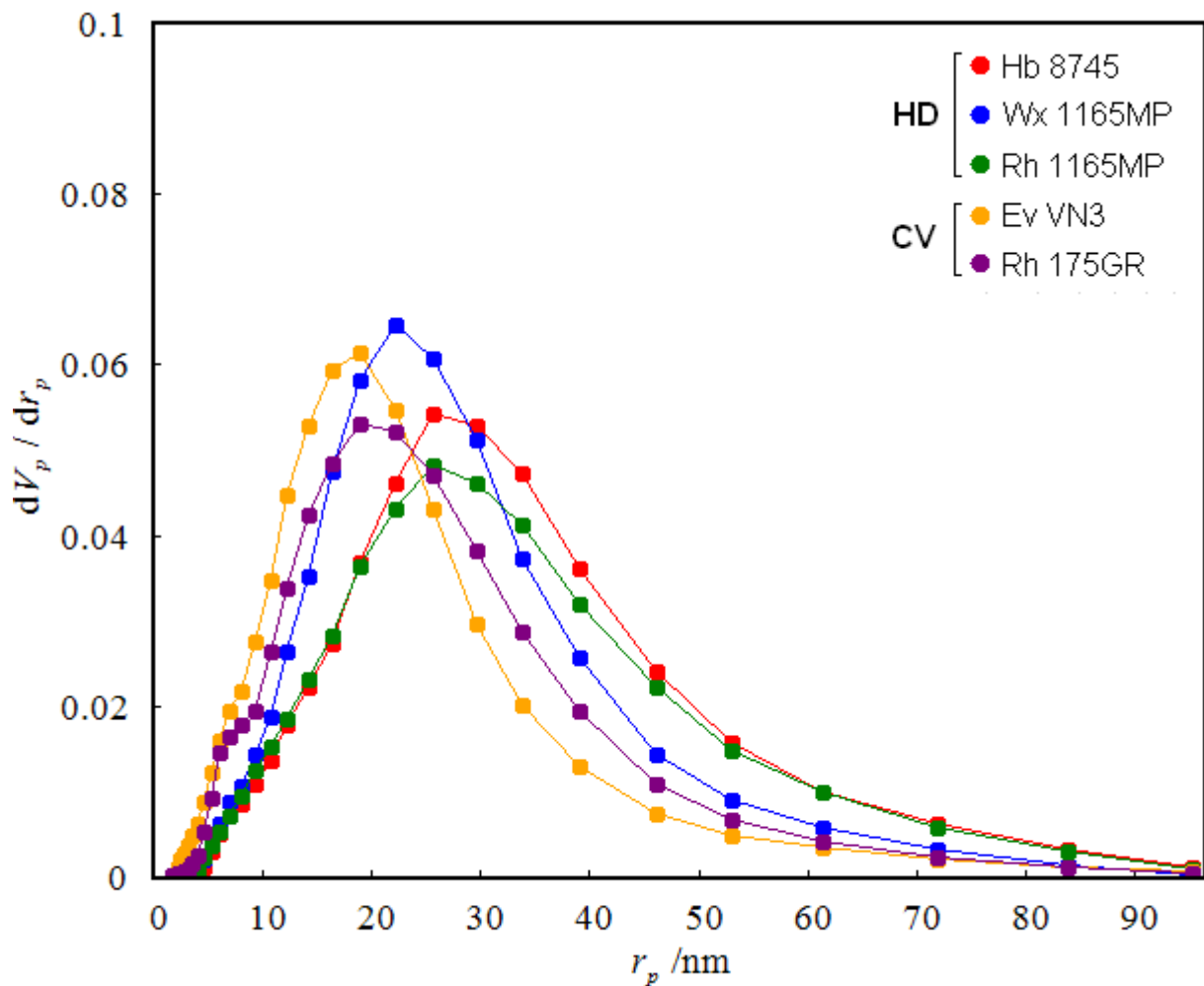


Figura 39: Distribuição de frequência de poros para amostras de sílicas comerciais, obtidos a partir das isotermas de dessorção de N_2 a 77K, segundo o método BJH¹⁷⁶ considerando poros cilíndricos.

Observa-se que as curvas de distribuição de frequência de poros (Figura 39) são bastante largas, cobrindo a faixa de mesoporos ($1 < r_p \leq 25$ nm) e macroporos ($r_p > 25$ nm).²⁰⁹ Há uma clara diferenciação entre os comportamentos das amostras HD e convencionais:

enquanto Rh 1165MP e Hb 8745 apresentam ambas $r_p = 26$ nm (raio de poro no pico da distribuição), os valores para 175GR e VN3, também idênticos, foi de $r_p = 19$ nm. A amostra Wx 1165MP apresentou valor intermediário.

Na *Figura 40* também é evidente a diferença existente entre as amostras HD e convencionais com relação ao volume cumulativo de poros com $r_p > 4$ nm, considerado como volume total de poros, V_p . A amostra Hb 8745 apresentou o maior volume de poros, 1,79 cm^3/g , seguido das amostras Wx 1165MP e Rh 1165MP, com 1,69 e 1,65 cm^3/g , respectivamente. As amostras convencionais, por sua vez, apresentaram V_p bastante inferior ($\sim 1,45 \text{ cm}^3/\text{g}$).

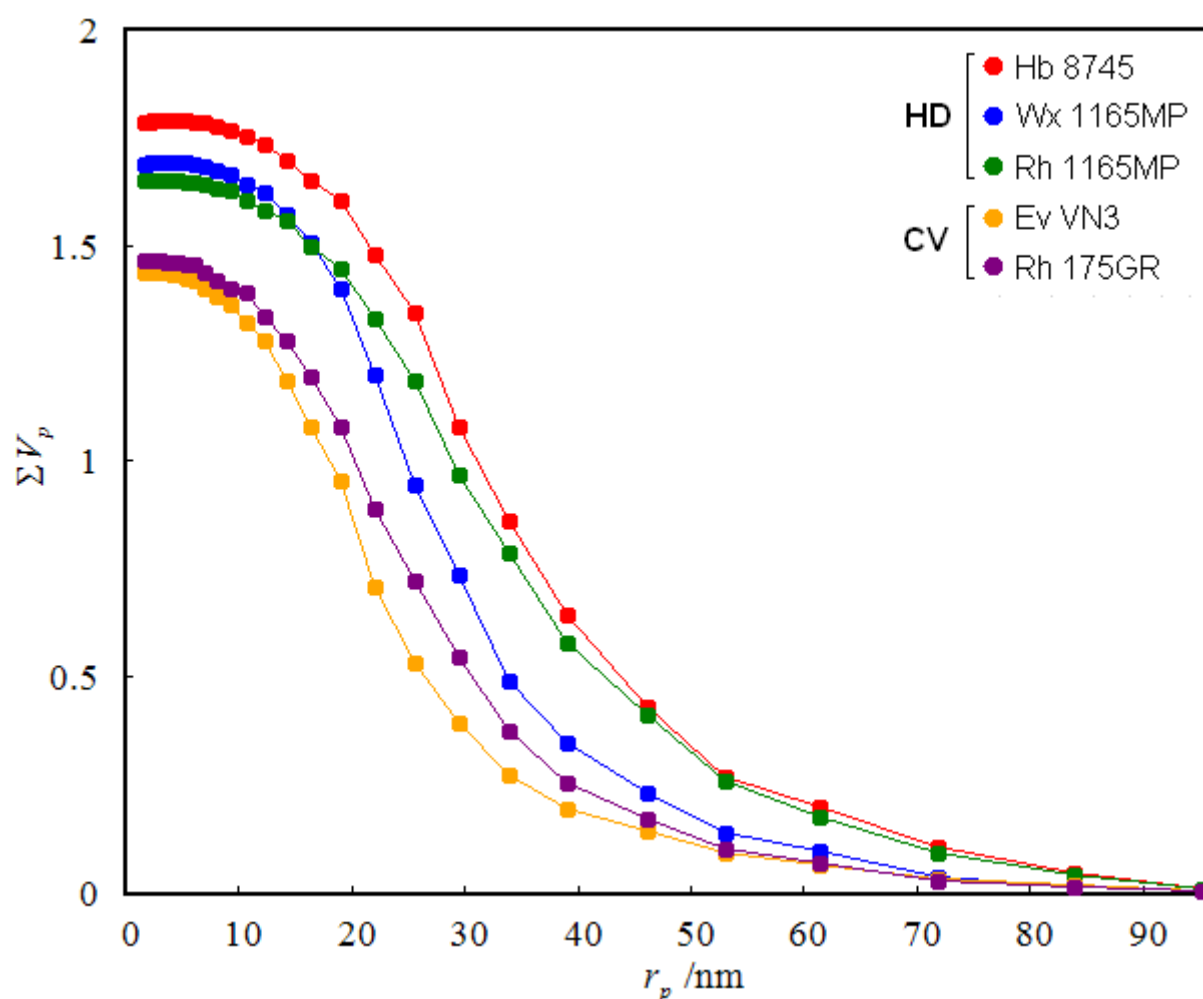


Figura 40: Volume cumulativo de poros para amostras de sílicas comerciais, obtidos a partir das isotermas de dessorção de N_2 a 77K, segundo o método BJH¹⁷⁶ considerando poros cilíndricos.

Tabela 7: Características morfológicas de amostras de sílicas comerciais, obtidas através de isotermas de adsorção de N₂ a 77K, usando um modelo de poros cilíndricos.

Características	Unid	HD			CV	
		8745 HUBER	1165MP WUXI	1165MP RHODIA	VN3 EVONIK	175GR RHODIA
Volume total de poros, V_p	cm ³ /g	1,79	1,69	1,65	1,44	1,46
Superfície específica BET, S_{BET}	m ² /g	131	143	139	173	155
Superfície total t-plot, S_{tot}	m ² /g	130	143	137	171	155
Relação S_{ext}/S_{BET}	–	0,77	0,78	0,81	0,82	0,78
Superfície esp. microporos, S_{mp}	m ² /g	30	31	27	31	34
Raio de poros (pico distrib.), r_p	nm	26	22	26	19	19
Raio de microporos, r_{mp}	nm	0,40	0,39	0,40	0,39	0,39

Assim, com relação aos aspectos morfológicos analisados, entende-se que a amostra Rh 1165MP reúne o maior número de condições favoráveis para a utilização neste estudo: Apesar da baixa superfície específica total, apresenta mais baixa S_{mp} e elevados valores de S_{ext}/S_{BET} , V_p e r_p . Espera-se, portanto, um melhor comportamento com relação à adsorção de acelerantes, protetivos e agente de cura no composto elastomérico, refletindo-se em um melhor comportamento da cinética e eficiência da vulcanização. Além disso, pode-se esperar que o aumento no tamanho dos poros favoreça a intrusão do polímero, resultando em uma menor energia necessária para o processo de mistura (compensação pela perda de entropia resultante do aprisionamento das cadeias) e melhor interação polímero-carga.

5.1.2 Distribuição de Tamanho de Agregados

Mesmo sendo bem conhecida a relação entre a qualidade da dispersão da carga na matriz e a resistência à abrasão, relativamente poucos estudos têm sido feitos sobre a caracterização da dispersibilidade das cargas de reforço. O uso da sílica tem lançado nova luz a esse domínio, haja vista que a dispersibilidade é decisiva para a obtenção de compostos reforçados com esta carga.^{92,212,213}

Os métodos de avaliação da dispersibilidade de sílicas são, em sua maioria, baseados no princípio da difração de laser para a determinação da distribuição do tamanho dos agregados, após submeter uma suspensão da amostra ao tratamento ultrassônico. Os mais

frequentemente utilizados são os seguintes: (i) diâmetro mediano de agregados $D[50]$,^{139,214,215} (ii) coeficiente WK ,^{213,217,218} (iii) fator de desaglomeração ultrassônica, FD ,^{139,214,215} e (iv) taxa de desaglomeração após tratamento ultrassônico.²¹⁹⁻²²¹ No presente estudo serão analisados o diâmetro mediano de agregados $D[50]$ e coeficiente WK , onde a energia introduzida pelo ultrassom representa uma simulação da energia fornecida pelas forças mecânicas em um misturador interno. Enquanto o valor de $D[50]$ representa o tamanho mediano dos objetos produzidos em função da energia aplicada, o coeficiente WK é uma medida da facilidade com que os agregados são degradados.²¹³

Na *Figura 41* e *Tabela 8* são apresentados os resultados de distribuição granulométrica para as amostras de sílicas comerciais, obtidas por medidas de difração a laser após tratamento ultrassônico a 100 W (90% pulsado) por 4,5 min. O coeficiente WK foi calculado a partir da relação entre a altura do pico referente às partículas não degradáveis (1,0 a 100 μm) e a altura do pico das partículas degradadas (0 a < 1,0 μm), conforme procedimento descrito no item 4.4.5.

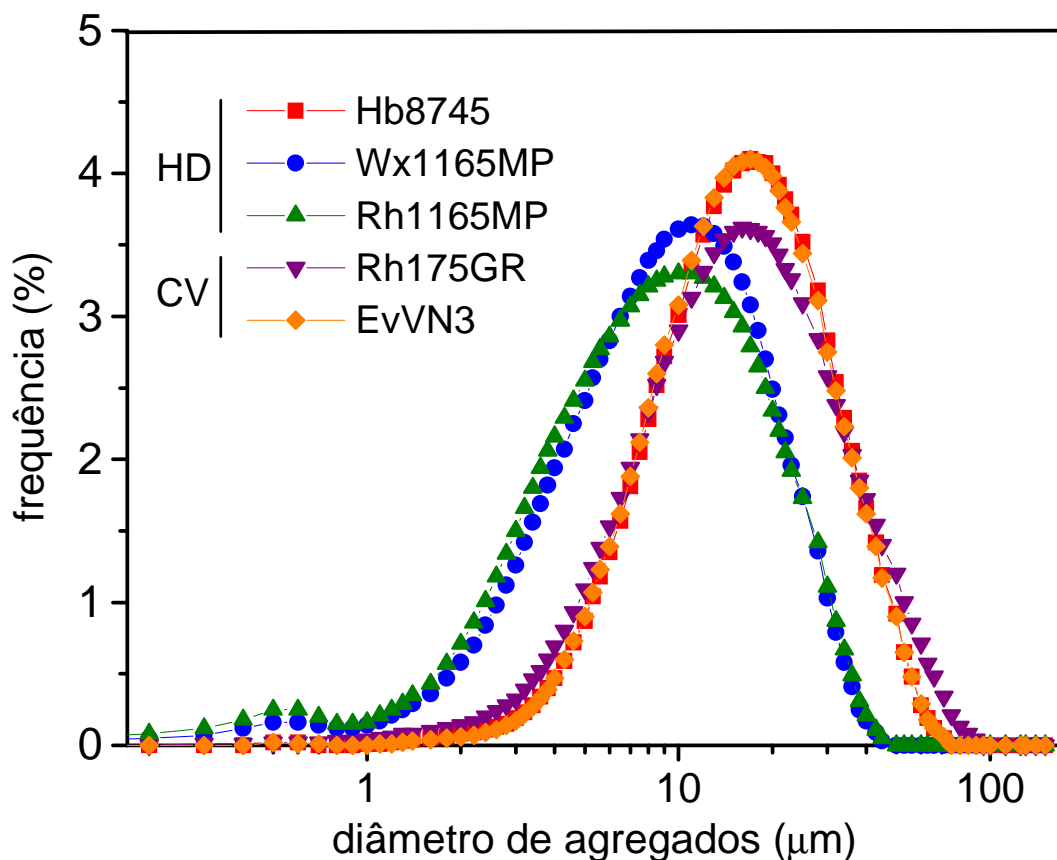


Figura 41: Curvas de distribuição granulométrica dos agregados de sílica, obtidas por medidas de difração a laser após tratamento ultrassônico a 100 W (90% pulsado) por 4,5 min.

Tabela 8: Características de distribuição granulométrica dos agregados de sílica, obtidas por medidas de difração a laser após tratamento ultrassônico a 100 W (90% pulsado) em etanol por 4,5 min.

Características	Unid	HD			CV	
		8745 HUBER	1165MP WUXI	1165MP RHODIA	VN3 EVONIK	175GR RHODIA
Diâmetro a 10%, $D[10]$	μm	6,4	2,6	2,2	6,4	5,5
Diâmetro a 50%, $D[50]$	μm	15,5	8,7	8,0	15,3	15,1
Diâmetro a 90%, $D[90]$	μm	33,7	20,8	21,0	33,6	37,3
Diâmetro médio	μm	18,1	10,4	10,0	18,0	18,7
Coeficiente WK	–	205	22,8	13,2	205	181

Como pode ser observado, as amostras comercializadas na forma de péletes (Hb 8745, VN3 e Rh 175GR) apresentaram 50% dos agregados com tamanho inferior a $\sim 15 \mu\text{m}$ após sonicação, valor quase duas vezes superior ao apresentado pelas amostras Wuxi e Rh 1165MP, na forma de micropérolas. Os mais baixos valores de coeficiente WK também confirmam a degradabilidade superior das micropérolas. O processo de peletização tem grande influência na dispersibilidade: Qualquer ação levando a uma alta compactação da carga aumenta a interação entre os agregados e assim reduz sua dispersibilidade.⁹²

Fato digno de nota, a amostra de sílica Hb 8745, classificada como HD, apresenta degradabilidade ultrassônica idêntica à das sílicas convencionais. Isto é uma evidência de que a facilidade com que a sílica se dispersa na borracha, durante o processo de mistura, não esteja unicamente relacionada ao aspecto fragilidade dos agregados, mas pode também ter a contribuição de aspectos morfológicos, como o tamanho e volume total dos poros.

5.1.3 Avaliação da Química Superficial

Desde que Kiselev descobriu a existência de grupos hidroxila na superfície da sílica, em 1936, muitos estudos tem sido publicados sobre a quantificação e caracterização dos diferentes tipos de silanóis.¹⁸⁹ Alguns exemplos destas técnicas são a reação com compostos organometálicos ou hidretos metálicos,²²²⁻²²⁴ análise termogravimétrica,^{225,226} reação com organosilanos,²²⁷⁻²²⁹ espectroscopia no infravermelho,^{179,222} ressonância magnética nuclear^{189,225}

e reações químicas em combinação com técnicas espectroscópicas.²³⁰⁻²³³ Os objetivos aqui foram, inicialmente, fazer um comparativo entre as técnicas TGA e FTIR quanto à avaliação da química superficial da sílica precipitada. Para tanto, quatro marcas de sílicas precipitadas comerciais foram selecionadas, de três diferentes lotes, totalizando 12 amostras. As propriedades físico-químicas dos materiais recebidos estão disponíveis na *Tabela 9*.

Tabela 9: Características físico-químicas das sílicas comerciais utilizadas neste estudo.

Sílica	Lote	S _{BET} (m ² /g)		% SiO ₂	% Solúveis (como Na ₂ SO ₄)
		Média	DP		
Rh 175GR	A1	159,7	0,5	86,4	1,9
	A2	154,8	1,7	85,6	2,0
	A3	152,5	2,7	86,3	2,0
Ev VN3	B1	173,4	1,9	87,2	2,2
	B2	173,0	3,8	86,7	1,9
	B3	171,3	0,7	87,2	2,1
Hb 8745	C1	129,3	1,7	86,9	1,5
	C2	130,6	2,0	86,5	1,9
	C3	136,4	1,1	87,2	1,5
Rh 1165MP	D1	139,1	2,4	86,3	1,8
	D2	135,1	1,6	86,3	2,1
	D3	137,4	1,1	85,3	2,3

5.1.3.1 Avaliação da Química Superficial por TGA

A análise termogravimétrica é frequentemente utilizada para estimar a concentração total de grupos silanóis presentes na sílica, cujos diferentes tipos são exemplificados na *Figura 42*.

No início do tratamento térmico, entre 100-200°C, ocorre a perda de água fisicamente adsorvida, em um processo denominado desidratação. Após a desidratação, a superfície da sílica permanece coberta com silanóis isolados e vicinais, mas na medida em que o aquecimento prossegue os grupos silanóis começam a se condensar e a desidroxilação ocorre.¹⁸⁹ O problema crucial desta técnica é a separação entre os processos de desidratação e desidroxilação. Segundo Zhuravlev,¹⁷⁷ estima-se que a temperatura limite entre a completa

desidratação e início da desidroxilação seja de $190 \pm 10^\circ\text{C}$. Assim, conhecendo-se a perda total de massa devido ao processo de desidroxilação entre 190 e 1000°C , $\Delta m_{190-1000}$, e assumindo a completa desidroxilação a 1000°C , é possível estimar a concentração total de silanóis δ_{OH} (mmol/g) e densidade superficial de silanóis α_{OH} (OH/nm²) através das equações 45 e 46, respectivamente.¹⁷⁸

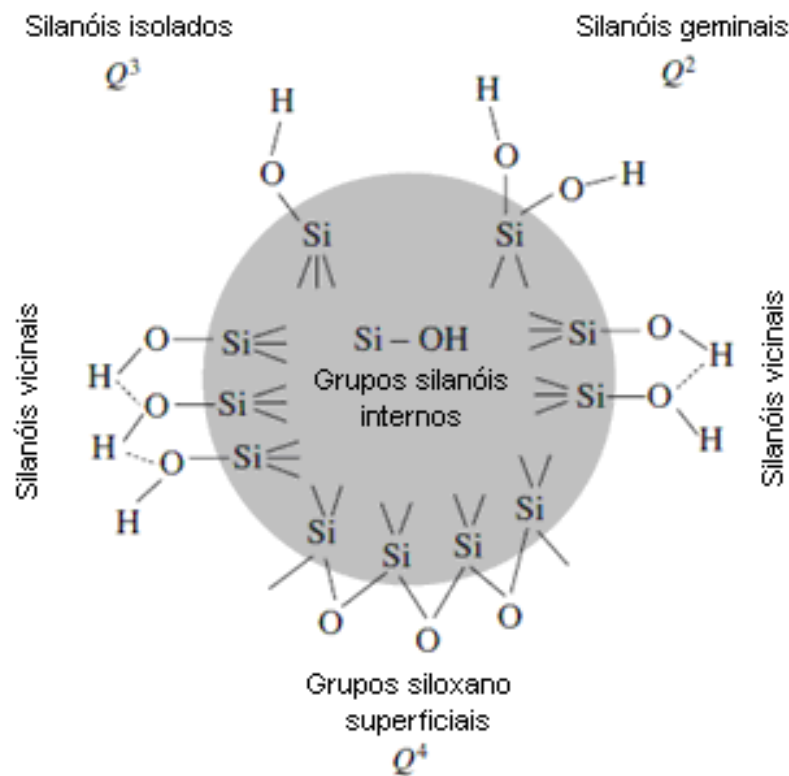


Figura 42: Grupos siloxano e diferentes tipos de grupos silanóis presentes na superfície e interior da sílica amorfa.¹⁷⁸

Devido à presença de umidade e impurezas nas amostras, como sulfato de sódio, que entre 800 e 900°C sofre decomposição por reação com a sílica,²³⁴ decidiu-se por corrigir a massa inicial m_i . Segundo o raciocínio de que a massa inicial deveria contemplar apenas a sílica pura hidroxilada, a massa inicial corrigida $m_{i,corr}$ seria dada então pela massa de dióxido de silício presente na amostra inicial (obtida a partir do valor de título, %SiO₂, disponível na *Tabela 9*) adicionada da quantidade de água perdida no intervalo de 190 a 1000°C , proveniente do processo de condensação dos silanóis (desidroxilação). Esta última, por sua vez, pode ser obtida subtraindo-se a massa de SO₃ formado da perda total de massa no referido intervalo:

$$m_{i,corr} (g) = \frac{\% SiO_2 \cdot m_i}{100} + \Delta m_{190-1000} - m_{SO_3} \quad \text{Equação 56}$$

$$m_{SO_3} (g) = \frac{\% Na_2SO_4 \cdot M_{SO_3} \cdot m_i}{M_{Na_2SO_4} \cdot 100} \quad \text{Equação 57}$$

Onde m_{SO_3} é a massa estimada de SO_3 produzida a partir da decomposição do Na_2SO_4 , e $M_{Na_2SO_4}$ e M_{SO_3} são as massas molares do Na_2SO_4 e SO_3 , respectivamente.

Os termogramas das amostras comerciais de sílica precipitada são mostrados na Figura 43, sendo indicados os intervalos de temperatura em que ocorrem os fenômenos da desidratação, condensação de silanóis (desidroxilação) e reação entre sulfato de sódio e sílica.

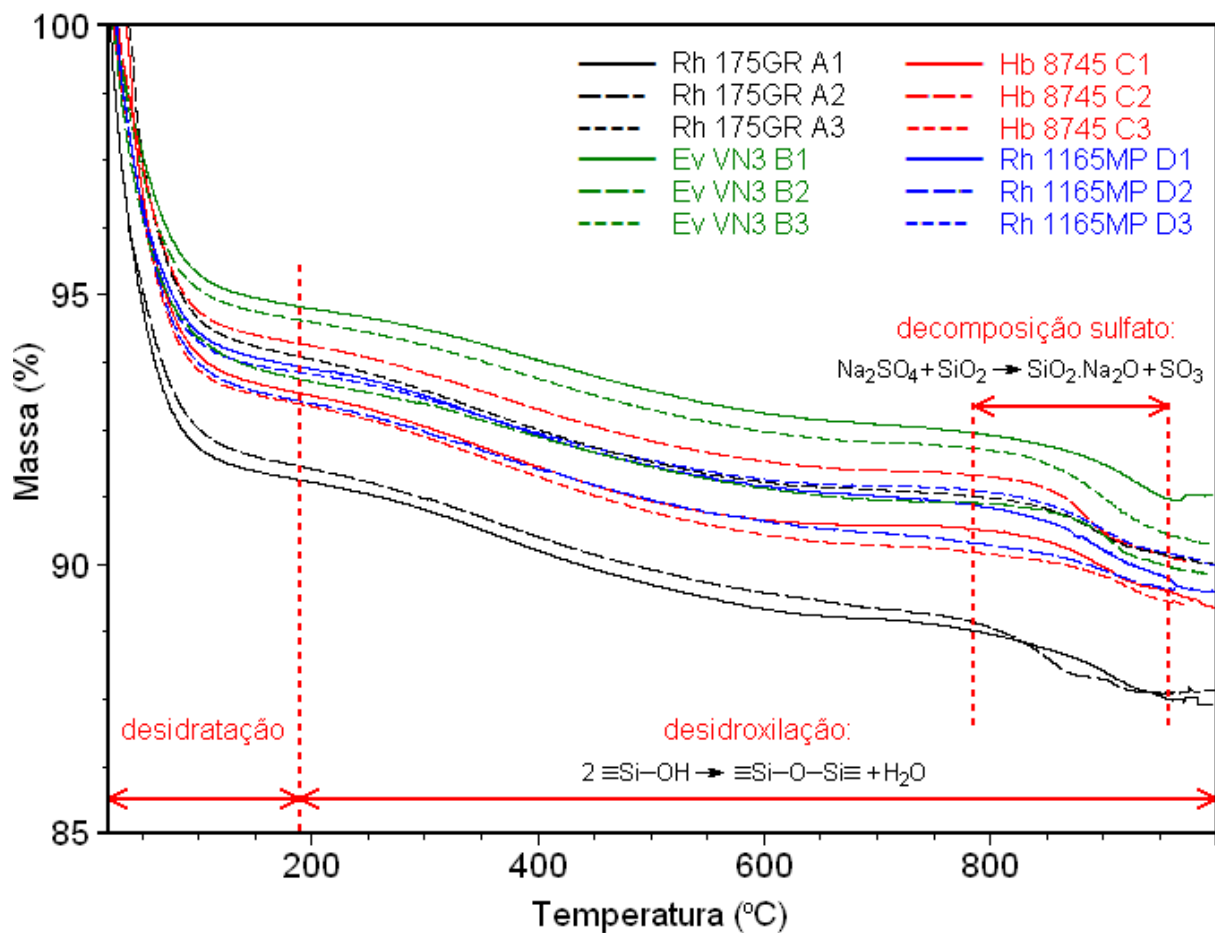


Figura 43: Termogramas das sílicas Rh 175GR, Ev VN3, Hb 8745 e Rh 1165 MP, obtidos segundo procedimento descrito no item 4.4.3.

Na *Tabela 10* são apresentados os teores de água adsorvida fisicamente, concentração de grupos silanóis e densidade superficial de grupos silanóis, estimados a partir dos dados termogravimétricos para as sílicas comerciais analisadas. Os valores registrados são referentes a três medições para cada amostra.

Tabela 10: Teor de água fisicamente adsorvida, concentração de silanóis (δ_{OH}) e densidade superficial de grupos silanóis (α_{OH}) das sílicas comerciais, estimados a partir dos dados termogravimétricos e características físico-químicas relacionadas na *Tabela 9*.

Sílica	Lote	25-190°C		190-700°C				190-1000°C			
		Água Ads.(%)		α_{OH} (OH/nm ²)		δ_{OH} (mmol/g)		α_{OH} (OH/nm ²)		δ_{OH} (mmol/g)	
		Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
Rh 175GR	A1	8,42	0,78	12,06	0,28	3,20	0,06	15,83	0,46	4,20	0,11
	A2	7,66	0,95	12,52	0,31	3,22	0,09	17,34	1,19	4,46	0,31
	A3	6,86	0,74	13,54	1,84	3,43	0,43	19,15	1,93	4,85	0,51
Ev VN3	B1	6,15	0,75	9,23	0,25	2,66	0,07	12,36	0,61	3,56	0,17
	B2	6,39	0,83	9,40	0,19	2,70	0,05	12,18	0,85	3,50	0,26
	B3	5,60	0,28	9,73	0,14	2,77	0,03	13,07	0,26	3,72	0,07
Hb 8745	C1	6,79	0,26	14,39	0,04	3,09	0,01	18,81	0,38	4,04	0,08
	C2	7,01	1,54	14,43	1,22	3,13	0,22	19,50	2,25	4,23	0,50
	C3	6,99	0,87	14,61	0,70	3,31	0,12	19,33	1,17	4,38	0,27
Rh 1165 MP	D1	6,48	1,08	12,68	0,55	2,93	0,11	17,31	1,06	4,00	0,26
	D2	6,54	0,76	13,06	1,17	2,93	0,26	17,47	0,44	3,92	0,10
	D3	6,69	0,55	12,75	1,05	2,91	0,23	17,44	2,78	3,98	0,68

Conforme pode ser observado na *Tabela 10*, foram obtidos valores de densidade superficial de silanóis entre 12 e 20 OH/nm². Os menores valores foram observados para as amostras VN3, e os mais elevados para as amostras Hb 8745. Entretanto, segundo a literatura,⁹² teores tão elevados de grupos silanóis não podem ser considerados como verdadeiros: levando-se em consideração os comprimentos de ligação e arranjo silício-oxigênio, a cobertura completa da superfície com silanóis deveria corresponder a um teor de 2–3 OH/nm².²³⁵ Por outro lado, Zhuravlev²³⁶ demonstrou em suas intensivas pesquisas que,

independente da origem, sílicas completamente hidroxiladas apresentam em média $\alpha_{OH} = 4,9 \text{ OH/nm}^2$. Este valor é conhecido na literatura como constante de Kiselev- Zhuravlev.¹⁸⁹

Valores de α_{OH} tão elevados quanto os encontrados aqui são citados na literatura,^{237,238} e têm sido geralmente atribuídos à existência de cadeias de ácido polisilícico e ao fato de que a superfície específica BET não leva em consideração os ultramicroporos (diâmetros inferiores a 1 nm) nos quais parte dos silanóis estão localizados, os quais são acessíveis apenas a pequenas moléculas como a água.^{208,236}

5.1.3.2 Avaliação da Química Superficial por FTIR

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

5.1.3.3 Efeito da Química Superficial sobre as Propriedades de Reforço

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

5.1.3.4 Caracterização das Sílicas Comerciais quanto à Química Superficial

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

5.2 EPOXIDAÇÃO DOS POLÍMEROS LÍQUIDOS COMERCIAIS

As técnicas RMN-¹H, RMN-¹³C e FTIR têm sido frequentemente utilizadas para a caracterização microestrutural de polibutadienos líquidos comerciais e epoxidados.^{171,172,243-245} No presente trabalho, a quantificação dos isômeros configuracionais do PBLH e PBL comerciais e modificados foi realizada por FTIR, empregando a técnica de filme líquido sobre pastilha de KBr, enquanto o teor de grupos epóxido foi determinado por RMN-¹H. Adicionalmente, foi investigado o efeito do grau epoxidação sobre a massa molar dos polímeros, empregando a técnica da cromatografia de permeação em gel (GPC).

5.2.1 Caracterização do PBLH e EpPBLH

Na *Figura 57* são apresentados os espectros de FTIR das amostras de PBLH comercial e modificadas a diversos graus. Com o aumento no grau de epoxidação é perceptível o aumento gradativo da banda na região a 885 cm⁻¹, que se apresenta como um ombro, atribuída ao estiramento assimétrico dos anéis epóxido.^{164,246} No RMN-¹H (*Figura 58*) os hidrogênios das unidades trans e cis-epoxidadas aparecem nos espectros **(b)** a **(e)** como sinais a 2,7 ppm e 2,9 ppm, respectivamente.^{162,164}

Na *Tabela 15* são apresentados a massa molar numérica média (*M_n*), determinada por GPC, e os dados espectrais de RMN-¹H e FTIR para as amostras de PBLH comercial e epoxidadas. Também são mostrados os resultados dos cálculos das quantidades relativas de unidades olefínicas e epoxidadas para estas amostras.

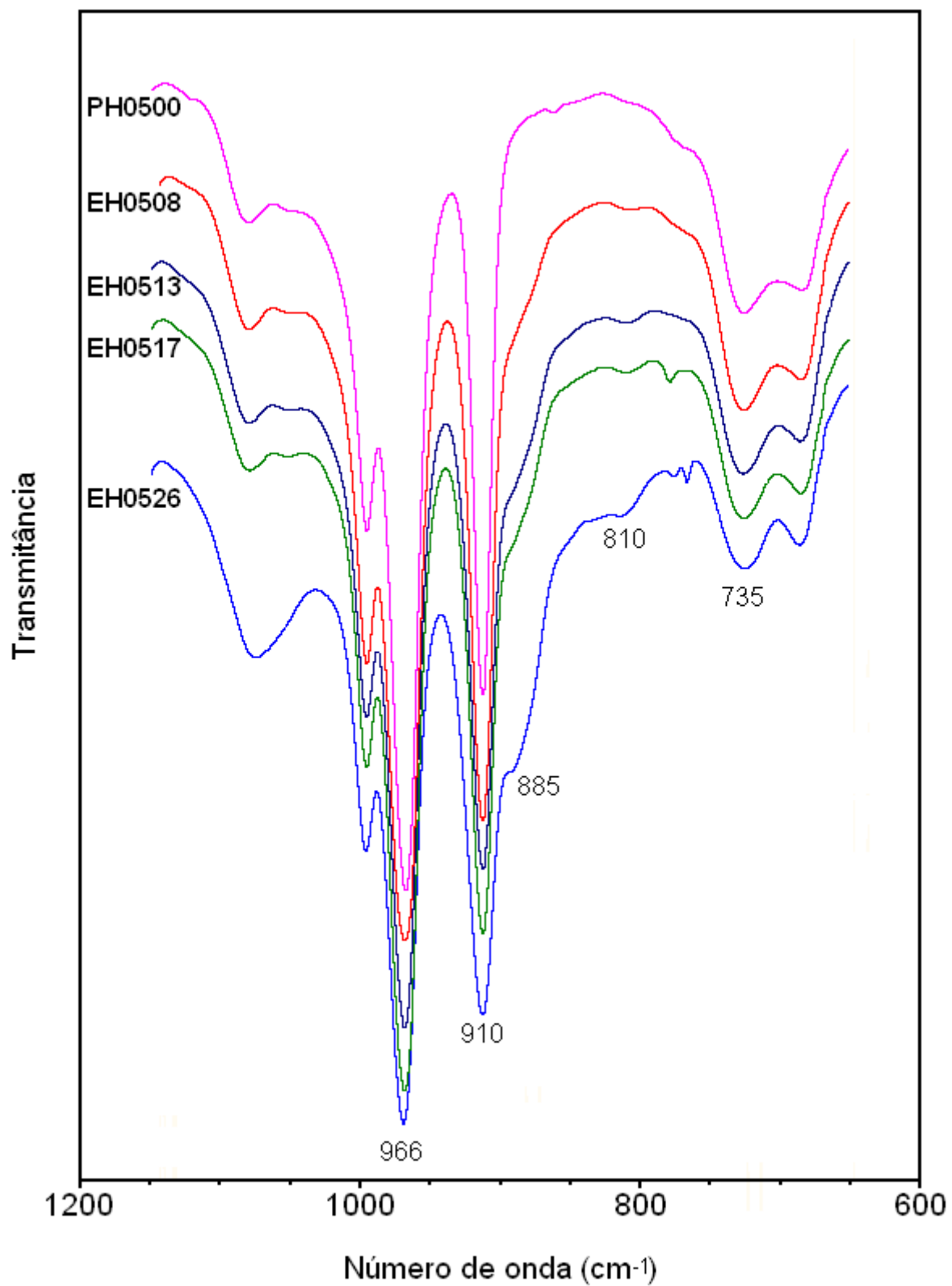


Figura 57: Espectros de FTIR de PBLH não modificado e epoxidado a variados graus.

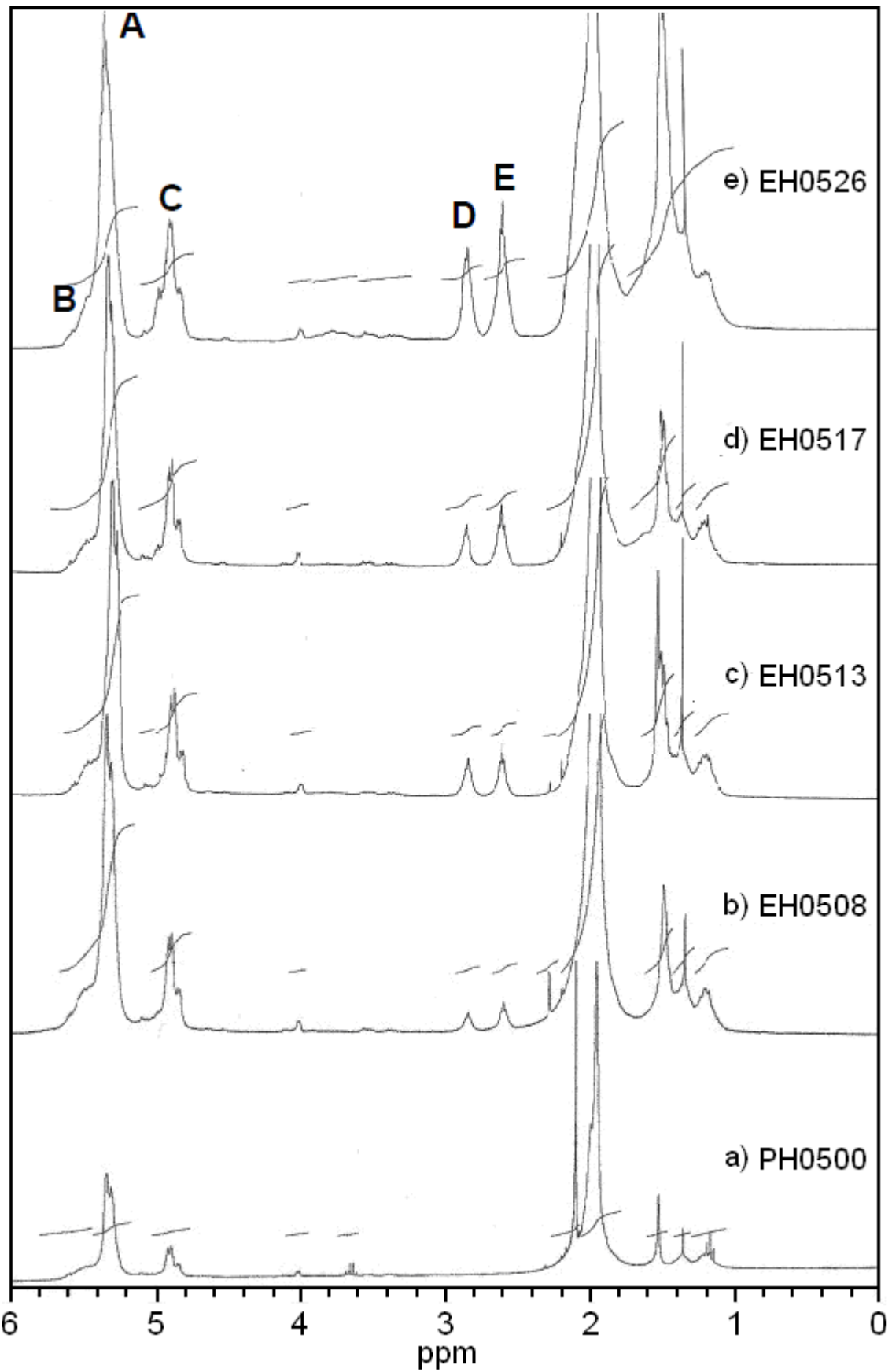


Figura 58: Espectros de RMN- ^1H das amostras de PBLH não modificado e epoxidado a variados graus. Os sinais A, B, C, D e E são identificados na *Figura 28*.

Tabela 15: Massa molar numérica média, determinada por GPC, e quantidades relativas de unidades olefínicas e epoxidadas para as amostras de PBLH comercial e epoxidado, calculadas a partir dos dados espectrais de RMN-¹H e FTIR.

Material	GPC	RMN- ¹ H		FTIR		Unidade	Teor (%)
	Mn (kDa)	δ (ppm)	Área	Máx.* (cm ⁻¹)	Abs.**		
PH0500	5,4	2,7	0,00	966	0,961	1,4-trans	55,8
		2,9	0,00	910	0,486	1,2-vinil	20,2
		4,9	7,89	735	0,120	1,4-cis	24,0
		5,4	22,54	885	0,050	Epoxi	0,00
EH0508	6,3	2,7	1,45	966	0,910	1,4-trans	48,1
		2,9	0,98	910	0,582	1,2-vinil	22,1
		4,9	6,34	735	0,119	1,4-cis	21,6
		5,4	24,10	885	0,059	Epoxi	8,2
EH0513	4,6	2,7	2,18	966	0,845	1,4-trans	49,2
		2,9	1,63	910	0,485	1,2-vinil	20,3
		4,9	6,69	735	0,089	1,4-cis	17,8
		5,4	22,94	885	0,077	Epoxi	12,7
EH0517	4,9	2,7	2,86	966	0,845	1,4-trans	47,1
		2,9	2,27	910	0,491	1,2-vinil	19,6
		4,9	7,75	735	0,085	1,4-cis	16,3
		5,4	21,25	885	0,072	Epoxi	17,0
EH0526	5,6	2,7	4,43	966	0,725	1,4-trans	41,6
		2,9	3,07	910	0,492	1,2-vinil	20,2
		4,9	6,84	735	0,061	1,4-cis	12,0
		5,4	17,81	885	0,121	Epoxi	26,1

* Máximo de absorvência

** Absorvência

A partir destes resultados foram plotados, no gráfico da *Figura 59*, os teores relativos dos isômeros configuracionais versus o grau de epoxidação. Conforme fica evidenciado, em todos os níveis de epoxidação houve consumo quase que exclusivamente de unidades 1,4. Além disso, os consumos de unidades 1,4-*trans* e 1,4-*cis* em função do grau de epoxidação foram muito similares, o que se obtém dos coeficientes angulares das linhas de tendência: 0,50 e 0,47, respectivamente. No entanto se observa também que, de zero a 26% de epoxidação, 25% das unidades 1,4-*trans* são consumidas, enquanto que o grau de conversão das unidades 1,4-*cis* foi duas vezes maior. Portanto, a reatividade relativa dos isômeros configuracionais do PBLH, frente a este método de epoxidação, seria: 1,4-*cis* > 1,4-*trans* >>> 1,2-*vinil*. Estes resultados estão de acordo com o relatado na literatura.¹⁶² A baixa reatividade das unidades 1,2-*vinil* já era esperada, sendo atribuída na literatura^{162,164,247} à sua baixa nucleofilicidade.

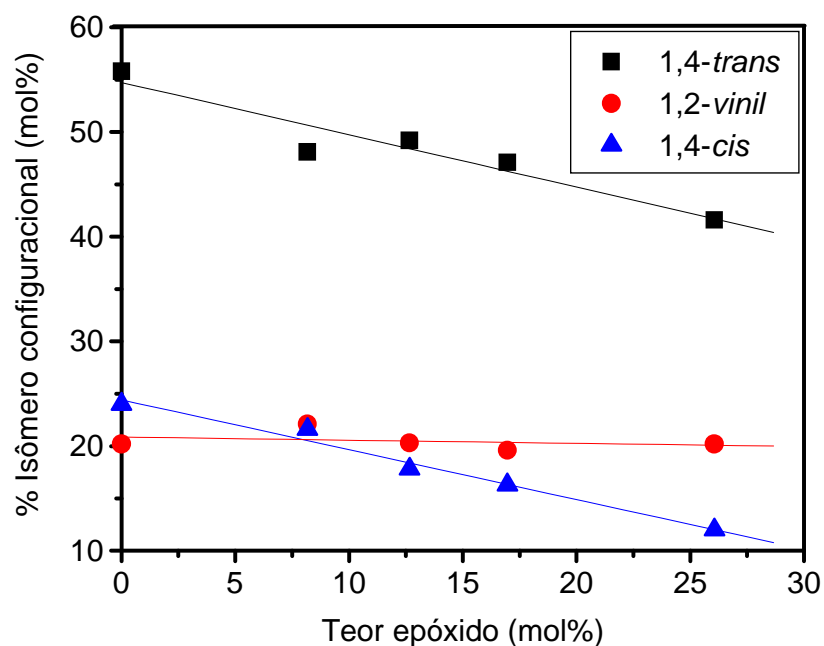


Figura 59: Variação dos teores relativos dos isômeros configuracionais em função do grau de epoxidação para as amostras de EpPBLH.

Os resultados dos ensaios de cromatografia de permeação em gel (GPC) para estes polímeros são apresentados na *Tabela 16* e *Anexo I*. Os valores das medidas de M_n para os polímeros epoxidados oscilaram em torno de $5,3 \pm 0,8$ kDa, próximo do resultado encontrado para o PBLH. Por outro lado, os valores de polidispersão das amostras epoxidadas foram, em média, 36% superiores. Este aumento na polidispersão poderia ser explicado pela ocorrência de reações secundárias, como a cisão radicalar de algumas cadeias e formação de algumas poucas ligações do tipo éter²⁴⁸ entre outras cadeias, resultando no aumento da massa molecular destas. O formato das curvas de GPC (*Anexo I*) sugere que este possa ser o caso para a elevada polidispersão apresentada pela amostra EH0508, mas não para as demais.

Tabela 16: Valores de massa molar numérica média (M_n) e polidispersão (M_w/M_n) determinados para as amostras de PBLH e EpPBLH.

Polímero	M_n	M_w/M_n
PBLH	5,4	2,2
EH0508	6,3	3,4
EH0513	4,6	2,9
EH0517	4,9	2,7
EH0526	5,6	3,1

5.2.2 Caracterização do PBL e EpPBL

Os espectros de FTIR e RMN-¹H das amostras de PBL comerciais e modificadas a diversos graus são apresentados nos anexos *II* e *III*, respectivamente. A partir dos dados desses espectros, foram calculadas as quantidades relativas de unidades olefínicas e epoxidadas, as quais apresentadas na *Tabela 17*.

Tabela 17: Quantidades relativas de unidades olefínicas e epoxidadas para as amostras de EpPBL, calculadas a partir dos dados espectrais de RMN-¹H e FTIR.

Material	1,4-cis (%)		1,4-trans (%)		1,2-vinil (%)		Epóxi (%)
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	
PB0800	60,5	1,2	23,9	0,9	15,5	0,4	0,0
EB0808	56,8	1,8	20,0	1,3	15,6	0,4	7,6
PB2600	64,2	1,1	21,9	1,0	13,9	0,2	0,0
EB2607	61,0	1,2	18,8	1,3	13,7	0,1	6,5
PB4400	64,3	1,4	21,9	1,2	13,8	0,3	0,0
EB4409	60,0	0,6	17,5	0,6	13,8	0,4	8,7

DP = Desvio Padrão

O desvio padrão relativo (*DPR*) para a determinação das unidades 1,4-*cis* e 1,2-*vinil* variou de 1 a 3%, enquanto que as medidas das unidades 1,4-*trans* envolveram um erro maior, com *DPR* variando de 3 a 6%. Analogamente ao que fora observado para o PBLH epoxidado em mais baixo teor, e contrariando a tendência geral observada para os mais altos graus de epoxidação, o grau de conversão das unidades 1,4-*trans* foi superior ao das unidades 1,4-*cis* para as três amostras de PBL. As unidades vinílicas também não reagiram apreciavelmente.

5.3 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DA SÍLICA COM POLÍMEROS LÍQUIDOS

5.3.1 Escolha da Sílica a ser Modificada

A escolha da sílica a ser utilizada foi baseada nos resultados das análises morfológicas e físico-químicas de alguns materiais comercialmente disponíveis, os quais foram apresentados nas tabelas 7, 8 e 14. Como já foi discutido nas respectivas seções, a sílica Rh 1165MP foi a que apresentou o melhor balanço de propriedades para potencialmente proporcionar

melhor interação polímero-carga. Portanto, esta foi a sílica escolhida para ser utilizada na continuação deste trabalho.

5.3.2 Definição das Condições Reacionais

Previamente à preparação das amostras de sílica modificada superficialmente, foram necessários alguns experimentos para a definição da proporção borracha líquida/sílica a ser misturada e das condições de cura (reação epóxido-silanol). Da *Tabela 4* se observa que o composto de referência (formulação “A”) utiliza uma proporção 5,0 g de silano TESPT (estrutura na *Figura 60*) para 62 g de sílica. Logo, o teor de grupos funcionais disponíveis para a silanização (EtO-Si≡) por unidade de superfície externa, Q , será dado pela *Equação 58*.

$$Q = \frac{m_{TESPT} \times 6}{M_{TESPT} \times m_{sílica} \times S_{ext}} = \frac{5,0 \times 6}{538,4 \times 62 \times 113} = 8,0 \times 10^{-6} \text{ mol / m}^2 \quad \text{Equação 58}$$

Onde m_{TESPT} e $m_{sílica}$ são as quantidades (em gramas) adicionadas de silano TESPT e sílica, respectivamente, e M_{TESPT} é a massa molar do silano.

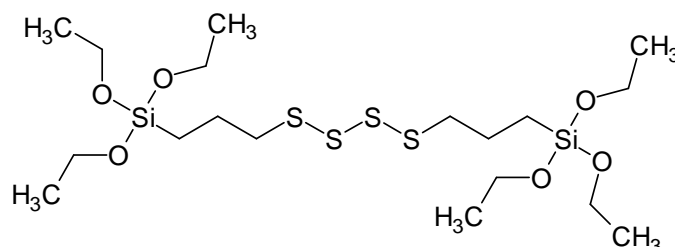


Figura 60: Estrutura química do silano bis(trietoxisililpropil)tetrassulfeto — TESPT.

Para os estudos iniciais de definição da proporção EpPBLH/sílica, foram misturados com gral e pistilo 1,28 g de sílica Rh 1165MP ($S_{BET} = 139 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{ext} = 113 \text{ m}^2/\text{g}$) e 1,00 g de EH0509 (PBLH epoxidado a 8,8 mol%), o que resulta em um teor de grupos epóxido disponíveis para a grafitação por unidade de superfície externa, Q_{epox} , de:

$$Q_{epox} = \frac{m_{EpPBLH} \times \alpha_{epox}}{[\alpha_{epox} \times M_{epox} + (100 - \alpha_{epox}) \times M_{olef}] \times m_{sílica} \times S_{ext}} \quad \text{Equação 59}$$

$$Q_{epox} = \frac{1,0 \times 8,8}{[8,8 \times 70 + 91,2 \times 54] \times 1,28 \times 113} = 11,0 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{m}^2$$

Onde m_{EpPBLH} é a quantidade de oligômero epoxidado, em gramas, α_{epox} é o grau de epoxidação do polímero, em mol%, e M_{epox} e M_{olef} são as massas molares das unidades epoxidadas e olefínicas, respectivamente.

Na *Figura 61* se observa o aparecimento de um evento exotérmico na primeira corrida para a mistura de EH0509/sílica equivalente a $11,0 \cdot 10^{-6}$ mol epoxi/m², submetida a 170°C de aquecimento sob fluxo de N₂. Percebe-se também que na segunda corrida, após resfriamento, o evento não é observado. Também não foram observados eventos térmicos para a mistura PBLH/sílica na mesma proporção e para os ingredientes puros.

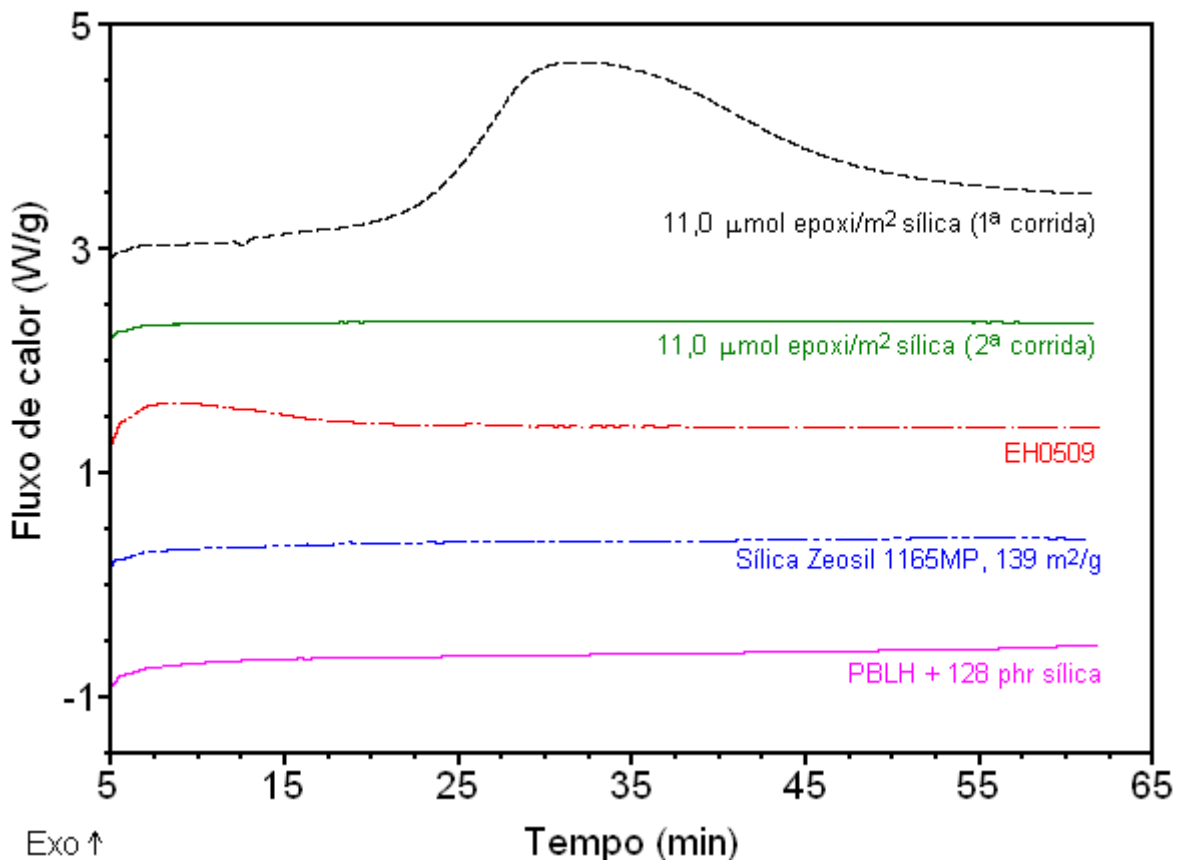


Figura 61: Curvas de DSC a 170°C (condições isotérmicas) para as misturas EH0509 + sílica ($11,0 \cdot 10^{-6}$ mol/m²) e PBLH + sílica, e para os ingredientes puros.

A seguir, EH0509 e sílica foram misturados em diferentes proporções e analisados calorimetricamente segundo a mesma metodologia, sendo os resultados apresentados na *Figura*

ra 62. O objetivo deste estudo foi determinar o ponto de saturação superficial da sílica com grupos epóxico. Conforme se pode observar, na medida em que o teor de epóxico aumenta, a taxa de reação epóxico-silanol diminui e o seu início (*onset*) é progressivamente retardado. Efeito similar é geralmente observado na reação de silanização com TESPT, sendo atribuído à redução da acessibilidade dos grupos silanóis por efeitos de difusão e estéreos.¹³¹⁻¹³³

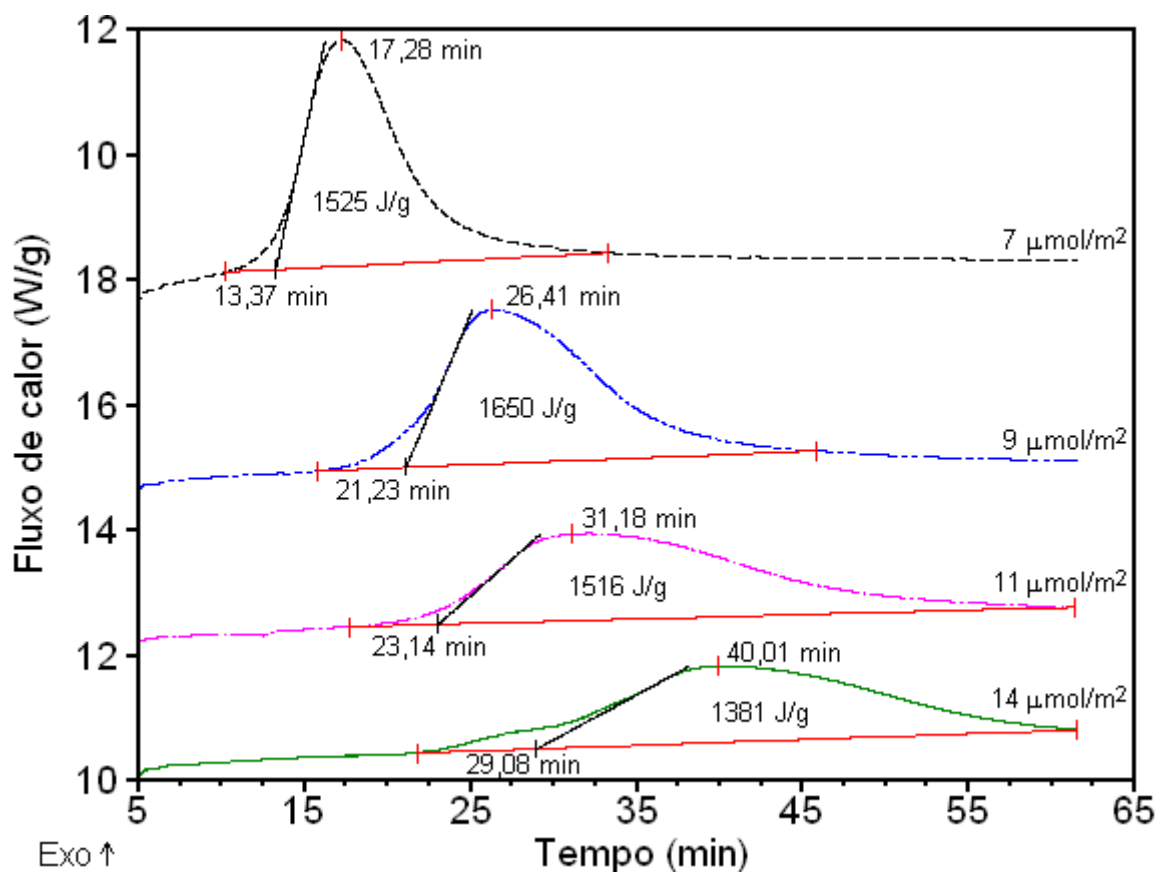


Figura 62: Curvas de DSC para as misturas EH0509 e sílica em variadas proporções. Os termogramas foram obtidos sob fluxo de N_2 e condições isotérmicas, a 170°C .

O calor de reação (ΔH) é um parâmetro de aproximação utilizado para monitorar o processo de cura, possibilitando determinar a razão estequiométrica do sistema reacional.²⁴⁹ Utilizando-se os dados da Figura 62, foram plotados na Figura 63 os teores de grupos epóxico por unidade de superfície externa (Q_{epox}) contra os respectivos calores de reação. A partir da curva de tendência traçada foi possível obter uma estimativa para a relação estequiométrica epóxico/sílica, ou ponto de saturação superficial da sílica com grupos epóxico: $9,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/\text{m}^2$. Abaixo deste valor há um excesso de sílica na mistura, enquanto que valores superiores resultam de um excesso de grupos epóxico presentes. Este valor é

coerente com os valores obtidos em estudos anteriores,⁴ em que foram medidas as reduções no efeito Payne em função dos teores de TESPT e polibutadieno de alta massa molar epoxidado a 8 mol% (EpBR8) em experimentos dinâmicos de varredura de deformação. O valor aqui encontrado equivale a reduções no efeito Payne de 99% para ambos os agentes de modificação superficial da sílica. Este valor também pode ser expresso como 5,4 átomos de oxigênio por nm² de superfície, que se aproxima muito da constante físico-química de Zhuravlev,^{177,178} segundo a qual 4,9 OH/nm² é a densidade superficial máxima de silanóis para sílicas, independente de sua origem.

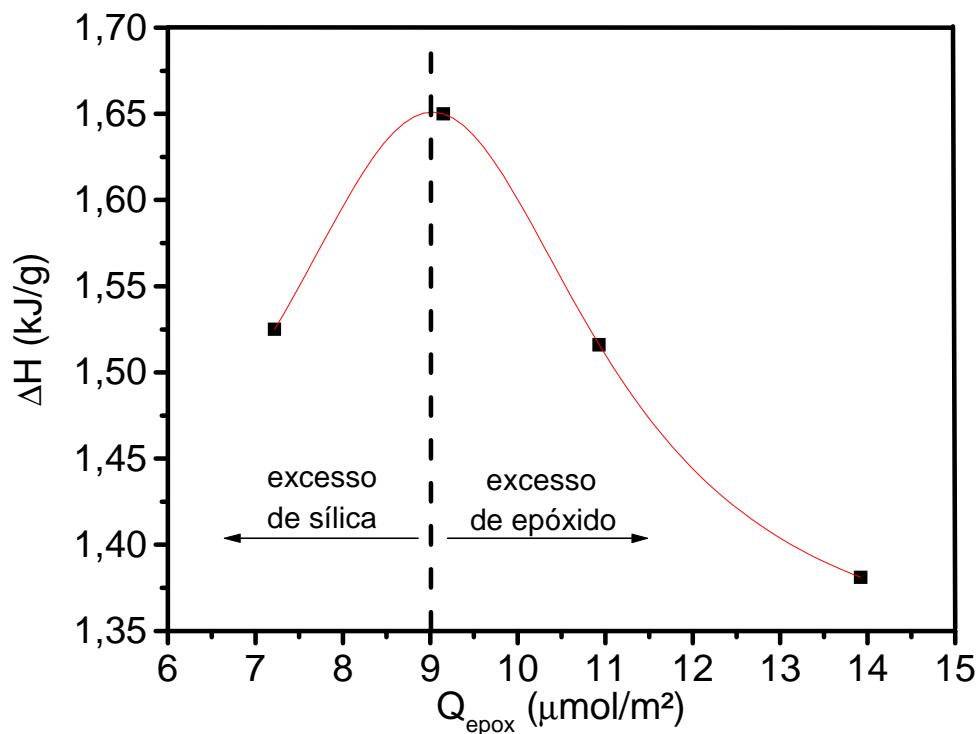


Figura 63: Calor de reação (ΔH) versus teor de grupos epóxido por unidade de superfície externa da sílica (Q_{epox}), em $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Construído a partir dos dados da Figura 62.

Tendo sido determinada a proporção epóxido/sílica necessária à saturação superficial da carga, a seguir tentou-se abreviar o tempo de cura da mistura sem aumentar a temperatura, a fim de reduzir a degradação do polímero. Na Figura 64 é mostrado que, após submeter o composto a um pré-aquecimento a 105°C sob vácuo por 120 min, é possível obter uma redução substancial no tempo necessário para completar 50% da reação: de 26 min para cerca de 8 min. Uma vez que não houve alteração apreciável no calor de reação com o pré-tratamento, infere-se que não deva ter ocorrido cura (reação entre grupos silanóis e epóxido) parcial

durante este processo, ou mesmo a formação de intermediários. Assim, a abreviação do tempo de cura observada após o pré-aquecimento sob vácuo da amostra poderia ser explicada em termos da melhoria no contato carga/polímero (“molhabilidade”), facilitada pela eliminação de boa parte da água fisicamente adsorvida à superfície da sílica.

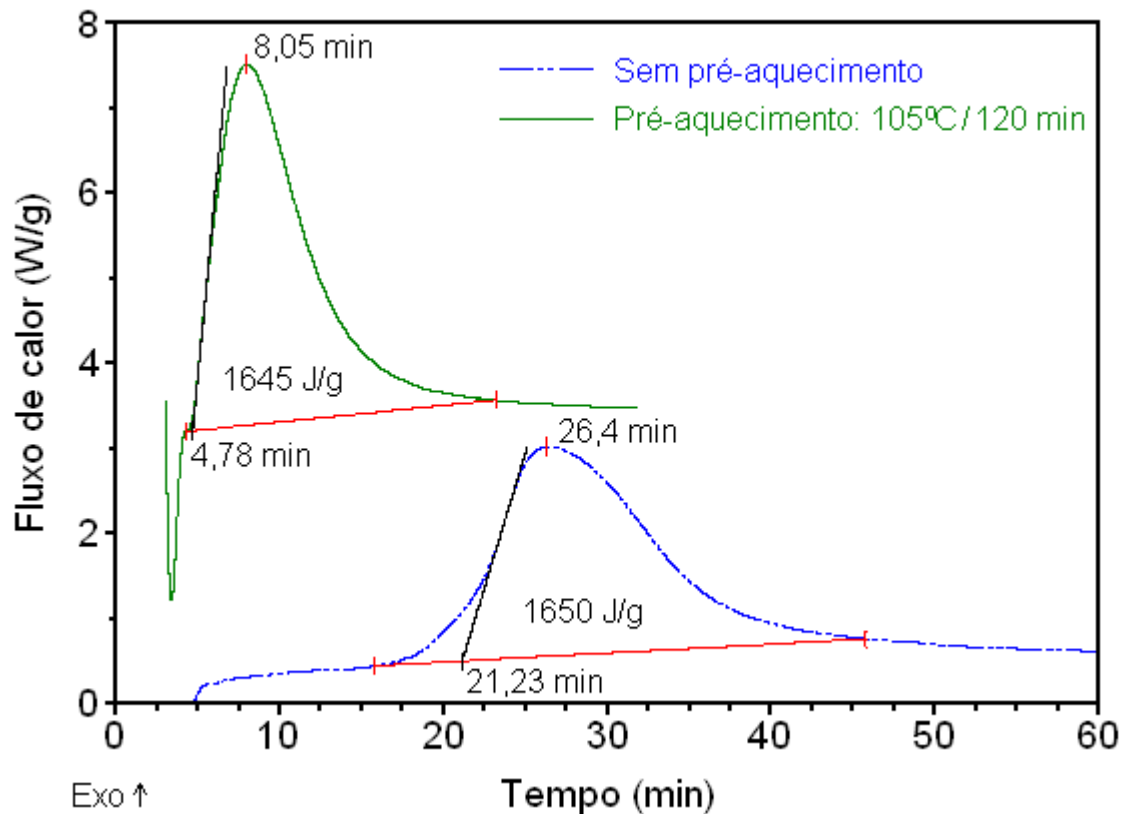


Figura 64: Isotermas de cura a 170°C para a mistura de EH0509 e sílica a $9,2 \cdot 10^{-6}$ mol/m², sem pré-aquecimento (linha interrompida) e com pré-aquecimento a 105°C por 120 min (linha contínua) sob vácuo.

5.3.3 Avaliação da Repetibilidade dos Métodos de Mistura

Conforme descrito na seção 4.5, para as misturas em pequenas quantidades (estudos preliminares de DSC) a mistura mecânica da borracha líquida com a sílica precipitada deu-se por moagem manual em almofariz e pistilo por 5 min. No entanto, para as misturas destinadas à utilização nos compostos de borracha, o processo foi realizado em um moinho de bolas de pequena capacidade (jarro de 1000 mL), também por 5 min.

Para a avaliação da repetibilidade dos dois métodos, foram preparadas misturas de PBLH não modificado e sílica na razão mássica PBLH/sílica = 0,609 (ingredientes pesados com precisão de 1 mg). As massas totais para as misturas realizadas em gral e moinho foram de 10 e 100 g, respectivamente. As misturas obtidas foram espalhadas sobre uma superfície plana de aproximadamente 400 cm², de forma mais homogênea possível, e de cada uma delas foram coletadas 6 amostras nas posições indicadas na *Figura 65*.

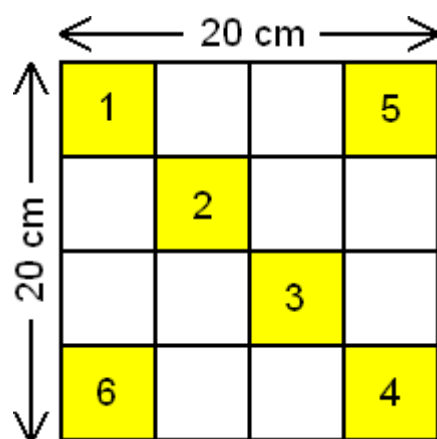


Figura 65: Esquema de coleta de amostras para análises termogravimétricas. A mistura é espalhada sobre uma superfície plana de 20x20 cm e dividida em quadrantes, sendo coletadas amostras nas posições indicadas.

As amostras coletadas foram então analisadas por termogravimetria, submetidas a um programa de aquecimento a 10°C/min sob atmosfera oxidante (ar), da temperatura ambiente até 750°C. A partir dos termogramas apresentados na *Figura 66* foram então quantificadas as frações de polímero e carga inorgânica presentes nas amostras e calculadas as razões mássicas polímero/sílica (w_r) através da *Equação 60*:

$$w_r = \Delta m_{190-750} / (\Delta m_{25-190} + \text{resíduo}) \quad \text{Equação 60}$$

Onde Δm_{25-190} é considerada a perda de massa correspondente à água de hidratação da sílica e $\Delta m_{190-750}$ é considerada a perda de massa relativa à degradação do polímero, a qual também compreende a perda de massa relativa à condensação dos silanóis, explicando os valores encontrados de w_r superiores ao da preparação.

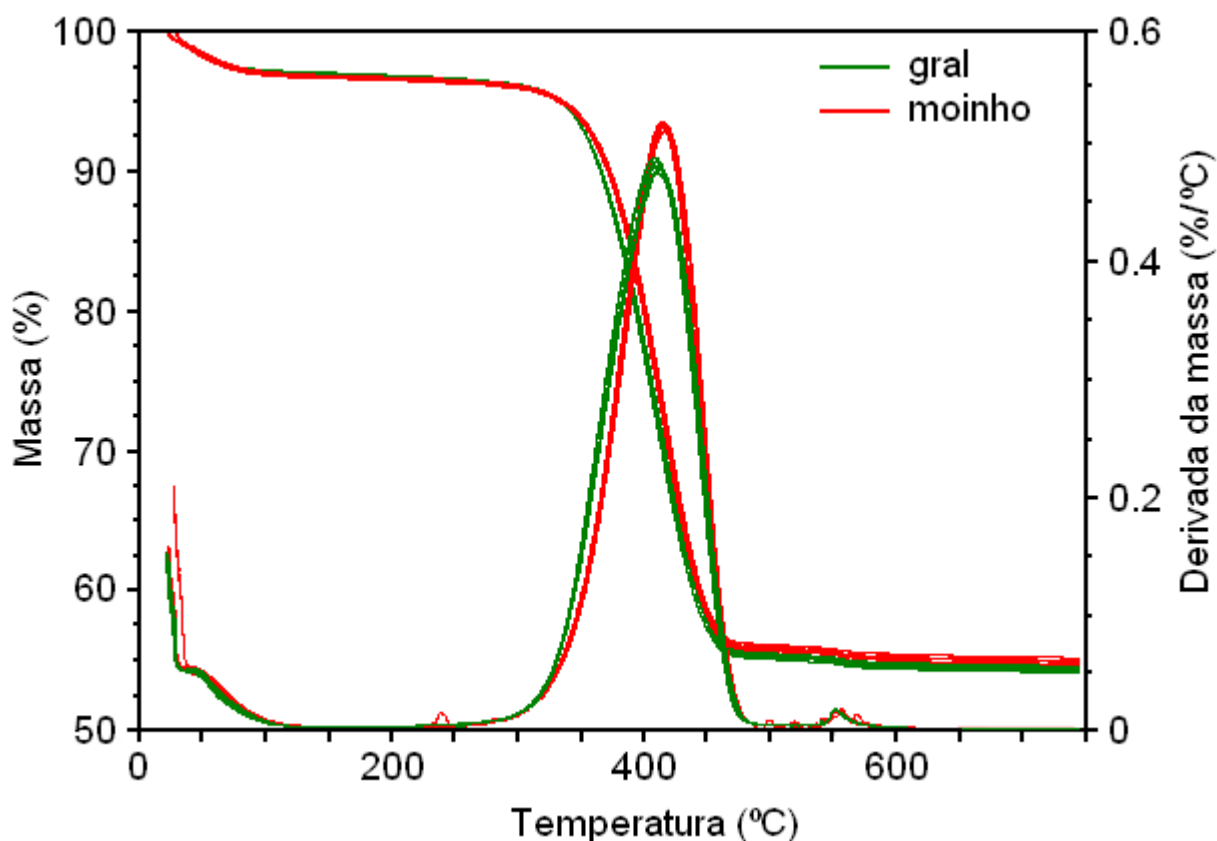


Figura 66: Termogramas de misturas com razão mássica PBLH/sílica = 0,609, preparadas em gral e moinho de bolas. Ensaíos sob atmosfera oxidante (ar), a 10°C/min.

Os resultados de razão mássica encontrados para as amostras preparadas em gral e moinho foram, respectivamente, $0,727 \pm 0,007$ e $0,705 \pm 0,004$. Portanto, o desvio padrão relativo (*DPR*) para a preparação em gral (1,0%) foi o dobro do encontrado para a mistura realizada em moinho (0,5%). Por outro lado, observa-se também que a amostra preparada em moinho apresentou uma quantidade ligeiramente menor de polímero, provavelmente devido a perdas por adesão de material nas bolas e paredes do jarro.

5.4 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS

Algumas curvas de torque da primeira e segunda fase de mistura são apresentadas nas figuras 67 e 69, enquanto no *Anexo IV* são encontradas as estatísticas dos respectivos parâmetros de processo (energia e temperatura de descarga). Cabe recordar que na primeira fase foram misturados todos os ingredientes, enquanto a segunda fase consistiu apenas de um

repassa a 120°C. Observa-se que a energia de mistura do composto de referência (A) na primeira fase foi superior a de todos os compostos contendo sílica tratada com PBLH, EpPBLH e EpPBL. No caso do composto contendo PBLH (PH0500), este comportamento parece ser resultado de um efeito plastificante, uma vez que a energia na segunda fase permaneceu bastante baixa.

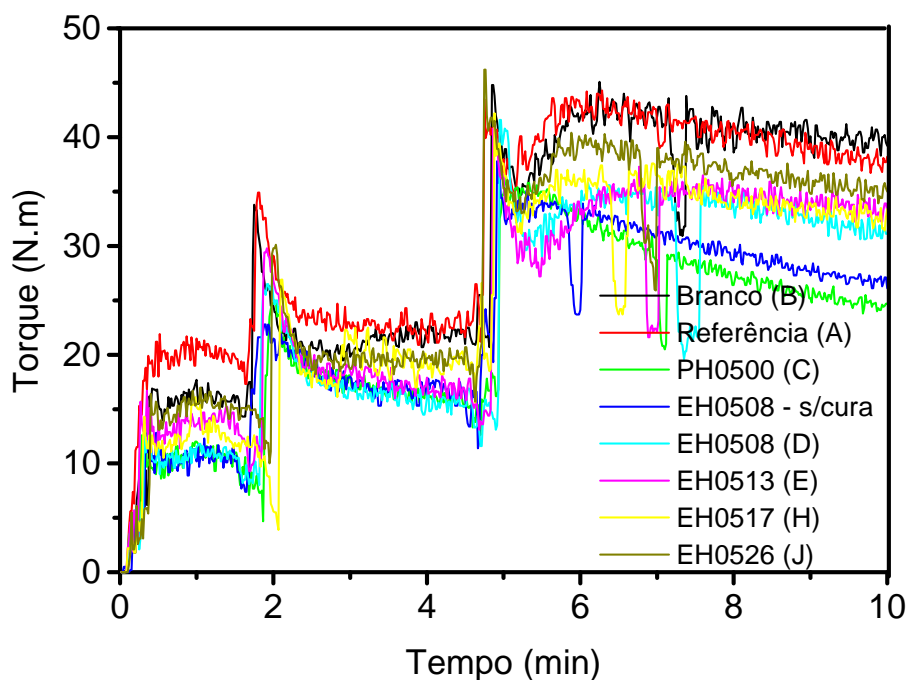


Figura 67: Curvas de torque da primeira fase de mistura para os compostos sem agente de modificação superficial (Branco) e contendo os modificantes TESPT (Referência) e EpPBLH a diversos graus de epoxidação.

Na *Figura 68a* se observa um aumento linear da energia consumida na primeira fase em função do grau de epoxidação do polímero, lembrando que o teor de grupos funcionais presentes é aproximadamente constante ($8,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$). Este aumento não pode ser satisfatoriamente explicado apenas pela diminuição de polímero líquido no composto, pois as formulações C (PH0500) e D (EH0508) apresentam a mesma composição. Por outro lado, comparando-se os resultados dos compostos contendo EH0508 com e sem pré-cura, observa-se que este último apresentou uma energia de mistura inferior, indicando que o aumento na interação polímero-carga pode ser o responsável pelo comportamento observado. Com o aumento na quantidade de grupos epóxido por molécula, pode-se esperar também uma maior probabilidade de que uma dada cadeia venha a se ligar à superfície da sílica durante a pré-

cura. Assim, com o aumento na quantidade de cadeias ligadas à superfície, um maior efeito hidrodinâmico pode ser esperado, resultando no aumento do torque. Em suma, se a melhora na interação polímero-carga é esperada influenciar no aumento da energia de mistura, a resultante redução na interação sílica-sílica deveria ter um efeito contrário, de forma que o fenômeno observado deve ser a resultante dessas contribuições. Comparando-se as curvas de torque da primeira fase dos compostos contendo PH0500 (C) e EH0508 não curado (D), percebe-se que são bastante similares. Esta observação está de acordo com as suposições acima, haja vista que, não tendo sido realizada a pré-cura, o EH0508 também estaria agindo principalmente como plastificante nesta fase.

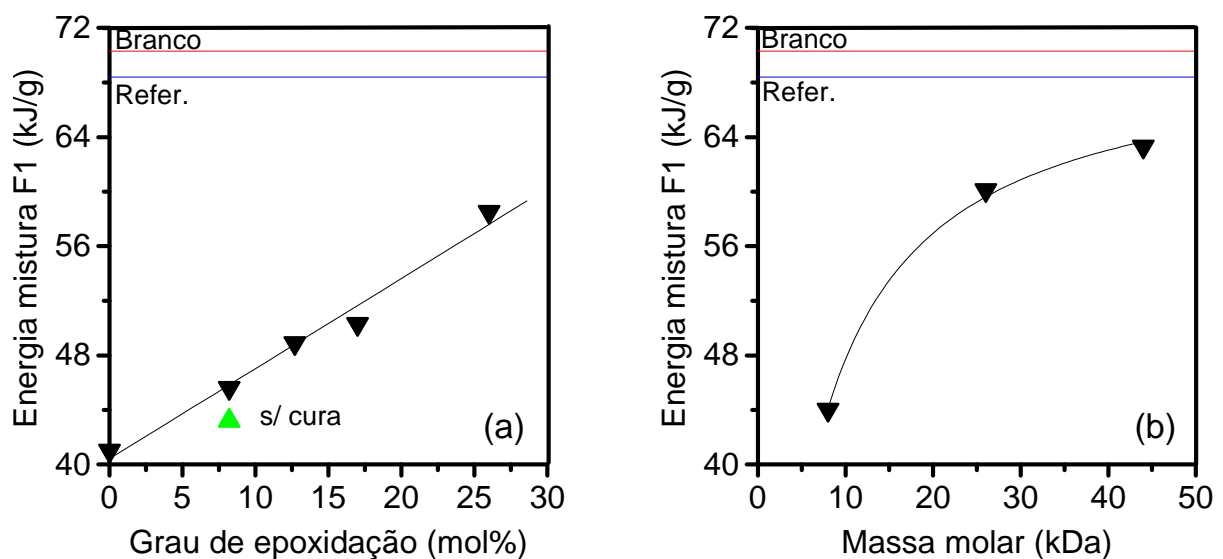


Figura 68: Energia requerida na primeira fase do processo de mistura (F1) em função do grau de epoxidação do EpPBLH (a) e da massa molar do EpPBL (b), utilizados como agentes de modificação superficial da sílica.

O efeito da massa molar do EpPBL sobre a energia de mistura na primeira fase é mostrado na *Figura 68b*, lembrando que aqui o grau de epoxidação dos polímeros é similar (8 ± 1 mol%) e as proporções polímero líquido/sílica são idênticas. Inicialmente observa-se um grande incremento na energia, 16 kJ/g, para o aumento de 18 kDa na massa molar do polímero. O aumento de mais 18 kDa, no entanto, provoca uma elevação de apenas ~3 kJ/g. Igualmente pode-se pensar que o aumento no efeito hidrodinâmico com o incremento no tamanho das cadeias possa ser o responsável pelo fenômeno observado, com o aumento no número de entrelaçamentos exercendo resistência adicional ao fluxo. Ainda assim, o valor da

energia requerida na primeira fase de mistura da sílica grafitizada com polímero de mais alta massa molar (EB4409), foi cerca de 7% inferior à do composto silanizado (68 ± 2 kJ/g).

Enquanto na primeira fase de mistura as energias consumidas para a produção dos compostos contendo EpPBLH foram sempre inferiores à da referência contendo silano, na segunda fase observou-se uma tendência inversa: provavelmente em função do maior efeito hidrodinâmico da carga modificada superficialmente, estes compostos apresentaram torque superior à referência. Também fica evidenciado na *Figura 69* que a reação prévia entre sílica e EpPBLH não foi completa, pois após cerca de 5 min de processamento o torque voltou a se elevar, tornando necessário o prolongamento do ciclo de mistura em até 4 min. Comportamento similar já fora observado em trabalho anterior⁴ e já era esperado, uma vez que, de acordo com o termograma da *Figura 64*, as condições de cura empregadas (8 min a 170°C) não seriam suficientes para garantir um elevado grau de conversão.

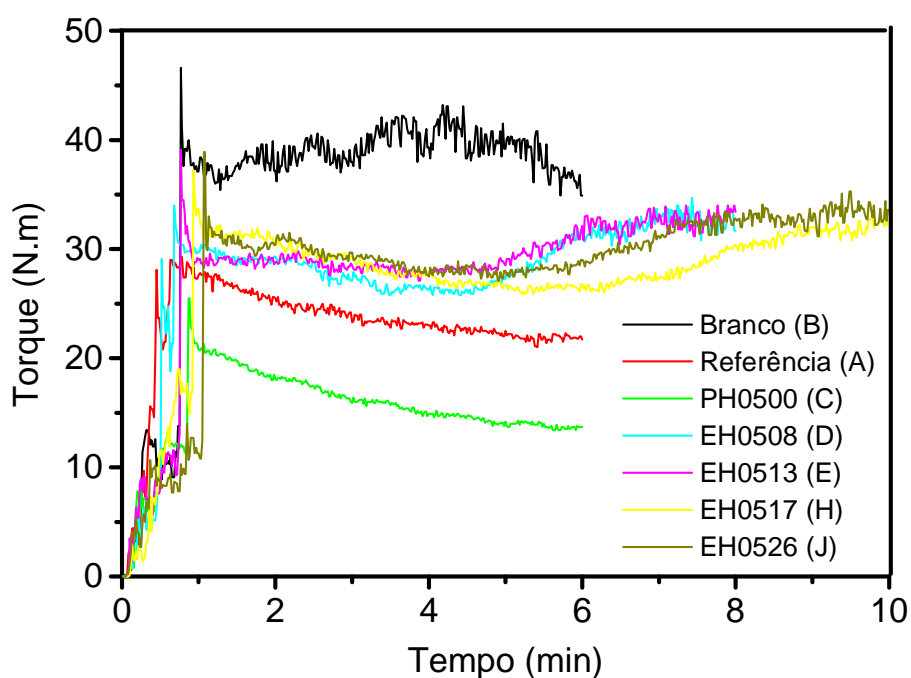


Figura 69: Curvas de torque da segunda fase de mistura para os compostos sem agente de modificação superficial (Branco) e contendo os modificantes TESPT (Referência) e EpPBLH a diversos graus de epoxidação.

Com relação ao comportamento em segunda fase dos compostos contendo sílica tratada com EpPBL (*Figura 70*), também se observa um aumento no torque com o aumento na massa molar do polímero, a exemplo do observado na primeira fase. Para os compostos

com EB2607 (O) e EB4409 (P) houve rápida elevação da temperatura, o que acelerou a complementação da reação de grafitação. Foi então necessário abreviar o processamento desses compostos para evitar a gelificação.

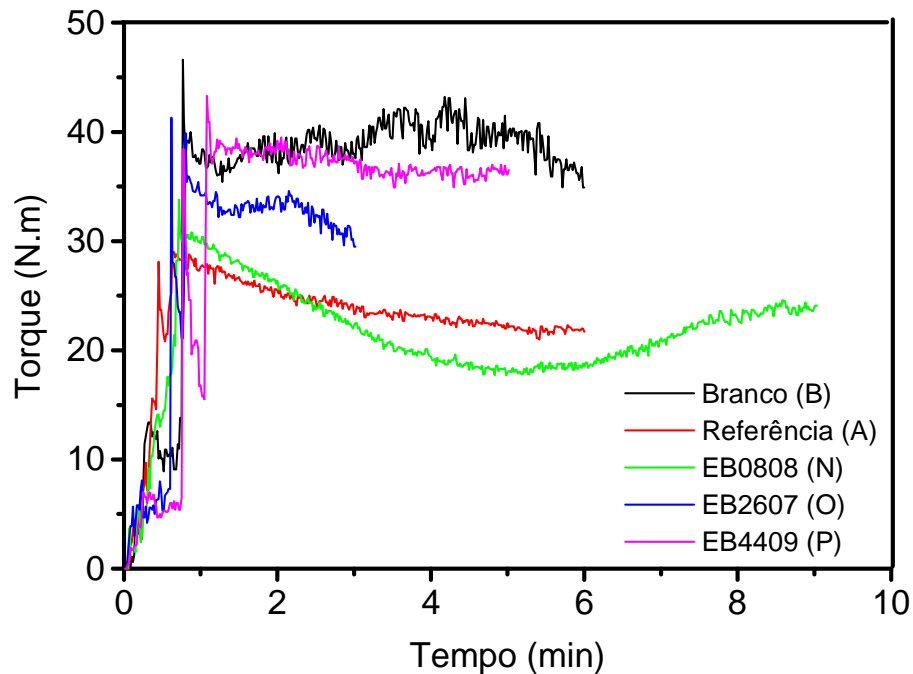


Figura 70: Curvas de torque da segunda fase de mistura para os compostos sem agente de modificação superficial (Branco) e contendo os modificantes TESPT (Referência) e EpPBL com variadas massas moleculares.

Na Figura 71 é apresentado o gráfico da energia total utilizada nas duas primeiras fases de mistura. Analisando o comportamento dos compostos carregados com sílica modificada com EpPBLH (barras azuis), verifica-se que até o grau de modificação de 12,7% (E) não há aumento significativo da energia de mistura total em relação ao composto de referência (para o composto contendo EH0508 a energia total foi levemente inferior). Já no caso dos compostos contendo sílica modificada com EB0808 e EB2607, as energias de mistura totais foram 35% e 17% inferiores à do composto silanizado, respectivamente. Considerando-se que os polímeros EH0508 e EB0808 tenham idênticos teores de epóxico, e que este último tem maior massa molar, seria de se esperar que a energia de mistura total do composto N fosse superior à do composto D. Assim, o comportamento inverso observado talvez encontre explicação nas diferentes microestruturas desses polímeros.

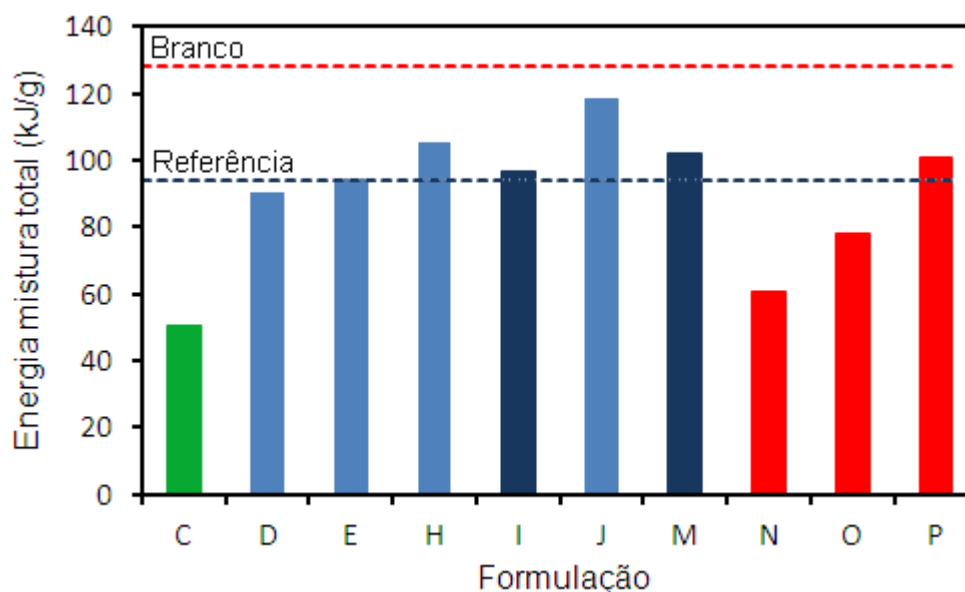


Figura 71: Energia total requerida nas duas primeiras fases de mistura (formulações dadas na Tabela 4).

Também foram preparados compostos com sílicas modificadas com EH0517 e EH0526 a $4,9 \cdot 10^{-6}$ mol/m², condição similar à utilizada em trabalho anterior.⁴ Estes compostos são identificados como I e M, respectivamente. Assim como fora observado nos estudos de DSC (Figura 62), em que o tempo necessário para a reação de grafitação diminuía com a redução no teor de grupos epóxido, também aqui se observou efeito similar, o que possibilitou a redução na energia total de mistura desses compostos.

Analogamente ao que já fora demonstrado em trabalho anterior,¹⁵³ é muito provável que também aqui o tempo necessário para o complemento da reação entre os grupos epóxido e silanóis, na segunda fase de mistura, possa ser grandemente abreviado através de otimizações de processo. Tais ajustes podem compreender o fornecimento de energia térmica adicional diretamente ou de forma indireta, através de condições de processo que favoreçam a geração de calor na mistura, como o incremento na taxa de cisalhamento pelo aumento da velocidade dos rotores ou do fator de enchimento da câmara.

5.5 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS COMPOSTOS CRUS

5.5.1 Experimentos de Varredura de Deformação (RPA)

A qualidade da dispersão dos compostos produzidos foi avaliada por experimentos de varredura de deformação em RPA. A dependência do módulo elástico de cisalhamento (G') no percentual de deformação dinâmica, fenômeno conhecido por efeito Payne, é geralmente utilizado como uma medida da formação de redes de carga, controlada principalmente pela qualidade da dispersão e interação polímero-carga.^{1,102}

Na *Figura 72* são apresentadas as curvas de G' (a) e G'' (b) em função do percentual de deformação dinâmica para alguns compostos selecionados. Observa-se que o composto contendo PH0500 (C) apresenta o maior efeito Payne ($\Delta G' = 0,98$ MPa) dentre aqueles que utilizam agente de modificação superficial, mostrando que a resina não modificada não proporciona boa interação polímero-carga. Assim, ganha reforço a hipótese de que as baixas energias de mistura observadas na primeira e segunda fase (figuras 67 e 69) tenham sido resultado de mero efeito plastificante, o qual também reduz a estabilidade da carga na matriz e contribui para o aumento na taxa de floculação (reaglomeração da sílica).

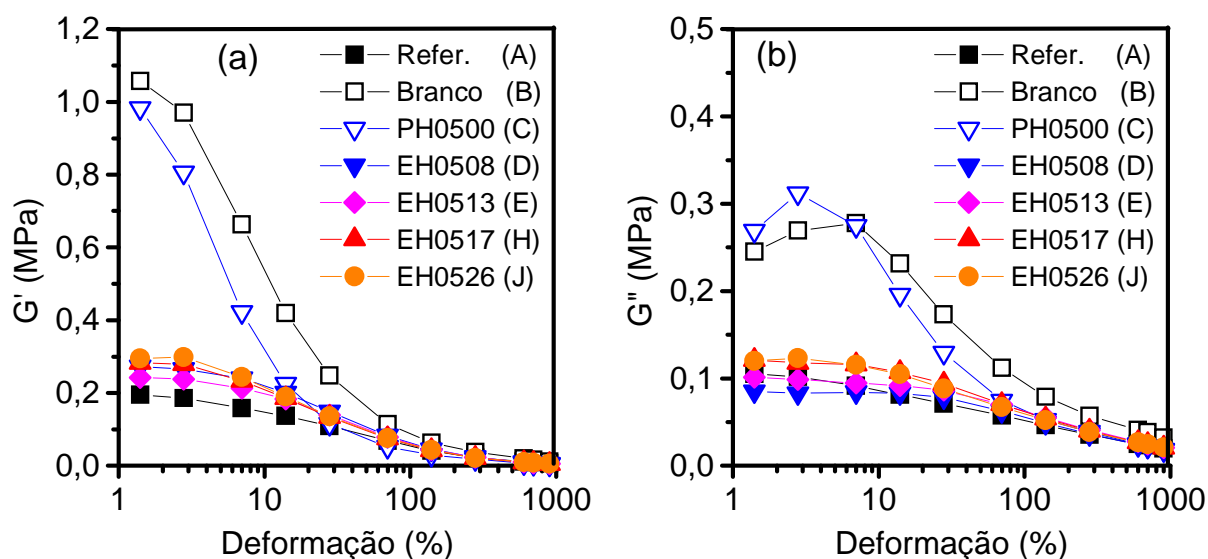


Figura 72: Dependência dos módulos de cisalhamento elástico (a) e viscoso (b) no percentual de deformação dinâmica a 100°C e 0,100 Hz para os compostos não vulcanizados de referência, branco e contendo sílica tratada com PBLH e EpPBLH.

O fato de o máximo em G'' aparecer a um percentual de deformação inferior ao do composto sem agente de modificação superficial (Branco) também é indicativo de baixa interação polímero-carga associada à baixa viscosidade da matriz, a qual pode tornar mais frágil a rede de carga formada; isto explicaria o deslocamento do equilíbrio entre a taxa de destruição e restauração da rede para um nível de deformação mais baixo. Como se pode observar na *Figura 74(a)*, os compostos em que foram utilizados como agentes de modificação superficial da sílica o EH0508 não curado e não submetido à segunda fase de mistura (*s/ cura, s/ F2*) e o EH0508 curado e não submetido à segunda fase (*curado, s/ F2*) apresentaram efeito Payne bastante inferiores ao que empregou PH0500: $\Delta G' = 0,43$ e $0,46$ MPa, respectivamente. Isto demonstra a eficácia das interações físicas entre os grupos epóxido e os silanóis na prevenção da reaglomeração da carga. Porém, estes compostos apresentaram desempenho muito inferior ao que utilizou sílica tratada com EH0508, pré-curado e submetido ao tratamento térmico da segunda fase ($\Delta G' = 0,27$ MPa), o que reafirma a importância desses tratamentos para a estabilidade dos agregados dispersos na matriz. Aparentemente, a pré-cura parcial da mistura sílica/EpPBLH não exerce efeito importante na redução do efeito Payne.

Apesar de se mostrar muito eficiente na supressão da formação da rede de carga, o desempenho do EpPBLH como agente de modificação superficial da sílica foi levemente inferior ao do TESPT. O aumento no grau de modificação do EpPBLH até o nível avaliado parece elevar levemente o efeito Payne, provavelmente em função do aumento na polaridade do revestimento formado em torno dos agregados de carga. Outra observação importante diz respeito ao emprego de EH0517 e EH0526 a mais baixos teores, $4,9 \cdot 10^{-6}$ mol/m², (formulações *I* e *M*, respectivamente): a exemplo do encontrado em trabalho anterior,⁴ uma quantidade de grupos epóxido correspondente a pouco mais de 50% da saturação superficial já parece ser suficiente para prevenir a formação das redes de carga de forma eficiente.

Com relação à modificação superficial da sílica com EpPBL, cujos resultados são mostrados nas figuras 73 e 74(b), também se observa grande redução no efeito Payne. Aqui, no entanto, foi bastante evidente que o aumento na massa molar do polímero acarretou na diminuição da habilidade do revestimento em prevenir a formação das redes de carga. Dado que o aumento na viscosidade da matriz deveria auxiliar na diminuição da taxa de floculação, o resultado obtido foi inesperado. A baixa mobilidade das cadeias de mais alta massa molar possivelmente tenha dificultado a intrusão nos poros e o revestimento adequado dos agregados de sílica. Por outro lado, o EB0808 mostrou-se ainda mais eficiente que o próprio silano TESPT na redução do efeito Payne. Na comparação com o EH0508, de idêntico grau de modificação e massa molar ainda inferior, fica evidente o possível efeito da microestrutura

do polímero no seu desempenho quanto à blindagem superficial: a mais alta mobilidade molecular do EB0808, resultante do menor teor de unidades vinílicas e 1,4-trans, e refletida na mais baixa T_g do polímero não modificado (*Tabela 1*), pode ter facilitado a difusão das cadeias através dos sítios reacionais e assim favorecido a reação de grafitação da sílica.

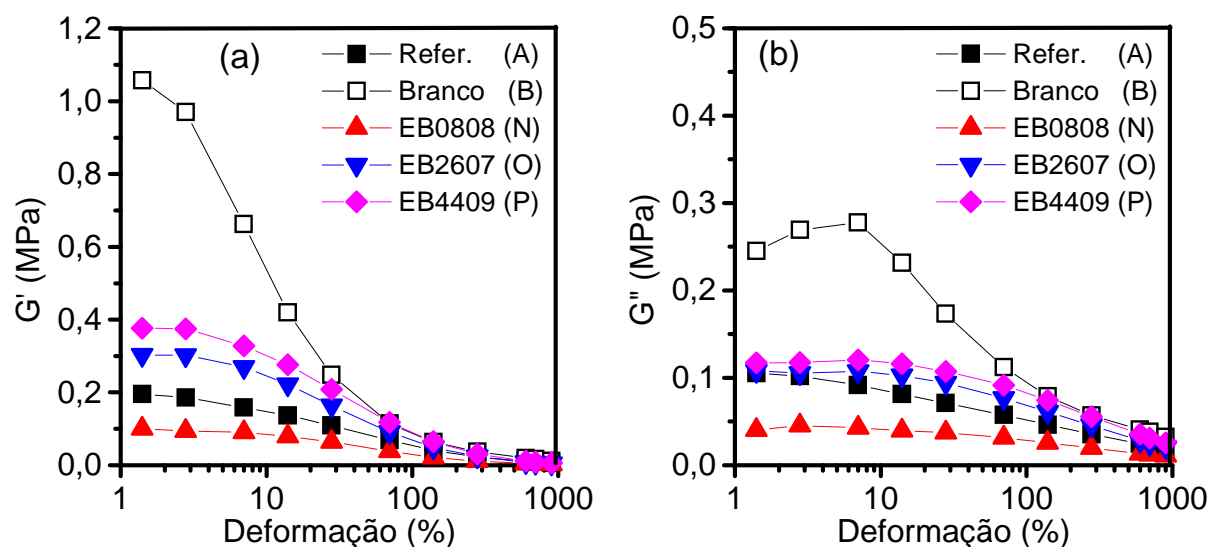


Figura 73: Dependência dos módulos de cisalhamento elástico (a) e viscoso (b) no percentual de deformação dinâmica a 100°C e 0,100 Hz para os compostos não vulcanizados de referência, branco e contendo sílica tratada com EpPBL.

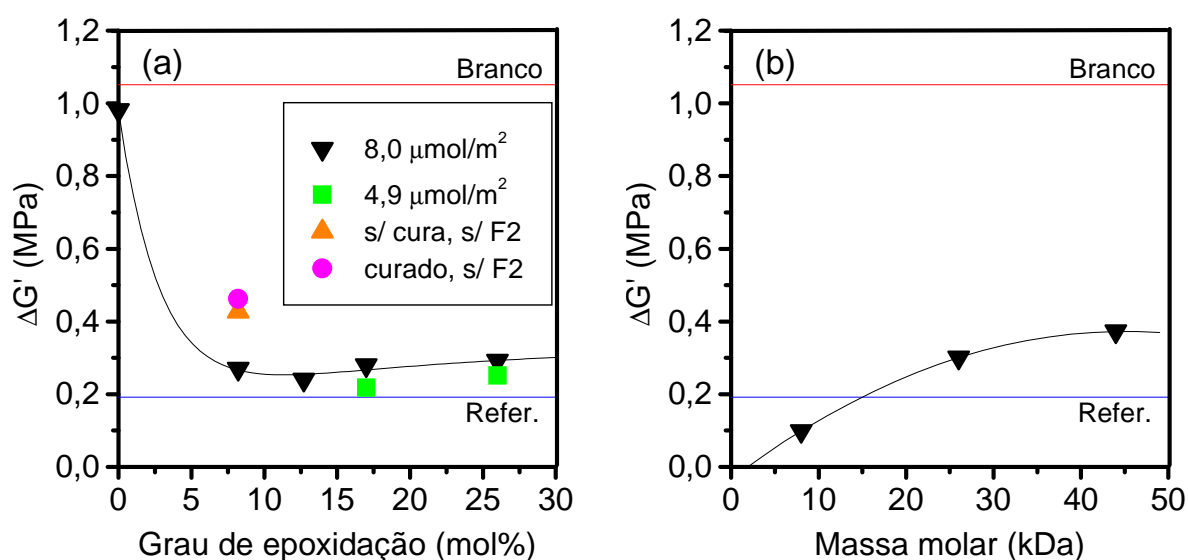


Figura 74: Diferença entre os módulos de armazenamento a 1,40% e 1255,5% de deformação ($\Delta G'$) em função do grau de epoxidação do EpPBLH (a) e da massa molar do EpPBL (b) utilizados como agentes de modificação superficial da sílica.

5.5.2 Medidas de Viscosidade Mooney

Na *Figura 75* são apresentados os resultados dos ensaios de viscosidade Mooney, realizados segundo procedimento descrito no item **4.7.1**, para alguns compostos finais selecionados. A viscosidade do composto final parece não ser significativamente afetada pelo grau de modificação do EpPBLH, conforme pode ser observado no gráfico (a). Dada a variabilidade experimental encontrada para o composto de referência ($DP = 5,2$ UM), as viscosidades dos compostos contendo sílica modificada superficialmente com EpPBLH parecem estar em nível similar ao do composto silanizado, diferentemente do que foi observado em trabalho anterior.⁴ Naquela ocasião, a sílica foi modificada superficialmente com polibutadieno epoxidado de alta massa molar, levando a compostos de alta viscosidade e difícil processabilidade. Em concordância com o que fora observado no item **5.5.1**, o emprego de EH0517 e EH0526 a mais baixos teores de grupos epóxido, $4,9 \cdot 10^{-6}$ mol/m², levou a compostos com ainda mais baixa viscosidade do que a referência, provavelmente em decorrência do menor efeito hidrodinâmico resultante da menor quantidade de cadeias ligadas à superfície dos agregados, as quais, no entanto, estão eficientemente blindando a superfície da carga.

Na *Figura 75* (b) é mostrado que para a sílica modificada com EB2607 a viscosidade do composto é similar à da referência, aumentando com a massa molar do polímero.

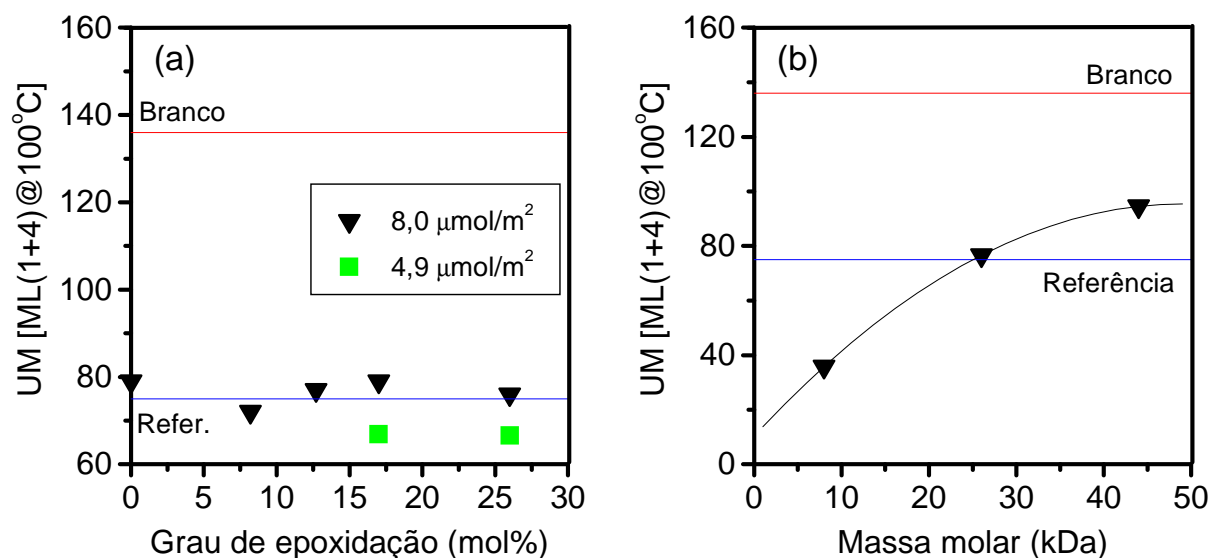


Figura 75: Viscosidade Mooney em função do grau de epoxidação do EpPBLH (a) e da massa molar do EpPBL (b) utilizados como agentes de modificação superficial da sílica.

Já para o composto carregado com EB0808 a viscosidade foi muito inferior à da referência e do composto contendo EH0508. Como pode ser observado na *Figura 76*, estes resultados correlacionam-se diretamente com as medidas de efeito Payne, podendo-se dizer que, para a sílica modificada superficialmente com polímeros epoxidados líquidos, as características de processabilidade do composto parecem depender primária e diretamente do nível de interação polímero-carga obtido.

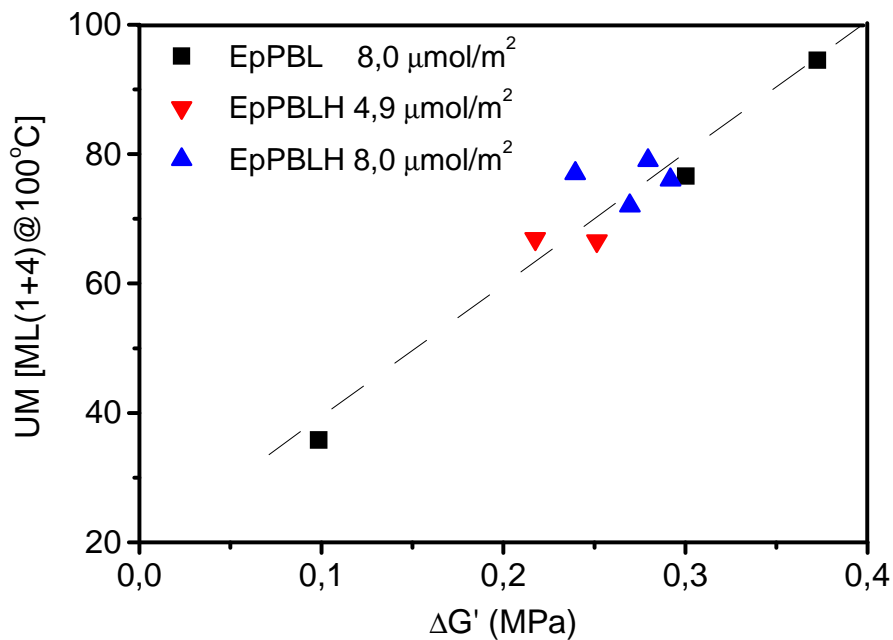


Figura 76: Viscosidade Mooney em função da diferença entre os módulos de armazenamento a 1,40% e 1255,5% de deformação ($\Delta G'$) para compostos contendo sílica modificada superficialmente com polímeros líquidos de diferentes macro e microestruturas epoxidados a variados graus.

5.6 CINÉTICA DA VULCANIZAÇÃO

Quando os aceleradores do tipo sulfenamida (como o CBS) são empregados em compostos de borracha, geralmente se pretende associar elevada taxa de cura com alta segurança de processo. Neste caso, são sempre muito desejáveis as alterações na formulação do composto que possibilitem interações entre os seus componentes capazes de minimizar o tempo ótimo de cura (t_{90}) e, simultaneamente, maximizar o tempo de incubação (t_i) e a taxa máxima de cura (V_{mc}).

A cinética da vulcanização dos compostos produzidos foi acompanhada por experimentos de reometria em MDR, segundo procedimento descrito no item 4.7.2. No Anexo V são apresentadas as curvas reométricas de alguns compostos selecionados. A partir dos dados destas curvas, tratados segundo a norma DIN 53.529 – Parte 2, foram elaborados os gráficos do tempo ótimo de cura e variação total de torque (*Figura 77*) e do tempo de incubação e taxa máxima de cura (*Figura 78*) em função do grau de epoxidação do EpPBLH e massa molar do EpPBL.

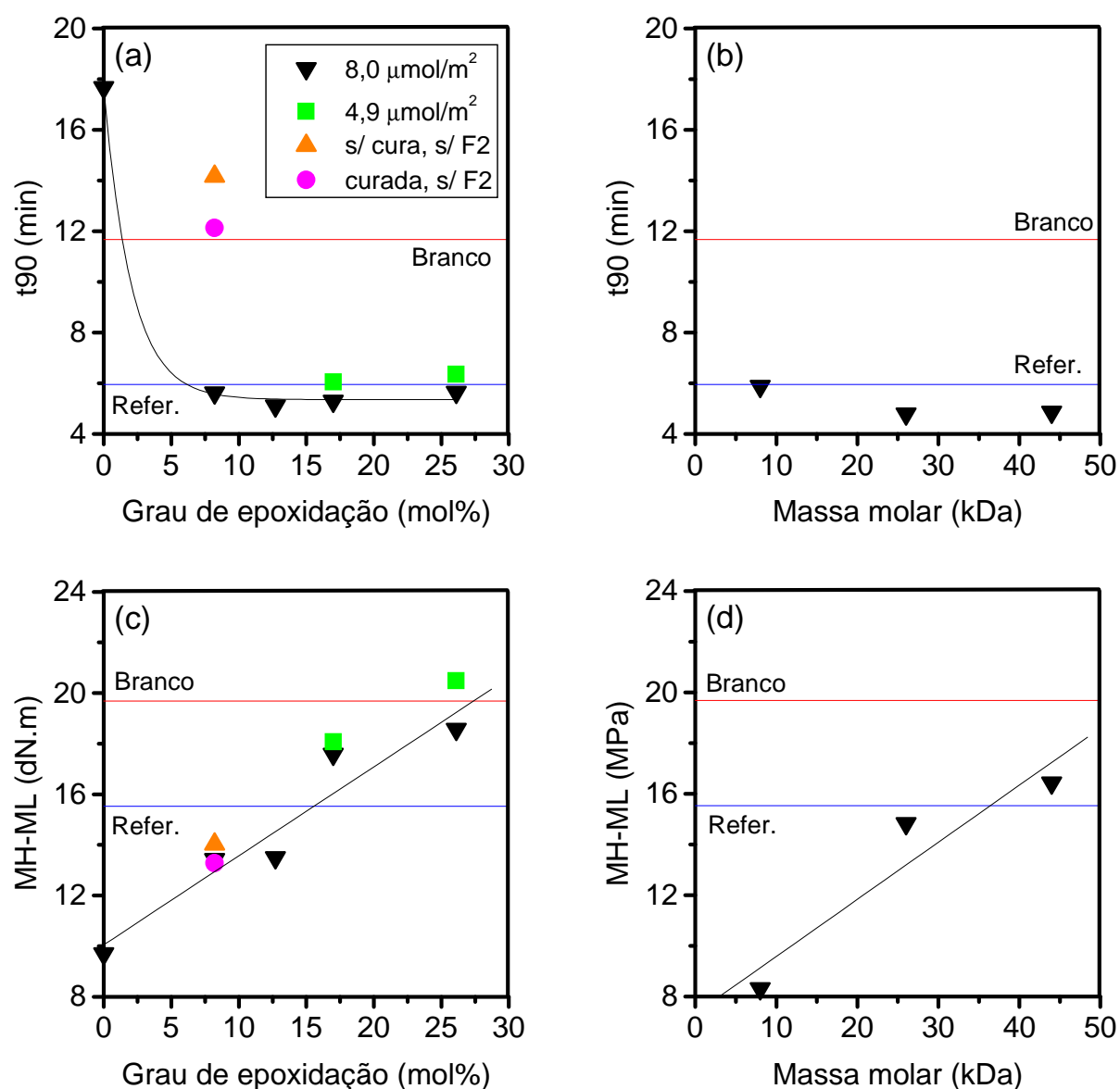


Figura 77: Tempo ótimo de cura (t_{90}) e variação total de torque ($MH-ML$) em função do grau de epoxidação do EpPBLH e massa molar do EpPBL.

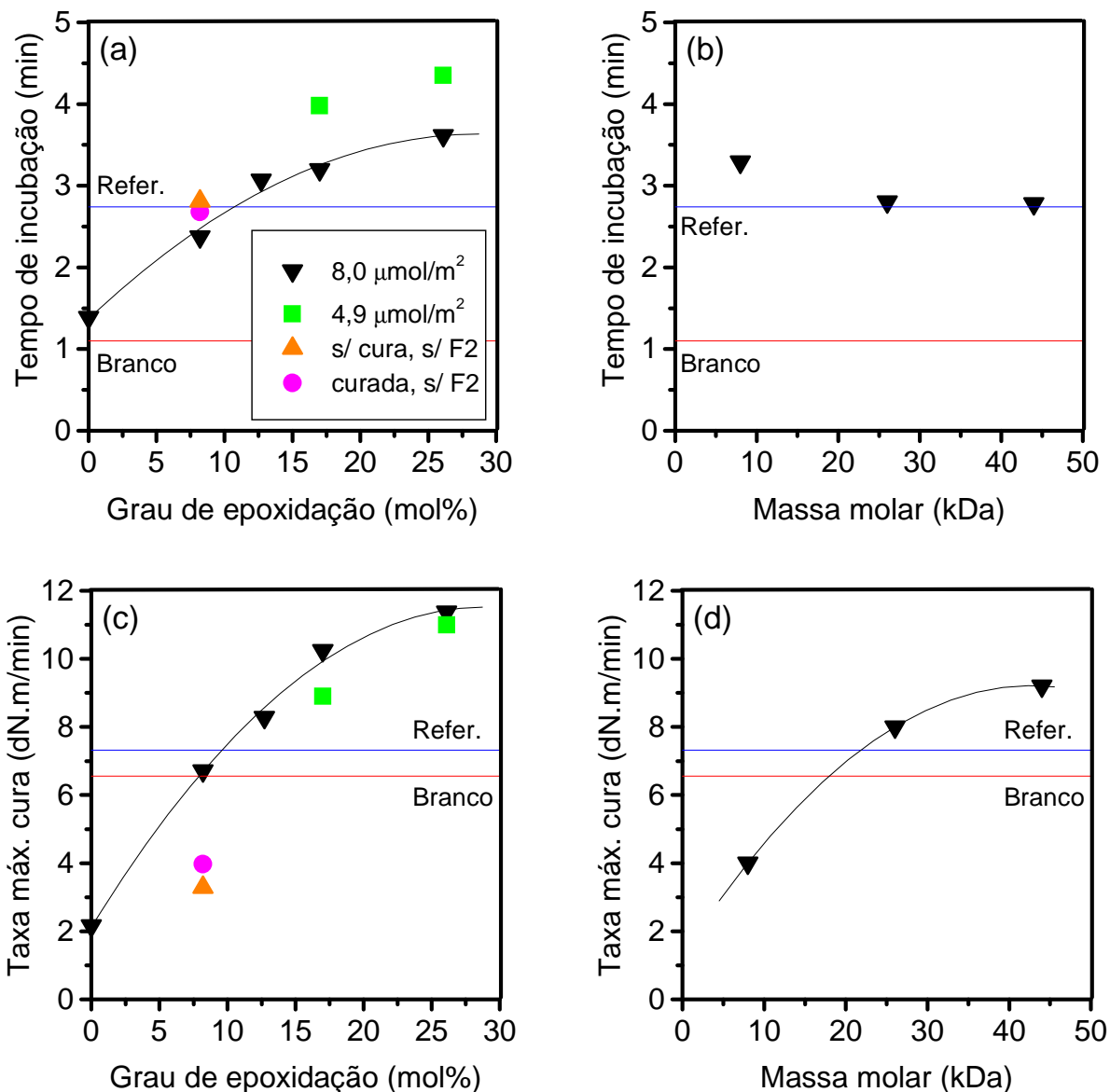


Figura 78: Tempo de incubação e velocidade máxima de cura em função do grau de epoxidação do EpPBLH e massa molar do EpPBL.

Fica bastante evidente nos gráficos das figuras 77 e 78 que o tempo ótimo de cura, t_{90} , foi inferior ao da referência para todas as amostras contendo EpPBLH. Além disso, a variação total de torque, o tempo de incubação e a taxa máxima de cura aumentam com o grau de epoxidação do polímero, podendo-se dizer que há uma melhora geral nas características de cura. Em estudo anterior⁴ foi observado que o aumento no teor de grupos epóxido provocou a diminuição do tempo de incubação e da variação total de torque, efeitos atribuídos à possível interação entre os grupos epóxido e o acelerante CBS,¹⁵⁹ levando à redução da segurança de

processo e eficiência da vulcanização. O efeito aqui observado foi oposto, o que leva a crer que os procedimentos de pré-cura e tratamento térmico da segunda fase de mistura garantiram um elevado grau de conversão da reação epóxido-silanol, reduzindo de forma expressiva a concentração de epóxido livre. Corroboram com esta hipótese as observações de que as amostras contendo sílica tratada com EH0508, para as quais o pré-tratamento e/ou a segunda fase de mistura não foram realizadas, apresentaram valores de t_{90} muito superiores e taxas máximas de cura muito inferiores aos da mesma amostra pré-curada e tratada em segunda fase. Adicionalmente, é possível que as cadeias relativamente curtas do EpPBLH encontrem maior facilidade em permear os poros da carga do que os polímeros de alta massa molar, tornando-os menos acessíveis aos agentes de cura. Assim, a diminuição da adsorção dos curativos e acelerantes nos domínios da sílica poderia explicar os efeitos de aumento no tempo de incubação, taxa máxima de cura e, em parte, na variação total de torque^{1,23} em relação ao composto de referência silanizado.

Para explicar a variação total de torque, entretanto, também é preciso levar em consideração o processo de floculação da carga, o qual acontece no início da vulcanização^{117,121} e é mais rápido a altas temperaturas.²⁵⁰ Na *Figura 79* são apresentadas as curvas das derivadas do torque para os compostos de referência e carregados com sílicas modificadas superficialmente com EpPBLH (a) e EpPBL (b): Quanto mais alto o valor da derivada abaixo de 1 min de análise, maior a taxa de floculação.

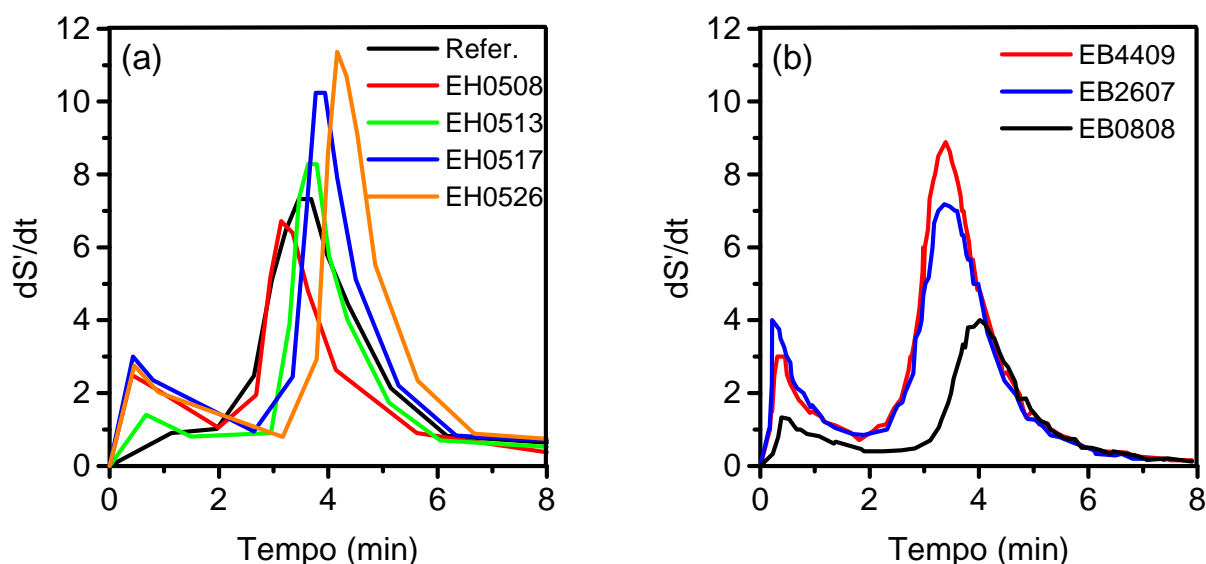


Figura 79: Curvas das derivadas do torque em relação ao tempo obtidas a 170°C e amplitude de oscilação de $\pm 0,5^\circ$ para alguns compostos selecionados.

Observa-se que as taxas de floculação de todos os compostos contendo sílica modificada com polímeros epoxidados foram superiores à referência, indicando que a formação de redes de carga pode ter tido contribuição importante para os maiores valores encontrados de *MH-ML*. Não há, no entanto, uma relação bem definida entre o valor do máximo da derivada e o grau de epoxidação ou massa molar do polímero.

Como se pode observar das figuras acima, o uso de PBLH afetou negativamente a cinética de vulcanização do composto, uma vez que provocou a diminuição da segurança de processo (menor tempo de incubação) e o aumento no tempo de cura. Ao mesmo tempo, o aditivo parece ter afetado a densidade de cura do composto, haja vista a grande redução provocada na variação total de torque (*MH-ML*) em relação aos demais compostos. Assim, o PBLH pode ter agido como um plastificante reativo, consumindo agentes de cura para formar pontos de reticulação em grande parte elasticamente inefetivos.

Com relação aos compostos contendo sílica modificada superficialmente com $4,9 \cdot 10^{-6}$ mol/m² de grupos epóxido, não há elementos que indiquem uma piora significativa no comportamento de cura. Ao contrário, os tempos de incubação foram ainda cerca de 20% superiores aos dos compostos contendo sílica grafitizada a $8,0 \cdot 10^{-6}$ mol/m². Isto leva a crer que, do ponto de vista da cinética da vulcanização, possa haver um grau de modificação superficial ideal: abaixo deste tornariam-se mais importantes os efeitos da adsorção dos acelerantes e acima os efeitos da interação epóxido residual-CBS.

Em geral, os compostos contendo sílicas modificadas com EpPBL de mais elevadas massas molares (26 e 44 kDa) apresentaram comportamentos cinéticos alinhados ou melhores do que o do composto de referência. Diferentemente, o composto contendo sílica modificada com EB0808 apresentou muito baixo valor de *MH-ML* e V_{mc} . Uma vez que a diferença entre o t_{90} e o tempo de incubação para esta amostra foram apenas levemente superiores às das amostras contendo polímeros líquidos de alta massa molar, o baixo valor encontrado para a velocidade máxima de cura é provavelmente consequência da baixa variação total de módulo. Esta amostra também apresentou *MH-ML* inferior ao do composto contendo sílica modificada com EH0508, de idêntico grau de modificação e massa molar ainda inferior, diferença que pode ser atribuída à menor floculação da sílica modificada com EB0808.

5.7 DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS (DLC)

A técnica utilizada para a determinação da densidade aparente de ligações cruzadas, ou simplesmente densidade de reticulação, é uma adaptação do procedimento descrito por Cunneen e Russel,¹⁹² sendo descrita em detalhe no item 4.12. Para os cálculos das densidades de reticulação total os valores de fração volumétrica de borracha na rede inchada (v_r) foram corrigidos para a presença de sílica.¹⁹⁴ O parâmetro de interação borracha-tolueno, χ , foi estimado a partir da proporção de BR e SSBR no composto e da fração volumétrica da rede inchada corrigida (v_{r0}), utilizando-se as relações encontradas na literatura.^{196,197}

Na *Figura 80* e *Anexo VI* são apresentados os resultados dos cálculos das densidades de reticulação aparentes das amostras contendo EpPBLH. Como se pode observar, os resultados para os compostos pré-curados e tratados termicamente na segunda fase de mistura foram muito superiores aos do composto de referência, provavelmente em função do polímero epoxidado estar fortemente ligado à superfície da carga, dificultando o intumescimento. Contribui para a comprovação desta hipótese a observação de que apresentaram muito mais baixas densidades de reticulação os compostos contendo sílica modificada com EH0508 não curada e não submetida ao referido tratamento térmico.

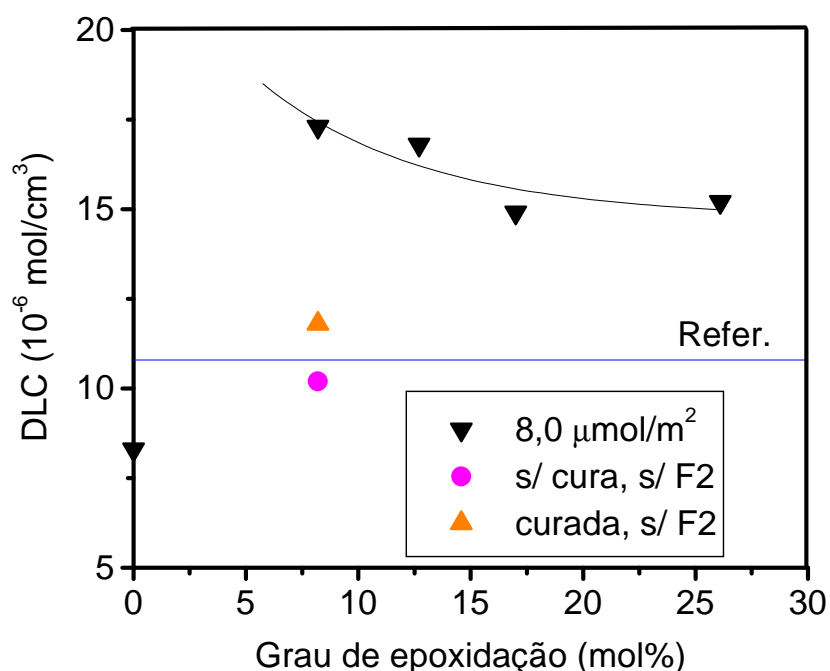


Figura 80: Densidade de reticulação aparente total (DLC) em função do grau de epoxidação do EpPBLH.

Não seria injustificada a expectativa de que ocorresse um aumento no *DLC* com o aumento do grau de epoxidação do polímero. Porém, tendo sido mantida constante a densidade superficial de grupos epóxido, a redução na *DLC* pode ter sido decorrente da diminuição no grau de conversão da reação de grafitação com o aumento do grau de modificação do polímero: Na medida em que as unidades epoxidadas de uma mesma molécula vão reagindo com os silanóis na superfície, pode-se esperar uma progressiva diminuição na mobilidade da cadeia, tornando cada vez mais difícil o estabelecimento de novas ligações com grupos da mesma molécula. Adicione-se a isso o fato de que o nível de mobilidade molecular, *per se*, diminui com o aumento no grau de epoxidação.¹⁵³

5.8 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As medidas das propriedades mecânicas foram realizadas em corpos de prova na forma de anéis com seção quadrada de 4 mm de lado e 70 mm de diâmetro externo, de acordo com procedimento descrito no item 4.9. Nas figuras 81 e 83 e no Anexo VII são apresentados os resultados destes ensaios para algumas amostras selecionadas.

Como seria esperado em função dos resultados já vistos, o composto contendo PBLH foi o que apresentou propriedades mecânicas piores, comprovando a baixa interação polímero-carga. Também, de forma análoga à já discutida anteriormente, a pré-cura da mistura sílica/EpPBLH e a complementação da cura na segunda fase de mistura se mostraram fundamentais para o aumento no reforço mecânico, evidenciado pela diminuição no alongamento de ruptura e por incrementos na tensão de ruptura e nos módulos a 100 e 300% de alongamento.

Não há uma relação bem definida entre o grau de epoxidação do EpPBLH e os módulos a 100% (*M100*) e 300% (*M300*). Enquanto as medidas de *M100* desses compostos variaram em torno dos valores da referência, as de *M300* ficaram bem abaixo. Por outro lado, as cargas de ruptura dos compostos contendo EpPBLH com maior teor de epóxido (17 e 26%) ficaram muito próximas à do composto de referência, sendo que os alongamentos foram de 30 a 45% superiores. O aumento no efeito reforçante com o grau de epoxidação do polímero fica mais evidente a partir da análise da variação no índice de reforço (*M300/M100*). Na Figura 84 se observa que a razão *M300/M100* aumenta na proporção de 0,03/mol% de epóxido, mas permanece abaixo do valor da referência (*M300/M100* = 4,6), mesmo para o mais alto grau de modificação estudado. O baixo reforço em relação à referência poderia ser explicado em

termos da menor interação esperada na interface revestimento modificado/matriz elastomérica em comparação com a que ocorre no sistema sílica silanizada/matriz, uma vez que o silano TESPT já ligado à sílica estabelece ligações químicas com a matriz e o enxofre presente na molécula de TESPT contribui para o aumento da densidade de reticulação do produto final.^{103,134} Enquanto isso, nos compostos com sílica/EpPBPH o revestimento polimérico modificado teria menor disponibilidade de insaturações, levando a uma menor probabilidade de reticulação na interface do que no interior da matriz.

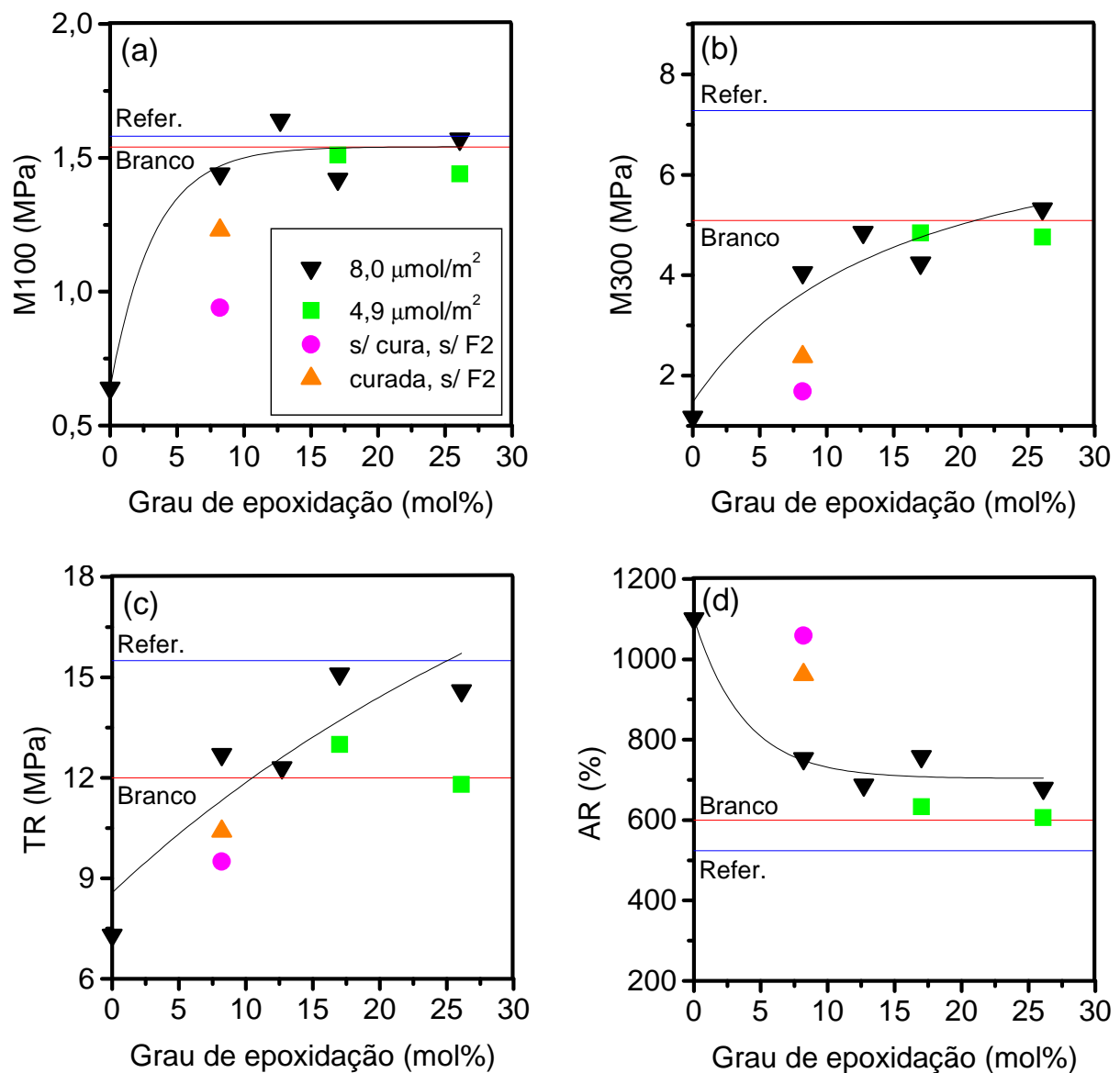


Figura 81: Propriedades tensão-deformação em função do grau de epoxidação do EpPBLH.

A hipótese discutida acima justificaria o baixo reforço dos compostos carregados com sílica grafitizada com EpPBLH em comparação ao composto de referência, mas não é capaz de explicar a melhora nas características de reforço em geral com o incremento no grau de epoxidação do polímero, tampouco com a concomitante redução na *DLC*.

O fenômeno poderia ser explicado em termos da formação de um revestimento polimérico consistindo de cadeias com segmentos ligados quimicamente à superfície da sílica, altamente imobilizados, e segmentos não ligados formando laços capazes de estabelecer entrelaçamentos com a matriz. Um modelo morfológico para explicar o reforço produzido pela imobilização química de cadeias de polímero epoxidado à superfície da sílica é apresentado na *Figura 82*, sendo análogo ao proposto por Litvinov²⁵¹ para explicar o reforço do EPDM por negro-de-fumo. Os seguintes tipos de junções de rede estariam presentes nestes vulcanizados: ligações químicas entre o polímero epoxidado e a sílica (A), reticulações químicas entre revestimento e matriz, e entrelaçamentos entre o revestimento e a matriz (B).

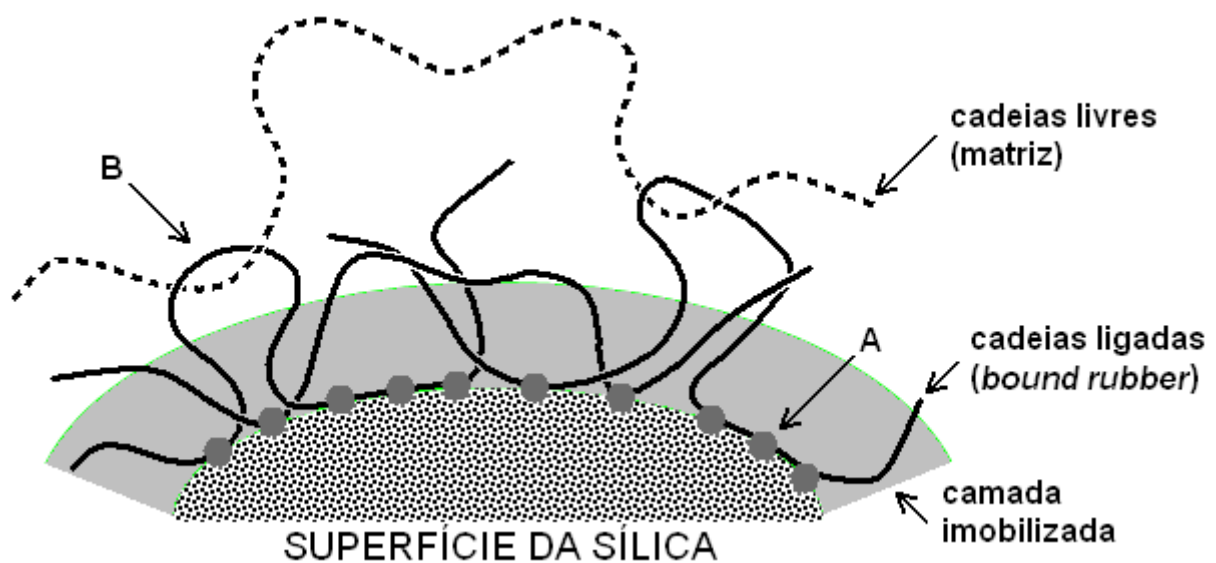


Figura 82: Modelo morfológico para explicar o reforço produzido pela imobilização química de cadeias de polímero epoxidado à superfície da sílica.

O modelo proposto seria assim capaz de explicar o aumento no reforço com o grau de epoxidação, uma vez que o aumento no número de unidades epoxidadas por cadeia também pode resultar em um aumento no número de laços e na diminuição nas suas alturas, aumentando a probabilidade de entrelaçamentos com as cadeias da matriz e/ou reduzindo sua mobilidade (os entrelaçamentos ficariam mais próximos da superfície da carga).

Com relação aos compostos carregados com sílica superficialmente modificada com EpPBL, os gráficos (a) e (b) da *Figura 83* mostram um forte aumento de $M100$ e $M300$ com o aumento da massa molar do polímero. Como consequência, porém, são observadas também reduções no alongamento e tensão de ruptura. O índice de reforço também aumenta com o aumento na massa molar do EpPBL, porém a uma taxa inferior à verificada em relação ao grau de epoxidação de EpPBLH (*Figura 84*).

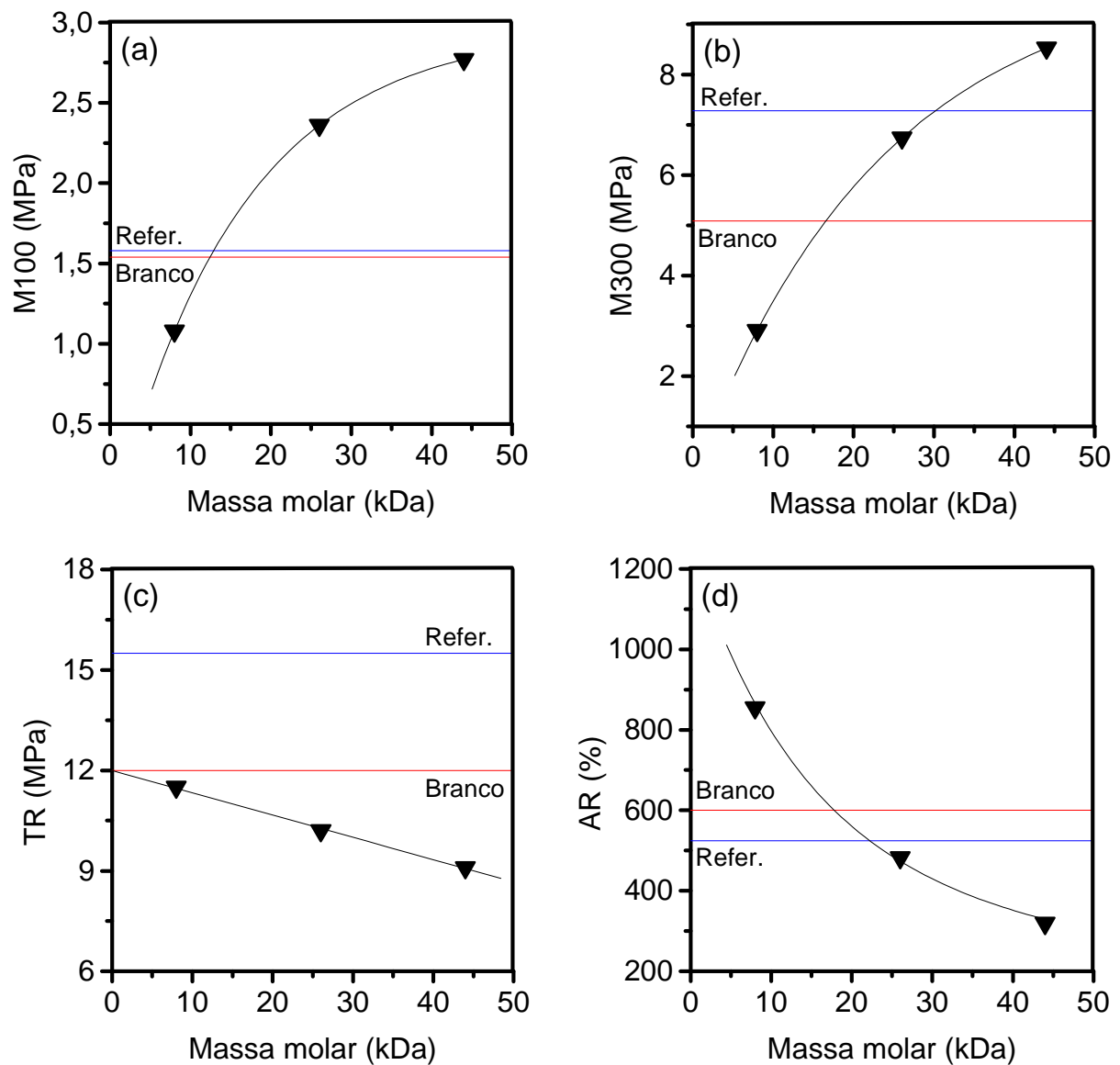


Figura 83: Propriedades tensão-deformação em função da massa molar do EpPBL.

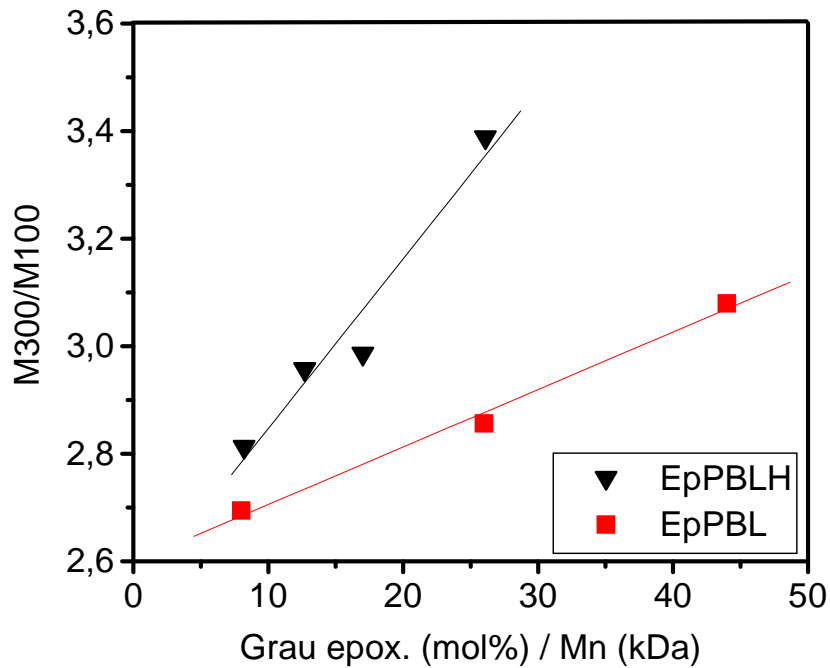


Figura 84: Índice de reforço ($M300/M100$) em função do grau de epoxidação do EpPBLH e da massa molar do EpPBL utilizados como agentes de modificação superficial da sílica.

Como já fora mencionado, quando não há uma boa interação polímero-carga o processo de floculação pode levar à oclusão de borracha nos aglomerados formados, resultando em aumento no volume efetivo da carga e, conseqüentemente, no $M100$, pois sob tal deformação essas associações não são completamente quebradas.¹¹³ Porém, o efeito Payne dos compostos não vulcanizados contendo sílica tratada com EB2607 e EB4409 foram muito inferiores ao do composto sem agente de modificação superficial (branco), e no entanto os valores de $M100$ foram de 60 a 75% superiores. Além disso, a 300% de alongamento o efeito da associação interagregados deveria desaparecer, sobressaindo-se agora o papel da interação polímero-carga no reforço.¹¹³ Sendo também elevados os valores obtidos de $M300$ para os compostos contendo EB2607 e EB4409, conclui-se que o aumento na interação polímero-carga deve ter sido a causa principal do aumento no módulo.

Quando o aumento em $M100$ e $M300$ é resultado do incremento na densidade de reticulação da matriz, é natural que haja também uma redução no alongamento de ruptura e, acima de um dado valor de DLC , também na tensão de ruptura (*Figura 8*). Porém, quando o aumento do módulo é conseqüência do reforço por cargas particuladas (efeito hidrodinâmico), paradoxalmente há um simultâneo aumento do alongamento.⁹² Tendo sido observado que o aumento na massa molar do polímero líquido provocou o aumento do módulo e as

diminuições simultâneas de carga e alongamento de ruptura, pode-se imaginar que, durante a preparação da sílica modificada superficialmente, algumas cadeias longas o suficiente possam ter se ligado quimicamente à superfície de mais de um agregado, constituindo o que Medalia e Kraus⁹² descreveram como uma rede de “retículos multifuncionais gigantes”. Estas fortes interligações ajudariam a manter reduzidas as distâncias interagregados, explicando também o maior efeito Payne observado para essas amostras em comparação com os compostos contendo polímeros de baixa massa molar altamente epoxidados, para os quais se esperaria maior interação carga-carga devido à maior polaridade do revestimento.

5.9 RESISTÊNCIA À ABRASÃO

Conforme foi demonstrado por Nordsiek,⁵³ a resistência à abrasão aumenta aproximadamente linearmente com a diminuição na T_g . Além disso, também são bem conhecidos os efeitos da qualidade da dispersão⁹² e grau de reforço⁶⁷ sobre esta propriedade. No presente estudo, a abrasão DIN dos compostos vulcanizados foi avaliada segundo procedimento descrito na norma ISO 4649, sendo os resultados apresentados na *Figura 85*.

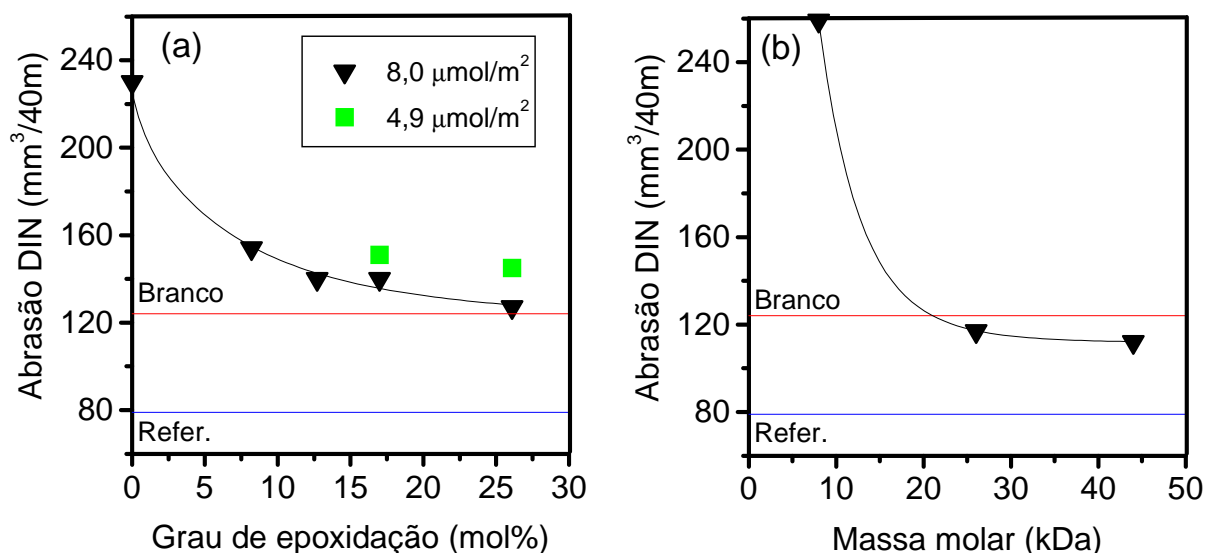


Figura 85: Abrasão DIN para os compostos vulcanizados em função do grau de epoxidação do EpPBLH e massa molar do EpPBL.

Conforme pode ser observado no gráfico (a) da *Figura 85*, a resistência à abrasão dos compostos contendo EpPBLH aumenta com o grau de epoxidação. Devido à progressiva perda de mobilidade segmental do polímero ligado à superfície da sílica, poder-se-ia esperar um aumento na T_g com o grau de epoxidação, e portanto uma diminuição na resistência à abrasão. No entanto, na seção **5.10.3** será mostrado que as T_g 's dos compostos contendo EH0508, EH0513 e EH0517 foram idênticas, com máximo de $\tan\delta$ aparecendo a -34°C , enquanto que a T_g do composto com EH0526 foi ainda 4°C mais baixa. Por outro lado, se observa que a diminuição na abrasão é coerente com o aumento no índice de reforço.

Com relação aos compostos contendo sílica modificada superficialmente com $4,9 \cdot 10^{-6}$ mol/m² de grupos epóxido, os mais elevados resultados de abrasão em relação aos compostos contendo sílica mais altamente modificada podem ter sido resultado da menor qualidade de dispersão, como será mostrado posteriormente nos resultados de efeito Payne dos vulcanizados.

O aumento da massa molar do polímero resultou em uma redução mais acentuada da abrasão, conforme se observa no gráfico (b) da *Figura 85*. Também neste caso não se observam alterações importantes nas T_g 's dos compostos que justifiquem este comportamento. A qualidade da dispersão, estimada a partir dos resultados de efeito Payne dos vulcanizados, igualmente não justifica a tendência apresentada. Logo, a grande elevação no módulo, resultante do aumento na massa molar do polímero epoxidado, parece ter sido o fator determinante na redução da abrasão.

A exemplo do que fora observado nas propriedades de tensão-deformação, em que as características de reforço em geral foram consideravelmente superiores para o composto contendo sílica modificada com EH0508 em comparação com aquele contendo EB0808, a mesma tendência é observada com relação à resistência à abrasão. Comparando-se as T_g 's desses compostos (*Figura 89*), percebe-se que a deste último é 11°C mais baixa, provavelmente refletindo o efeito da microestrutura do polímero líquido no grau de imobilização do revestimento formado. Raciocinando em termos do modelo apresentado na *Figura 82*, se os dois compostos empregam idênticas quantidades de polímero líquido e, portanto, similares espessuras médias dos revestimentos, então a menor mobilidade molecular resultante do maior teor de unidades vinílicas e 1,4-trans no EH0508 poderia levar a uma maior dificuldade para desfazer os entrelaçamentos entre o revestimento e a matriz, aumentando o reforço mecânico.

5.10 PROPRIEDADES DINÂMICAS

As propriedades dinâmicas dos compostos vulcanizados foram avaliadas através de experimentos de varredura de temperatura e varredura de deformação, de acordo com procedimento descrito no ítem 4.11.

5.10.1 Experimentos de Varredura de Deformação (RPA)

A reaglomeração das partículas de carga a elevadas temperaturas (durante a vulcanização) tem importante influência nas propriedades dinâmicas do vulcanizado, pois a rede de carga formada resulta em propriedades reológicas não lineares (efeito Payne) e, consequentemente, em mais elevada dissipação energética sob condições de serviço dinâmicas.^{102,104}

Os resultados da avaliação do efeito Payne para as amostras vulcanizadas são apresentados nas figuras 86 e 87. Dado que previamente ao experimento as amostras foram submetidas a uma temperatura muito mais elevada (170°C) do que estiveram sujeitas no experimento no estado cru (item 5.5.1), poderiam ser esperadas divergências quanto às tendências observadas anteriormente, haja vista que a temperaturas mais elevadas a floculação é facilitada.²⁵²

Porém, a comparação dos gráficos das figuras 74 e 87 indica tendências similares, tanto em função do grau de epoxidação do EpPBLH quanto em função da massa molar do EpPBL. Isto confirma as hipóteses de que:

- (i) A aparente elevação do efeito Payne com o grau de epoxidação do EpPBLH seria resultado do aumento na polaridade do revestimento formado em torno dos agregados, e/ou aumento da espessura da *rubber shell*;
- (ii) A menor mobilidade das cadeias de mais alta massa molar do EpPBL possam ter dificultado a intrusão destas nos poros, afetando a qualidade do revestimento formado e portanto o adequado isolamento dos agregados;
- (ii) As fortes interligações entre os agregados, formadas por cadeias compartilhadas, ajudariam a manter reduzidas as distâncias interagregados, levando ao aumento no efeito Payne.

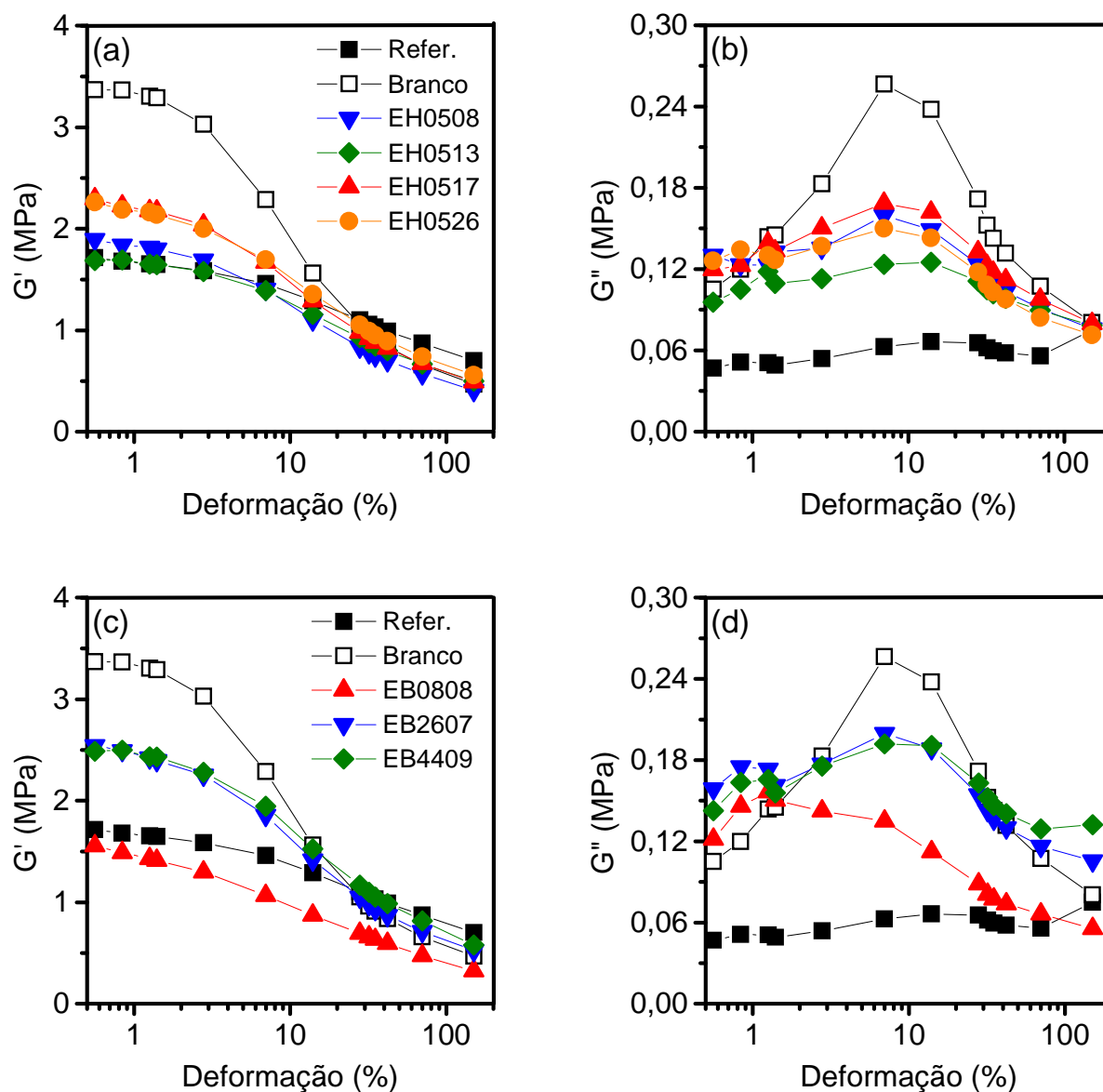


Figura 86: Dependência dos módulos de cisalhamento elástico (G') e viscoso (G'') no percentual de deformação dinâmica a 100°C e 0,100 Hz para os compostos vulcanizados de referência, branco e contendo sílica tratada com EpPBLH (a, b) e EpPBL (c, d).

Com relação ao emprego de EH0517 e EH0526 a baixos teores, $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$, uma grande elevação em $\Delta G'$ foi observada para os vulcanizados em relação aos compostos crus. Isso é um indicativo de que o revestimento dos agregados tenha sido deficiente, permanecendo a superfície exposta em alguma extensão. Porém, a grafitação parcial da superfície pode ter reduzido o potencial de agregação e a mobilidade dos agregados, levando a um baixo efeito Payne a cru. Assim, fornecendo energia suficiente (na vulcanização), a floculação pôde ocorrer de forma apreciável, aumentando consideravelmente o efeito Payne observado.

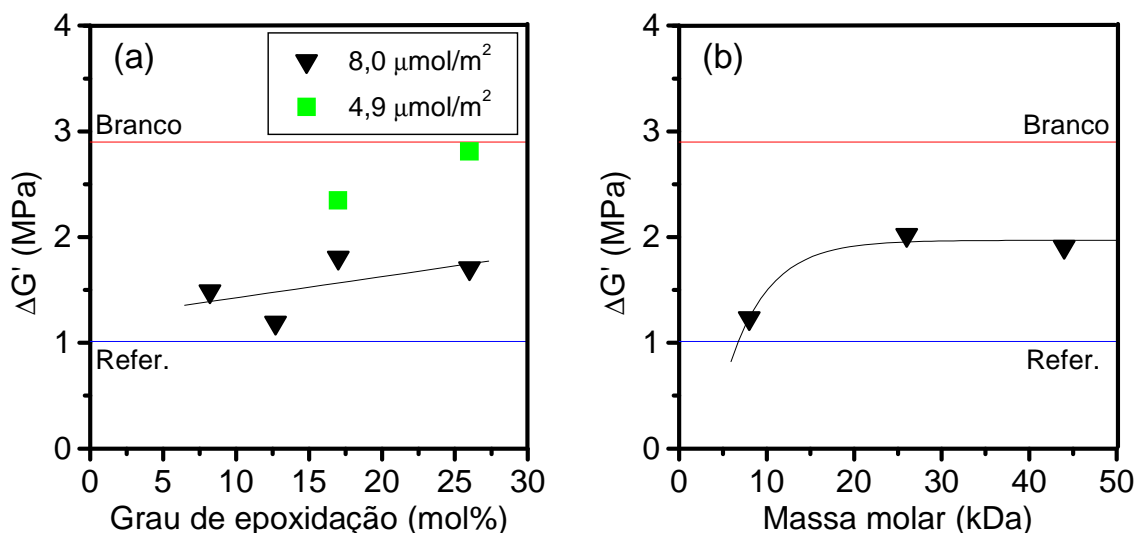


Figura 87: Diferença entre os módulos de armazenamento a 0,56% e 150% de deformação ($\Delta G'$) em função do grau de epoxidação do EpPBLH (a) e da massa molar do EpPBL (b) utilizados como agentes de modificação superficial da sílica.

5.10.2 Experimentos de Varredura de Deformação (Eplexor)

Também foram realizados experimentos de varredura de deformação de 0,05 a 5%, em modo elongacional, à frequência de 10 Hz e deformação estática de 15%. Na *Figura 88* são apresentados os resultados destes ensaios, a 23 e 70°C. De um modo geral, os comportamentos a baixa temperatura dos compostos contendo EpPBLH e EpPBL são, em tese, superiores ao do composto de referência, uma vez que apresentaram histerese superior na faixa de 0 a 30°C e por consequência deveriam proporcionar melhor aderência da banda de rodagem à pista molhada.^{24,53} Os mais elevados E' apresentados pelos compostos contendo EpPBLH e EpPBL também são indicativos de melhor comportamento em manobras de emergência, uma vez que bandas de rodagem mais rígidas tendem a melhorar a rigidez lateral de esterço, C_α .⁵² Por outro lado, os resultados de $\tan \delta$ a 70°C, os quais se correlacionam mais estreitamente com a resistência ao rolamento oferecida pela banda de rodagem, foram superiores ao do composto de referência, devendo-se esperar um comportamento inferior com relação à geração de calor e consumo de combustível. Esta elevada histerese em relação ao composto silanizado pode ser decorrente de uma combinação de fatores: (i) o maior efeito Payne, discutido anteriormente, (ii) a dissipação energética associada à camada de polímero imobilizado na superfície da sílica, e (iii) as perdas energéticas associadas aos finais de cadeia dos oligômeros

ligados à sílica. A diminuição na quantidade de plastificante (a SSBR é estendida em 37,5 phr de óleo TDAE) poderia compensar em grande extensão estes efeitos. É preciso salientar, no entanto, que valores de $\tan\delta$ a 70°C da ordem de 0,12 (como aqueles apresentados pelos compostos contendo sílica tratada com EpPBLH contendo teores de epóxido acima de 12 mol%) são aceitáveis, pois normalmente um certo grau de flutuação da carga é desejável para a elevação da rigidez dinâmica do composto da banda de rodagem, e assim melhorar as características de *hard handling*. Além disso, poder-se-ia esperar que compostos carregados com negro-de-fumo, em teores similares, apresentassem valores de $\tan\delta$ a 70°C superiores.

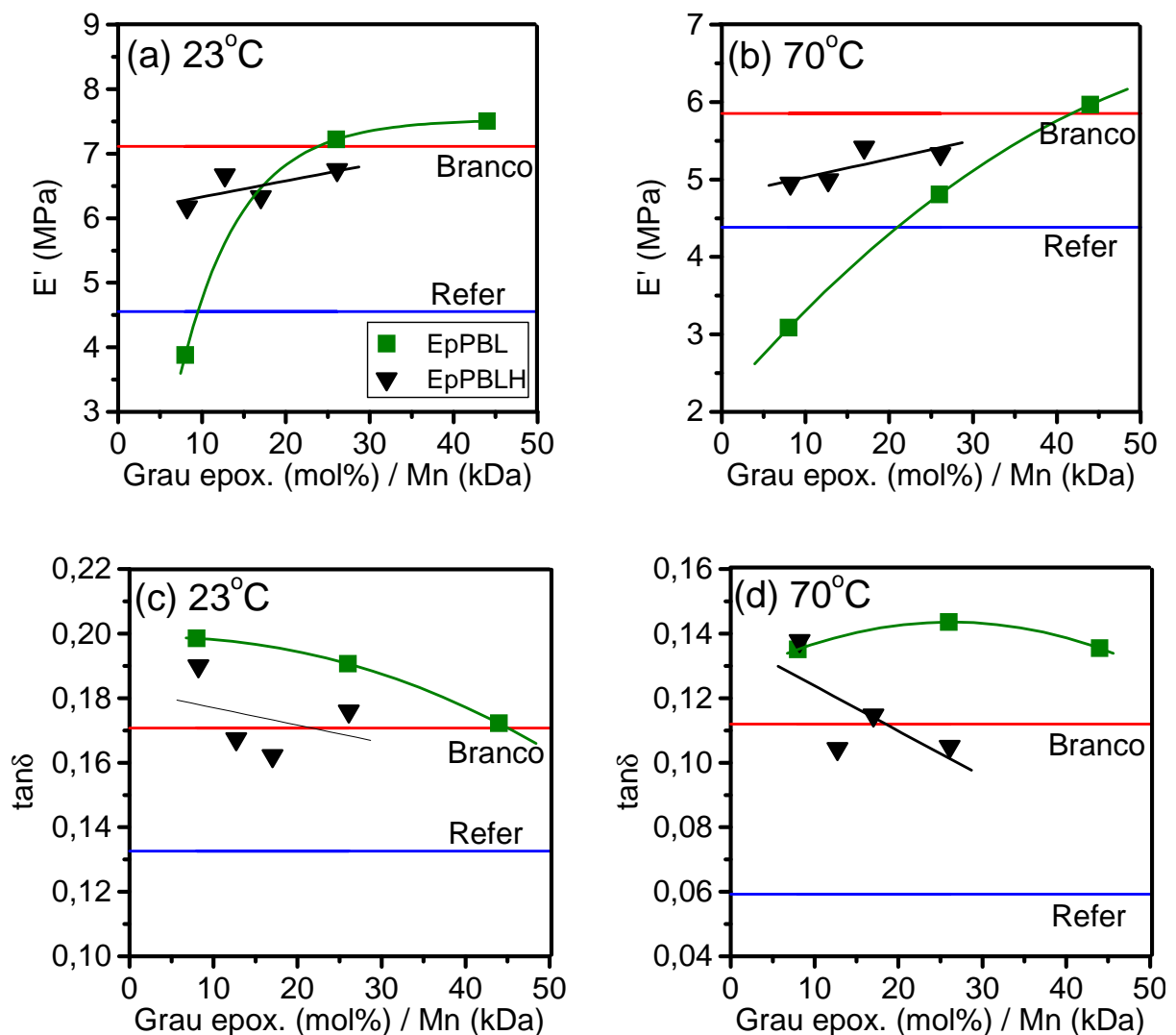


Figura 88: Dependência do módulo elástico elongacional (E') e $\tan\delta$ no grau de epoxidação do EpPBLH e massa molar do EpPBL, para os compostos contendo sílica modificada superficialmente com estes agentes. Experimentos realizados sob deformação dinâmica de $15 \pm 5\%$, 10 Hz, a 23°C (a, c) e 70°C (b, d).

5.10.3 Experimentos de Varredura de Temperatura

Na *Figura 89* são apresentados os resultados dos ensaios dinâmicos de varredura de temperatura a baixa deformação ($\pm 0,1\%$) para as séries de compostos contendo sílica modificada superficialmente com EpPBLH e EpPBL.

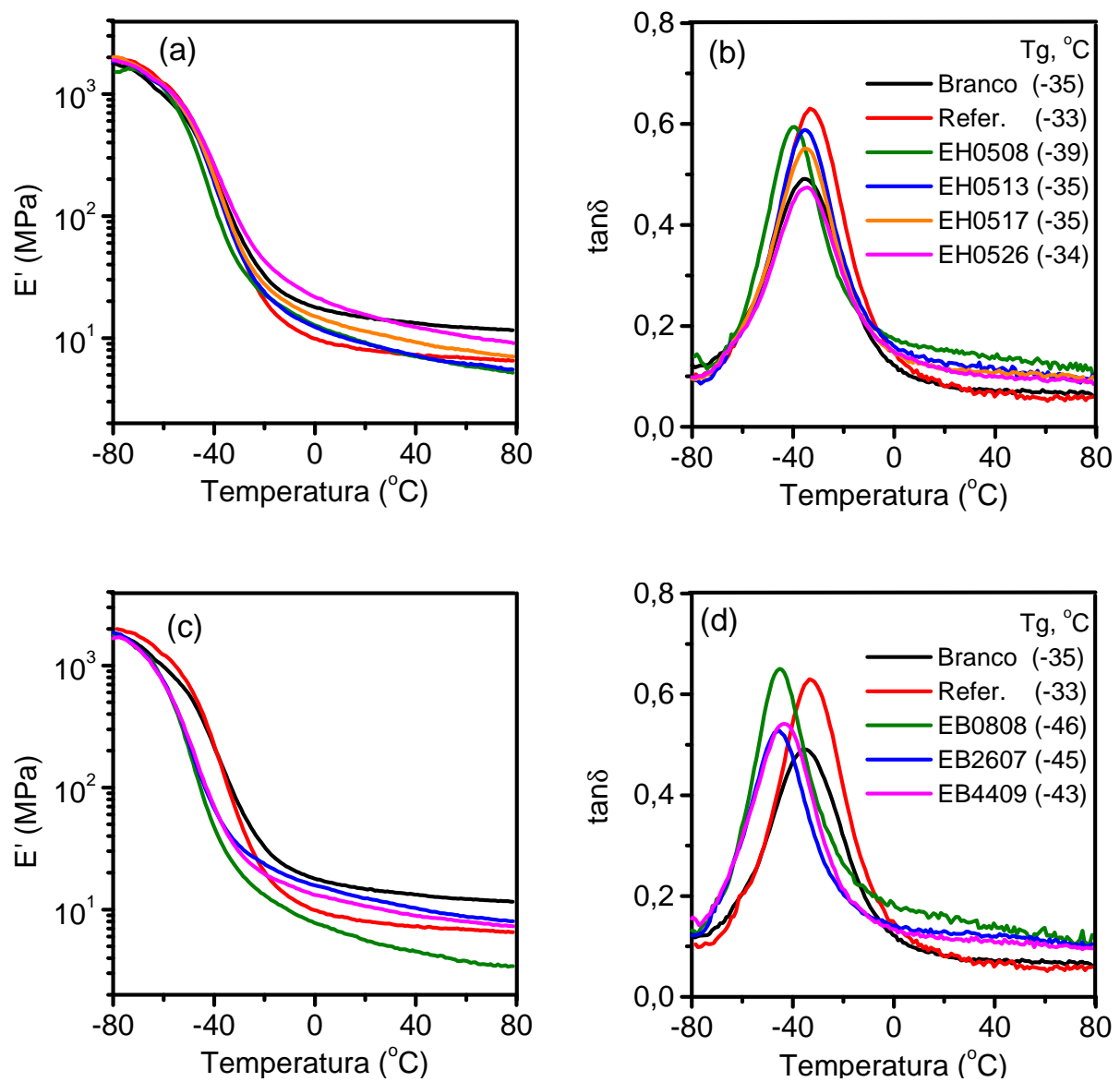


Figura 89: Dependência do módulo elástico elongacional (E') e $\tan\delta$ na temperatura para os compostos contendo sílica modificada superficialmente com EpPBLH (a e b) e EpPBL (c e d), sob deformação dinâmica de $\pm 0,1\%$ a 1,0 Hz.

Para as amostras contendo sílica modificada com EpPBLH, observa-se que E' no platô elástico aumenta com o aumento no grau de epoxidação do polímero, enquanto que o máximo de $\tan\delta$ diminui. Por outro lado, o módulo de armazenamento é mais elevado e o máximo de $\tan\delta$ mais baixo para os compostos carregados com sílica grafitizada com EpPBL de maior massa molar (EB2607 e EB4409). A redução em $\tan\delta$ e aumento de E' são indicativos de incremento no volume efetivo de carga, devido ao maior grau de imobilização do polímero.²⁴ Na região do platô elástico, também é maior a dependência de E' e $\tan\delta$ na temperatura em comparação com os compostos branco e de referência.

Para auxiliar na interpretação desses resultados, recorreu-se ao modelo das junções (*hinge-model*):^{106,253} Devido à reduzida mobilidade das cadeias poliméricas localizadas próximas à superfície da carga, forma-se uma camada de polímero *quasi*-vítreo. Quando os agregados percolarem para formar uma rede de carga, as interfaces entre esses agregados (junções) consistirão de uma camada polimérica de ainda mais baixa mobilidade, cuja dependência na temperatura correlaciona-se com as de E' e E'' . Os módulos dinâmicos seguem uma dependência do tipo Arrhenius na temperatura.

A partir dos experimentos de varredura de temperatura a baixa deformação, foram construídos os gráficos dos logaritmos dos módulos de armazenamento e perda em função do inverso da temperatura, os quais são apresentados nas figuras 90 e 91.

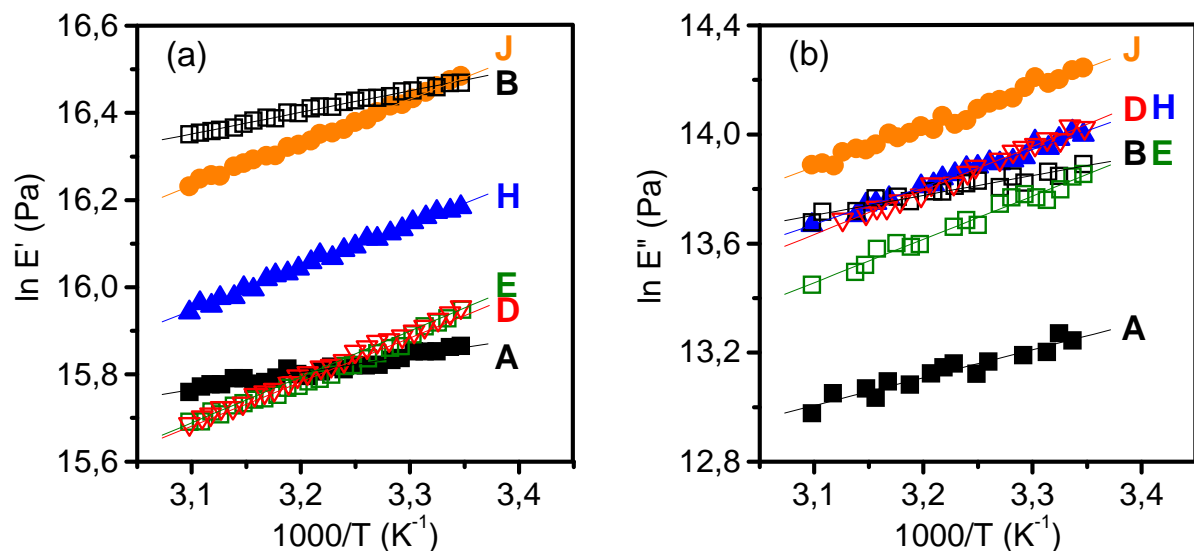


Figura 90: Gráficos do $\ln E'$ (a) e $\ln E''$ (b) em função do inverso da temperatura para os compostos vulcanizados de referência (A), branco (B), e contendo sílica tratada com EH0508 (D), EH0513 (E), EH0517 (H) e EH0526 (J).

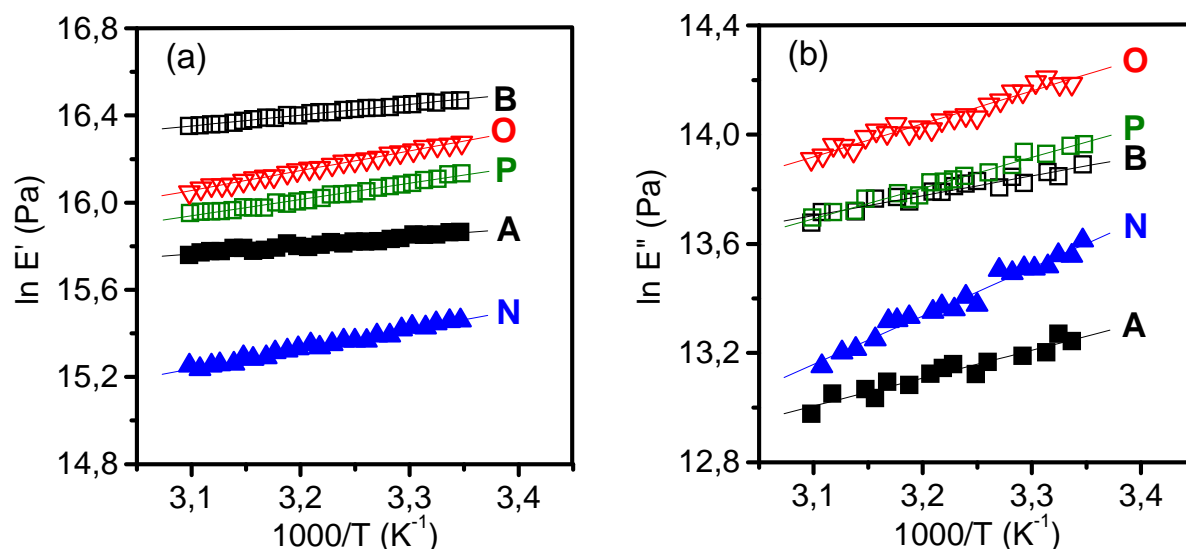


Figura 91: Gráficos do $\ln E'$ (a) e $\ln E''$ (b) em função do inverso da temperatura para os compostos vulcanizados de referência (A), branco (B), e contendo sílica tratada com EB0808 (N), EB2607 (O) e EB4409 (P).

As energias de ativação (E_a) das camadas de polímero imobilizado nesses compostos foram então calculadas a partir das declividades das curvas obtidas no intervalo de temperatura de 25 a 50°C, sendo os resultados apresentados na *Tabela 18*. As energias de ativação encontradas para os diferentes compostos são da ordem de 10 kJ/mol, compreendidas no intervalo das interações físicas de van der Waals e consistentes com os valores apresentados na literatura.^{106,253,254} Também fica evidenciado que para todos os compostos a energia de ativação calculada para E' é menor do que para E'' : Enquanto a energia de ativação associada ao módulo elástico está relacionada a um comportamento do tipo Arrhenius da constante de força das interações carga-carga no estado virgem, a energia de ativação de E'' corresponde à constante de força das ligações em um estado danificado, resultante da quebra e restauração das ligações durante as deformações cíclicas.^{253,254}

Observa-se também que todos os compostos contendo sílicas modificadas superficialmente com polímeros epoxidados apresentaram valores de energias de ativação superiores aos dos composto contendo sílica não tratada e de referência, o que reflete a melhor adesão interfacial desse sistema, resultante da maior interação polímero-carga.²⁵⁵ No caso do composto de referência, a forte interação polímero-carga é obtida através de um organossilano bifuncional, o que significa que o acoplamento sílica-matriz é constituído de “pontos de contato” simples, correspondendo à localização espacial das pontes de silano.²⁵⁴ Ao contrário, no caso da sílica modificada com polímeros epoxidados uma grande quantidade de cadeias poliméricas está

envolvida no processo de ligação com a carga, tendo como consequência a mais alta energia requerida para ativar termicamente a camada de polímero imobilizado. Isto explicaria também o fato dos compostos silanizados apresentarem módulos dinâmicos muito mais baixos.

A energia de ativação dos módulos parece não depender do grau de modificação do EpPBLH, sendo mantida constante a disponibilidade de grupos epóxido por unidade de superfície da sílica. O aumento no grau de imobilização das cadeias pode então estar sendo compensado pela diminuição na espessura do revestimento, na medida em que o teor de polímero epoxidado é feito diminuir simultaneamente ao aumento no grau de modificação.

O comportamento apresentado pela série contendo sílica modificada com EpPBL indica uma provável redução na interação polímero-carga com o aumento na massa molar do polímero, haja vista a diminuição nas energias de ativação, mais evidente para o E'' . As diferenças entre os valores de E_a encontrados para as amostras modificadas com EH0508 e EB0808 indicam que a microestrutura do polímero de revestimento também pode influenciar a energia requerida para ativar termicamente a camada de polímero imobilizado.

Tabela 18: Valores de energia de ativação, E_a , obtidos a partir dos experimentos de varredura de temperatura sob deformação dinâmica de $\pm 0,1\%$ a 1,0 Hz.

		Ea (kJ/mol)	
		E'	E''
Refer.	(A)	3,2	8,5
Branco	(B)	4,1	6,0
EH0508	(D)	8,4	13,4
EH0513	(E)	8,8	13,2
EH0517	(H)	8,1	11,3
EH0526	(J)	8,2	12,1
EB0808	(N)	7,5	14,7
EB2607	(O)	7,5	10,0
EB4409	(P)	6,2	9,3

5.11 COMPOSTOS HÍBRIDOS

A seguir são apresentados os resultados dos compostos chamados “híbridos”, os quais utilizam, em variadas proporções, sílica silanizada e grafitizada com EpPBLH. É importante salientar que tais compostos foram preparados pela mistura de “masters”, nos quais a sílica foi previamente silanizada ou grafitizada com EpPBLH.

Como se pode observar nas figuras 92 a 94, muitas das propriedades avaliadas apresentaram comportamento sinérgico para uma ou ambas as séries, e para nenhuma delas a tendência observada se aproximou de um comportamento aditivo (sobre a linha tracejada).

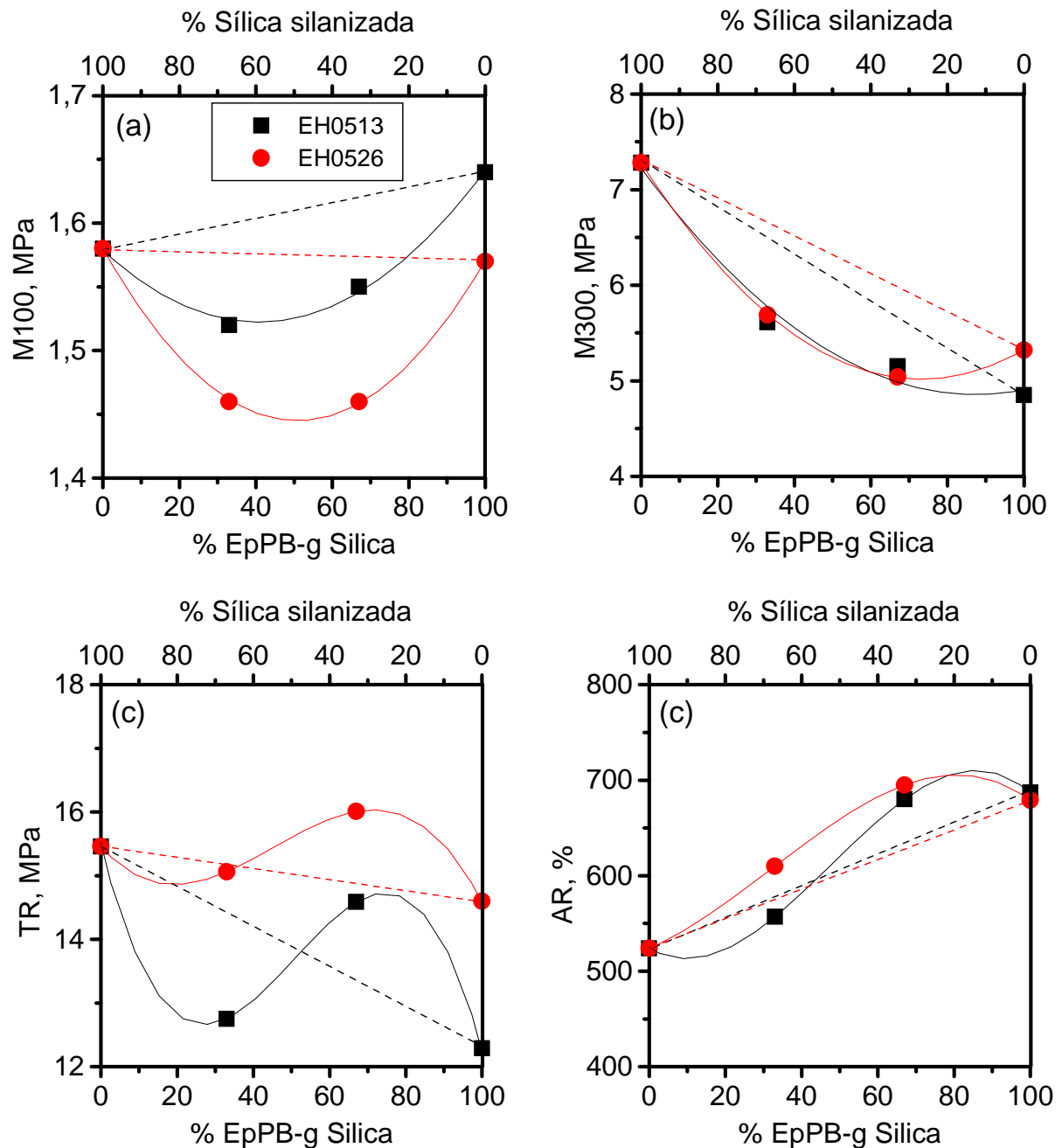


Figura 92: Propriedades mecânicas dos compostos híbridos, contendo sílicas silanizada e grafitizadas com EH0513 e EH0526 em variadas proporções.

Com relação às propriedades mecânicas (*Figura 92*), nota-se que os módulos a 100% de alongamento (*M100*) dos compostos híbridos em qualquer composição foram inferiores

aos dos puros, enquanto que os módulos a 300% de alongamento (M_{300}) aumentaram na medida em que a proporção de sílica silanizada foi aumentada. Por outro lado, foi observado um grande aumento na tensão de ruptura dos compostos contendo 67% de sílica modificada com EpPBLH, o que pode ter sido consequência dos baixos módulos (e altos alongamentos) apresentados pelos compostos com esta composição.

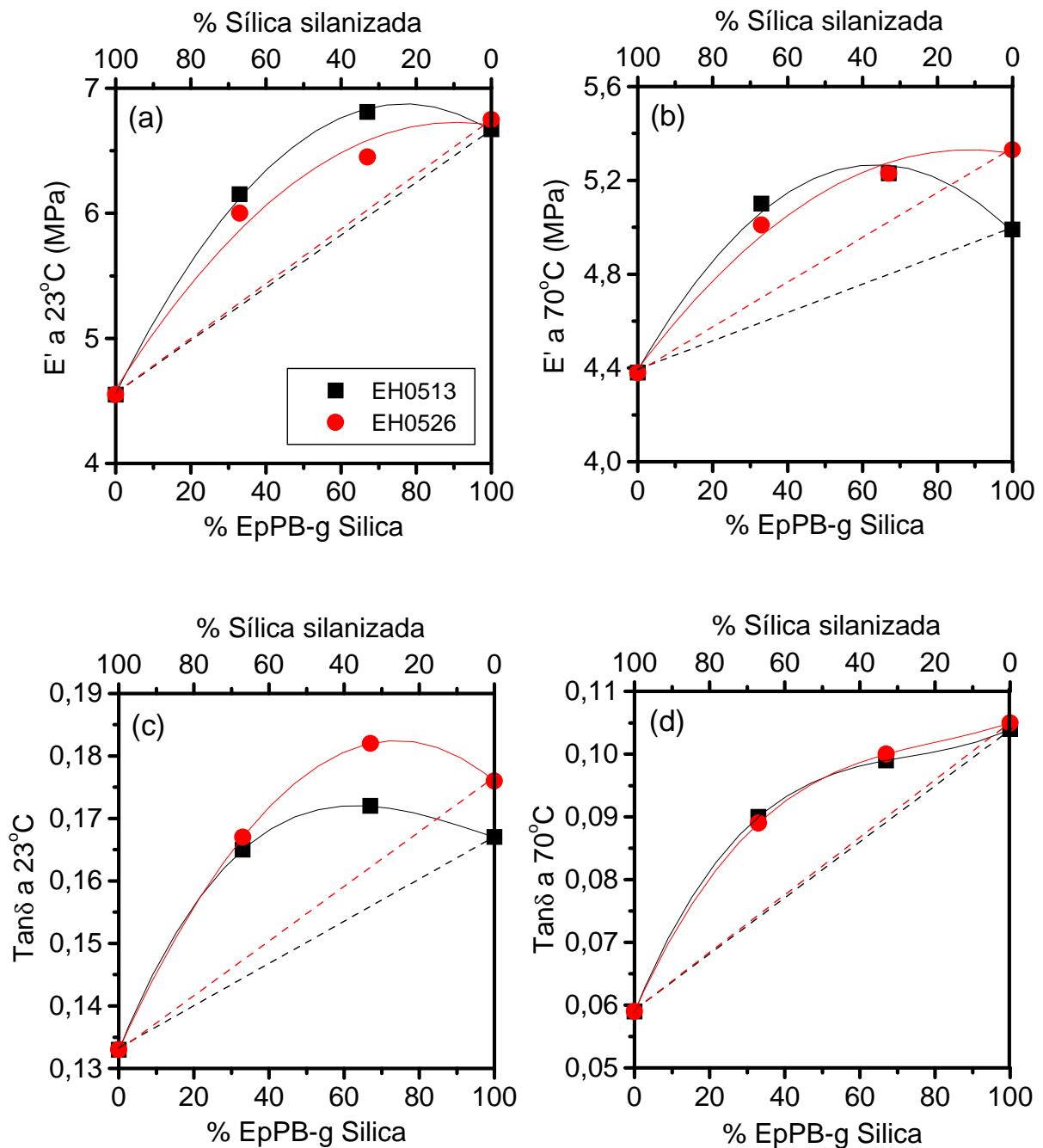


Figura 93: Propriedades dinâmicas dos compostos híbridos, contendo sílicas silanizada e grafitizadas com EH0513 e EH0526 em variadas proporções.

Algumas propriedades dinâmicas desses compostos são mostradas nos gráficos da *Figura 93*. Os resultados foram obtidos através de experimentos de varredura de deformação, conforme metodologia descrita no item 4.11.3. Pode ser observado que o vulcanizado contendo 67% de sílica modificada superficialmente com EH0513 apresentou módulos de armazenamento (a 23 e 70 °C) e $\tan \delta$ a 23°C mais elevados que os compostos puros, enquanto a $\tan \delta$ a 70°C teve valor intermediário. Similar comportamento foi encontrado para a série contendo polímero mais altamente epoxidado (EH0526), com a diferença que os módulos a 23 e 70°C foram intermediários aos compostos puros.

Na *Figura 94a* fica evidenciado que o efeito Payne obtido para os híbridos contendo 33% de sílica grafitizada com EpPBLH foi inferior aos dos compostos ditos puros (100% de sílica silanizada ou grafitizada com polímeros epoxidados). Já os resultados de abrasão DIN (*Figura 94b*) melhoraram na medida em que a proporção de sílica silanizada foi aumentada.

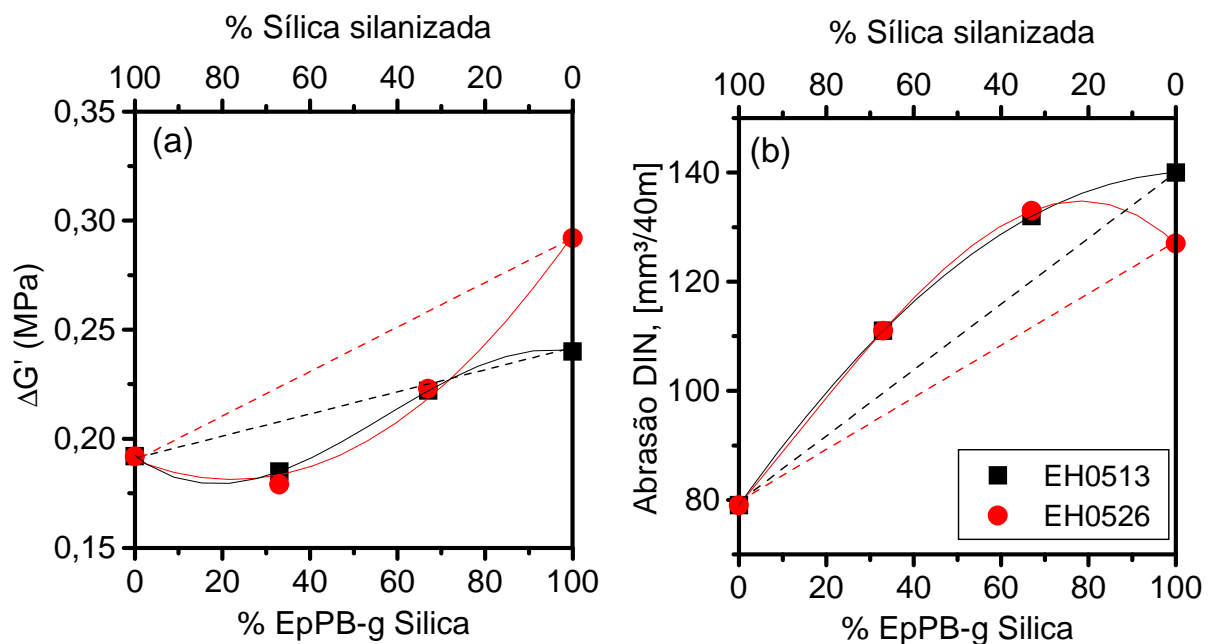


Figura 94: (a) Diferença entre os módulos de armazenamento a 1,4% e 1255,5% de deformação ($\Delta G'$) para os compostos crus e (b) abrasão DIN para os compostos vulcanizados híbridos, contendo sílicas silanizada e grafitizadas com EH0513 e EH0526 em variadas proporções.

O conjunto dos resultados revela, portanto, que a utilização simultânea de sílicas modificadas por polímeros epoxidados líquidos e silanos é viável e pode ser vantajosa na medida em que podem ser esperadas melhorias ainda maiores nos comportamentos dinâmicos

associados com as propriedades de tração e *hard handling*. Além disso, faz-se possível minimizar as perdas em reforço mecânico, resistência ao rolamento e abrasão em comparação com os compostos silanizados. A adequada interpretação desses resultados, entretanto, exige ensaios adicionais, pois as diferentes características das interfaces dos sistemas sílica/silano e sílica/polímero epoxidado podem levar a um complexo mecanismo de transferência de tensão entre matriz e carga.

6. CONCLUSÕES

Texto suprimido em respeito a segredo industrial

O ponto de saturação superficial da sílica com grupos epóxido, estimado por experimentos de calorimetria exploratória diferencial, concordou muito bem com os valores obtidos em trabalhos anteriores por experimentos mecânico-dinâmicos, tanto para a reação com polibutadieno epoxidado de alta massa molar quanto para a silanização com TESPT. O valor encontrado também foi próximo da constante físico-química de Zhuravlev.

A energia necessária para dispersar (1ª fase) a sílica modificada superficialmente com polibutadieno líquido epoxidado foi de 8 a 36% inferior à empregada para o composto silanizado, sendo dependente do grau de modificação, massa molar e microestrutura do polímero modificado utilizado. A energia de mistura total pode ser ainda reduzida através de otimizações das condições de mistura da segunda fase (aumentando a temperatura e velocidade dos rotores, por exemplo¹⁴⁹), do grau de saturação superficial e condições de pré-cura da mistura sílica/polímero epoxidado.

A processabilidade dos compostos carregados com sílica grafitizada, avaliada em termos da viscosidade Mooney dos compostos crus, não foi significativamente afetada pelo grau de modificação do polímero, mas mostrou-se sensível ao aumento da sua massa molar, ainda que tenha permanecido dentro de valores aceitáveis no intervalo avaliado. Com relação às características da cinética de cura em geral, observou-se uma melhora em relação à referência, em particular para os compostos contendo sílica revestida com polímeros mais altamente epoxidados ou de maior massa molar.

Foram observadas melhoras importantes no reforço mecânico e resistência à abrasão dos vulcanizados com o aumento no grau de modificação e massa molar do polímero do

revestimento. Além disso, há evidência de que a microestrutura do polímero também afete consideravelmente estas propriedades.

Fazendo referência ao emprego em pneumáticos, os resultados dinâmico-mecânicos apontam para comportamentos superiores ao do composto silanizado com relação às propriedades de tração em pista molhada e manobras de emergência (*hard handling*), apontando para o promissor emprego deste sistema de reforço em bandas de rodagem de pneus de automóveis de alto desempenho.

Acredita-se que a resistência à abrasão e o nível de histerese na faixa de temperatura relativa à resistência ao rolamento ainda possam ser bastante melhorados através de ajustes na formulação do composto, principalmente através da diminuição na quantidade de óleo plastificante empregado.

A produção de compostos empregando sistema de reforço híbrido sílica/silano + sílica/polímero epoxidado também é viável, e constitui-se em alternativa para a otimização dos comportamentos mecânico e dinâmico dos vulcanizados.

7. TRABALHOS FUTUROS

Entendendo que existam ainda investigações a serem feitas com o intuito de obter maior entendimento sobre os fenômenos observados, sugere-se como trabalhos futuros:

- Estudo da morfologia dos vulcanizados através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA);
- Determinação da espessura da camada interfacial na superfície da sílica (*bound rubber*), a partir do método de Pliskin-Tokita;
- Avaliação da cinética da floculação da sílica revestida;
- Caracterização dos compostos quanto aos níveis de mobilidade das cadeias através de investigações por RMN-¹H de baixo campo no estado sólido;
- Avaliação da estabilidade da ligação sílica-borracha epoxidada frente a ensaios de envelhecimento;
- Estudo do comportamento dos vulcanizados quanto à propagação de trincas e resistência à fadiga;
- Avaliação da resistência a derrapagens dos vulcanizados em Pêndulo Britânico (*British Portable Skid Tester, BPST*), bem como testes com pneus;
- Avaliação do efeito do *blending* de sílicas revestidas com polímeros de diferentes micro e macroestruturas sobre as propriedades dos compostos;
- Utilização da sílica revestida em compostos com borrachas não estendidas em óleo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Meng-Jiao, W.; Kutsovsky, Y.; Zhang, P.; Mehos, G.; Murphy, L.; Mahmud, K.; *Apresentado no Functional Tire Fillers 2001*, Fort Lauderdale, Florida, **2001**.
- 2 Cook, S.; Low Rolling Resistance and Good Wet Grip with Silica, *Tire Technology International*. **2004**, Annual Review, 16.
- 3 Rocha, T.; Jacobi, M.; Samios, D.; Meier, J.; Schuster, R.; Study of the Epoxidation of Polydiene Rubbers Part III, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **2004**, 57, 377.
- 4 Jacobi, M.; Braum, M.; Rocha, T.; Schuster, R.; Lightly Epoxidized Polybutadiene with Efficient Interaction to Precipitated Silica, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **2007**, 60, 460.
- 5 Nor, H.; Ebdon, J.; Telechelic, Liquid Natural Rubber: A Review, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 143.
- 6 Adhikari, B.; De, D.; Maiti, S.; Reclamation and Recycling of Waste Rubber, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 909.
- 7 Long, J. C.; The History of Rubber - A Survey of Sources About the History of Rubber, *Rubber Chem. Technol.* **2001**, 74, 493.
- 8 http://www.continentaltire.ca/www/tires_ca_en/themes/contiacademy/good_to_know/tire_history_en.html (acesso em 02/03/2013).
- 9 Thomson, R. W.; Carriage Wheel, *US Patent 5,104 (A)*, **1847**.
- 10 Epperson, B. D.; *Peddling Bicycles to America: The Rise of an Industry*; McFarland & Company, Inc.: Jefferson, North Carolina, **2010**, p.118.
- 11 Bijker, W. E.; *Of Bicycles, Bakelites, and Bulbs: Toward a Theory of Sociotechnical Change*; MIT Press: Cambridge, Massachusetts, **1997**, p.77.
- 12 <http://www.hankooktireusa.com/Tech/History.aspx?pageNum=2&subNum=4&ChildNum=1> (acesso em 03/03/2013).
- 13 French, M. J.; *The US Tire Industry*; Twayne Publishers: Boston, **1991**, p.8.
- 14 Burchardt, J.; *Apresentado no Sixth International Conference on the History of Transport, Traffic and Mobility (T2M)*, Ottawa, Canada, **2008**.
- 15 Klepper, S.; Kenneth L. S.; The Making of an Oligopoly: Firm Survival and Technological Change in the Evolution of the U.S. Tire Industry, *The Journal of Political Economy*. **2000**, 108(4), 728.
- 16 Blow, C. M.; Hepburn, C.; *Rubber Technology and Manufacture*; Elsevier Science & Technology Books: London, **1982**, p.12.

- 17 Wolff, S.; Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers, *Rubber Chem. Technol.* **1996**, 69, 325.
- 18 Carree, M. A.; Roy, Thurik, R. A.; The Life Cycle of the U.S. Tire Industry, *Southern Economic Journal.* **2000**, 67(2), 254.
- 19 Reynolds, L. G.; Competition in the Rubber-Tire Industry, *American Economic Review.* **1938**, 28, 459.
- 20 Rajan, R.; Volpin, P.; Zingales, L.; In *Mergers and Productivity*; Kaplan, S. N. (Edt.); University of Chicago Press: Chicago, **2000**, p.51.
- 21 Hewitt, N.; Ciullo, P.; *Compounding Precipitated Silica in Elastomers: Theory and Practice*; William Andrew Publishing: Norwich, NY, **2007**, p.9.
- 22 Rauline, R.; Rubber Compound and Tires Based on such a Compound, *EP Patent 0 501 227 A1.* **1992**.
- 23 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, Netherlands, **2005**.
- 24 Wang, M-J.; Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.* **1998**, 71, 520.
- 25 Hiemenz, P. C.; *Polymer Chemistry: The Basic Concepts*; Marcel Dekker: New York, **1984**, p.133.
- 26 Ngai, K. L.; Plazek, D. J.; In *Science and Technology of Rubber*; Mark, J. E.; Erman, B.; Eirich, F. R. (Edts.); Academic Press: New York, **2005**, p.183.
- 27 Rahalkar, R. R.; Dependence of Wet Skid Resistance upon the Entanglement Density and Chain Mobility According to the Rouse Theory of Viscoelasticity, *Rubber Chem. Technol.* **1989**, 62, 246.
- 28 Heinrich, G.; Dumler, H. B.; Wet Skid Properties of Filled Rubbers and the Rubber-Glass Transition, *Rubber Chem. Technol.* **1998**, 71, 53.
- 29 Sperling, L. H.; *Introduction to Physical Polymer Science*; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, **2006**, p.218.
- 30 Ferry, J. D.; *Viscoelastic Properties of Polymers*; J. Wiley & Sons: New York, **1980**, p.183.
- 31 Rouse, P. E.; A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1272.
- 32 Bueche, F.; Influence of rate of shear on the apparent viscosity of A-Dilute polymer solutions, and B-Bulk polymers, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1570.

- 33 Zimm, B. H.; Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution: Viscoelasticity, Flow Birefringence and Dielectric Loss, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 269.
- 34 Ferry, J. D.; Landel, R. F.; Williams, M. L.; Extensions of the Rouse Theory of Viscoelastic Properties to Undiluted Linear Polymers, *J. Appl. Phys.* **1955**, 26, 359.
- 35 Lovell, S. E.; Ferry, J. D.; Influence of Molecular Weight Distribution on Viscoelastic Properties of Polymers as Expressed by the Rouse and Zimm Theories, *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 2274.
- 36 Barlow, A. J.; Harrison, G.; Lamb, J.; Viscoelastic Relaxation of Polydimethylsiloxane Liquids, *Proc. R. Soc. London, Ser.* **1964**, A 282, 228.
- 37 Kloczkowski, A.; Mark, J. E.; Frisch, H. L.; The Relaxation Spectrum for Gaussian Networks, *Macromolecules.* **1990**, 23, 3481.
- 38 Roland, C. M.; Relaxation Phenomena in Vitriifying Polymers and Molecular Liquids, *Macromolecules.* **2010**, 43, 7875.
- 39 Gurtovenko, A. A.; Blumen, A.; Generalized Gaussian Structures: Models for Polymer Systems with Complex Topologies, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 182, 171.
- 40 Ngai, K.; In *Physical Properties of Polymers*; Mark, J. E. (Edt.); Cambridge University Press: Cambridge, **2004**, p.101.
- 41 Baker, A.-M. M.; In *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*; Harper, C. A. (Edt.); McGraw-Hill: New York, **2002**, p.5.
- 42 Odian, G.; *Principles of Polymerization*; John Wiley & Sons: New York, **1991**, p.24.
- 43 Brown, M. E.; *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*; Chapman & Hall: New York, **1988**, p.43.
- 44 Ngai, K. L.; Plazek, D. J.; Identification of Different Modes of Molecular Motion in Polymers that Cause Thermorheological Complexity, *Rubber Chem. Technol.* **1995**, 68, 376.
- 45 Takino, H.; Nakayama, R.; Yamada, Y.; Kohjiya, S.; Matsuo, T.; Viscoelastic Properties of Elastomers and Tire Wet Skid Resistance, *Rubber Chem. Technol.* **1997**, 70, 584.
- 46 Gent, A. N.; In *The Pneumatic Tire*; Gent, A. N.; Walter, J. D. (Edt.); U.S. Department of Transportation, NHTSA: Washington, D. C., **2005**, p.42.
- 47 Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D.; The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3701.
- 48 Coran, A. Y.; In *Science and Technology of Rubber*; Mark, J. E.; Erman, B.; Eirich, F. R. (Edts.); Academic Press: New York, **2005**, p.321.

- 49 Coran, A. Y.; In *Science and Technology of Rubber*; Eirich, F. R. (Edt.) Academic Press: New York, **1978**, p.291.
- 50 Flory, P.; *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell Univ. Press: New York, **1953**, p.404.
- 51 Quirk, R.; Moctezuma, E.; Designer Elastomers for Tread Applications, *Tire Technology International*. **2003**, Annual Review, 20.
- 52 Rodgers, B.; Waddell, W.; In *Science and Technology of Rubber*; Mark, J. E.; Erman, B.; Eirich, F. R. (Edts.); Academic Press: New York, **2005**, p.401.
- 53 Nordsiek, K.; The Integral Rubber Concept – An Approach to an Ideal Tire Tread Rubber, *Kautsch. Gummi Kunst.* **1985**, 38, 178.
- 54 Hess, W.; Klamp, W.; The Effects of Carbon Black and Other Compounding Variables on Tire Rolling Resistance and Traction, *Rubber Chem. Technol.* **1986**, 56, 390.
- 55 Engehausen, R.; Rawlison, A.; Trimbach, J.; Tire Rubbers – Interesting New Developments, *Tire Technology International*. **2001**, Annual Review, 36.
- 56 Ulmer, J. D.; Hergenrother, W. L.; Lawson, D. F.; Hysteresis Contributions in Carbon Black-Filled Rubbers Containing Conventional and Tin End-Modified Polymers, *Rubber Chem. Technol.* **1998**, 71, 637.
- 57 Lindenmuth, B. E.; In *The Pneumatic Tire*; Gent, A. N.; Walter, J. D. (Edt.); U.S. Department of Transportation, NHTSA: Washington, D. C., **2005**, p.2.
- 58 Klüppel, M.; Heinrich, G.; Rubber Friction on Self-Affine Road Tracks, *Rubber Chem. Technol.* **2000**, 73, 578.
- 59 Persson, B. N. J.; Tartaglino, U.; Albohr, O.; Tosatti, E.; Rubber Friction on Wet and Dry Road Surfaces: The Sealing Effect, *Phys. Rev. B.* **2005**, 71, 035428.
- 60 Gargani, L.; De Ponti, P.; Bruzzone, M.; High Vinyl Polybutadiene Dynamic Properties, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1987**, 40, 935.
- 61 Serra, A.; Nanni, M.; Tire for a Vehicle Wheel Having an Antiabrasive Band, *US Patent 7,025,103*. **2006**.
- 62 Bizzi, S.; Fino, L.; Galimberti, M.; Giannini, L.; High-Performance Tyre for Vehicle Wheels, *US Patent 2007/0193669A1*. **2007**.
- 63 van Edik Thieme, H. C. A.; In *Mechanics of Pneumatic Tires*; Clark, S. K. (Edt.); U.S. Department of Transportation, NHTSA: Washington, D. C., **1981**, p.658.
- 64 Walter, J. D.; In *The Pneumatic Tire*; Gent, A. N.; Walter, J. D. (Edt.); U.S. Department of Transportation, NHTSA: Washington, D. C., **2005**, p.655.
- 65 Grosch, K. A.; In *The Pneumatic Tire*; Gent, A. N.; Walter, J. D. (Edt.); U.S. Department of Transportation, NHTSA: Washington, D. C., **2005**, p.533.

- 66 Rivlin, R. S.; Thomas, A. G.; Rupture of rubber. I. Characteristic Energy for Tearing, *J. Polym. Sci.* **1953**, 10, 291.
- 67 Veith, A. G.; Tire treadwear: The Joint Influence of Tg, Tread Composition and Environmental Factors. A Proposed ‘Two-Mechanism’ Theory of Treadwear, *Polymer Testing*. **1987**, 7, 177.
- 68 LaClair, T. J.; In *The Pneumatic Tire*; Gent, A. N.; Walter, J. D. (Edt.); U.S. Department of Transportation, NHTSA: Washington, D. C., **2005**, p.475.
- 69 Schuring, D. J.; *Apresentado no Tire Rolling Losses and Fuel Economy – an R&D Planning Workshop*, SAE Conf. Proc., Warrendale, Pennsylvania, **1977**.
- 70 Kern, W. J.; Futamura, S.; Effect of Tread Polymer Structure on Tyre Performance, *Polymer*. **1988**, 29, 1801.
- 71 Nagata, N.; Kobatake, T.; Watanabe, H.; Ueda, A.; Yoshioka, A.; Effect of Chemical Modification of Solution-Polymerized Rubber on Dynamic Mechanical Properties in Carbon-Black-Filled Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.* **1987**, 60, 837.
- 72 Wang, L.; Zhao, S.; Li, A.; Zhang, X.; Study on the Structure and Properties of SSBR with Large-Volume Functional Groups at the End of Chains, *Polymer*. **2010**, 51, 2084.
- 73 Medalia, A. I.; Effect of Carbon Black on Dynamic Properties of Rubber Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.* **1978**, 51, 437.
- 74 Saito, Y.; New Polymer Development for Low Rolling Resistance Tires, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1986**, 39, 30.
- 75 Bond, R.; Morton, G. F.; Krol, L. H.; A Tailor-Made Polymer for Tyre Applications, *Polymer*. **1984**, 25, 132.
- 76 Dannenberg, E.M.; The Effects of Surface Chemical Interactions on the Properties of Filler-Reinforced Rubbers, *Rubber Chem. Technol.* **1975**, 48, 410.
- 77 Vilgis, T.; Heinrich, G.; Klüppel, M.; *Reinforcement of Polymer Nano-Composites: Theory, Experiments and Applications*; Cambridge Univ. Press: New York, **2009**, p.1.
- 78 Edwards, S.; Vilgis, T.; The Tube Model Theory of Rubber Elasticity, *Rep. Prog. Phys.* **1988**, 51, 243.
- 79 Vilgis, T.A; Heinrich, G.; Crosslinked Polymer Blends: Theoretical Problems from Rubber Physics to Technology, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1995**, 48, 323.
- 80 Huber, G.; Vilgis, A.; Universal Properties of Filled Rubbers: Mechanisms for Reinforcement on Different Length Scales, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1999**, 52, 102.
- 81 Treloar, L. R. G.; The Elasticity and Related Properties of Rubber, *Rep. Prog. Phys.* **1973**, 36, 755.

- 82 Fröhlich, J.; Niedermeier, W.; Luginsland, H.-D.; The Effect of Filler–Filler and Filler–Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement, *Composites: Part A*. **2005**, 36, 449.
- 83 Einstein, A.; Eine Neue Bestimmung der Moleküldimensionen, *Ann. der Physik*. **1906**, 19, 289.
- 84 Einstein, A.; Berichtigung zu meiner Arbeit: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen, *Ann. der Physik*. **1911**, 34, 591.
- 85 Smallwood, H.M.; Limiting Law of the Reinforcement of Rubber, *J. Appl. Phys.* **1944**, 15, 758.
- 86 Guth, E.; Gold, O.; On the Hydrodynamical Theory of the Viscosity of Suspensions, *Phys. Rev.* **1938**, 53, 322.
- 87 Guth, E.; Theory of filler reinforcement, *J. Appl. Phys.* **1945**, 16, 20.
- 88 Donnet, J.B.; Black and White Fillers and Tire Compound, *Rubber Chem. Technol.* **1998**, 71, 323.
- 89 Felderhof, B. U.; Iske, P. L.; Mean-Field Approximation to the Effective Elastic Moduli of a Solid Suspension of Spheres, *Phys. Rev. A*. **1992**, 45, 611.
- 90 Huber, G.; Vilgis, T.; On the Mechanisms of Hydrodynamics Reinforcement in Elastic Composites, *Macromolecules*. **2002**, 35, 9204.
- 91 Klüppel, M.; Heinrich, G.; Fractal Structures in Carbon Black Reinforced Rubbers, *Rubber Chem. Technol.* **1995**, 68, 623.
- 92 Donnet, J.-B.; Custodero, E.; In *Science and Technology of Rubber*; Mark, J. E.; Erman, B.; Eirich, F. R. (Edts.); Academic Press: New York, **2005**, p.367.
- 93 Meissner, B.; Bound Rubber Theory and Experiment, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 50, 285.
- 94 Stickney, P. B.; Falb, R. D.; Carbon Black-Rubber Interactions and Bound Rubber, *Rubber Chem. Technol.* **1964**, 37, 1299.
- 95 Kraus, G.; Interactions of Elastomers and Reinforcing Fillers, *Rubber Chem. Technol.* **1965**, 38, 1070.
- 96 Sircar, A. K.; Voet, A.; Immobilization of Elastomers at the Carbon Black Particle Surface, *Rubber Chem. Technol.* **1970**, 43, 973.
- 97 Ban, L. L.; Hess, W. M.; Papazian, L.; New Studies of Carbon-Rubber Gel, *Rubber Chem. Technol.* **1974**, 47, 858.
- 98 Kraus, G.; Gruver, J. T.; Molecular Weight Effects in Adsorption of Rubbers on Carbon Black, *Rubber Chem. Technol.* **1968**, 41, 1256.

- 99 Medalia, A. I.; Morphology of Aggregates: VI. Effective Volume of Aggregates of Carbon Black from Electron Microscopy; Application to Vehicle Absorption and to Die Swell of Filled Rubber, *J. Colloid Interface. Sci.* **1970**, 32,115.
- 100 Kraus, G.; A Carbon Black Structure-Concentration Equivalence Principle. Application to Stress-Strain Relationships of Filled Rubbers, *Rubber Chem. Technol.* **1971**, 44, 199.
- 101 Wang, M-J.; Wolff, S.; Physical-Properties of Vulcanizates and Shift Factors, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1994**, 47, 17.
- 102 Payne, A.; Whittaker, R.; Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers, *Rubber Chem. Technol.* **1971**, 44, 440.
- 103 Guy, L.; Daudey, S.; Cochet, P.; Bomal, Y.; New Insights in the Dynamic Properties of Precipitated Silica Filled Rubber Using a New High Surface Silica, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **2009**, 62, 383.
- 104 Payne, A.R.; Dynamic Properties of Heat-Treated Butyl Vulcanizates, *J. Appl. Polym. Sci.* **1963**, 7, 873.
- 105 Kraus, G.; Mechanical Losses in Carbon Black Filled Rubbers, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **1984**, 39, 75.
- 106 Heinrich, G.; Klüppel, M.; The Role of Polymer-Filler-Interphase in Reinforcement of Elastomers, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **2004**, 57, 452.
- 107 Maier, P. G.; Göritz, D.; Molecular Interpretation of the Payne Effect, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1996**, 49, 18.
- 108 Funt, J. M.; Dynamic Testing and Reinforcement of Rubber, *Rubber Chem. Technol.* **1988**, 61, 842.
- 109 Montes, H.; Lequeux, F.; Berriot, J.; Influence of a Glass Transition Temperature Gradient on the Non Linear Viscoelastic Behavior in Reinforced Elastomers, *Macromolecules.* **2003**, 36, 8107.
- 110 Klüppel, M.; Struktur und Eigenschaften Fraktaler Füllstoffnetzwerke in Elastomeren, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1997**, 50, 282.
- 111 Klüppel, M.; Schuster, R. H.; Heinrich, G.; Structure and Properties of Reinforcing Fractal Filler Networks in Elastomers, *Rubber Chem. Technol.* **1997**, 70, 243.
- 112 Wolff, S.; Goerl, U.; Wang, M.-J.; Wolff, W.; *Eur. Rubber J.* **1994**, January, 16
- 113 Wolff, S.; Wang, M-J.; Filler-Elastomer Interactions. Part IV. The Effect of Surface Energies of Fillers on Elastomer Reinforcement, *Rubber Chem. Technol.* **1992**, 65, 329.

- 114 Ladouce, L.; Bomal, Y.; Flandin, L.; Labarre, D.; Dynamical Mechanical Properties of Precipitated Silica Filled Rubber: Influence of Morphology and Coupling Agent, *Rubber Chem. Technol.* **2003**, 76, 145.
- 115 Mihara, S.; Datta, R. N.; Noordermeer, J. W. M.; Flocculation in Silica Reinforced Rubber Compounds, *Rubber Chem. Technol.* **2009**, 82, 524.
- 116 Huber, G.; Vilgis, T. A.; Heinrich, G.; Universal Properties in the Dynamical Deformation of Filled Rubbers, *J. Phys.: Condens. Matter.* **1996**, 8, L409.
- 117 Coran, A.; Donnet, J.-B.; The Dispersion of Carbon Black in Rubber Part III. The Effect of Dispersion Quality on the Dynamic Mechanical Properties of Filled Natural Rubber, *Rubber Chem. Technol.* **1992**, 65, 1016.
- 118 Fowkes, F. M.; Determination of Interfacial Tensions, Contact Angles, and Dispersion Forces in Surfaces by Assuming Additivity of Intermolecular Interactions In Surfaces, *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 382.
- 119 Owens, D. L.; Wendt, R. C.; Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, 13, 1741.
- 120 Kaelble, D. H.; Uy, K. C.; Reinterpretation of Organic Liquid PTFE Surface Interactions, *J. Adhes.* **1970**, 2, 50.
- 121 Böhm, G. G. A.; Nguyen, M. N.; Flocculation of Carbon Black in Filled Rubber Compounds. I. Flocculation Occurring in Unvulcanized Compounds During Annealing at Elevated Temperatures, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 55, 1041.
- 122 Bulgin, D.; Electrically Conductive Rubber, *Trans. Inst. Rubber Ind.* **1945**, 21, 188.
- 123 Wang, M.-J.; Wolff, S.; Tan, E.-H.; Filler-Elastomer Interactions. Part VIII. The Role of the Distance Between Filler Aggregates in the Dynamic Properties of Filled Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.* **1993**, 66, 178.
- 124 Wang, M.-J.; Wolff, S.; Filler-Elastomer Interactions. Part V. Investigations of the Surface Energies of Silane-Modified Silicas, *Rubber Chem. Technol.* **1992**, 65, 715.
- 125 Wolff, S.; Wang, M.-J.; Tan, E.-H.; Filler-Elastomer Interactions. Part VII. Study on Bound Rubber, *Rubber Chem. Technol.* **1993**, 66, 163.
- 126 Brennan, J. J.; Jermyn, T. E.; Boonstra, B. B.; Carbon Black–Polymer Interaction: A Measure of Reinforcement, *J. Appl. Polym. Sci.* **1964**, 8, 2687.
- 127 Dannenberg, E. M.; Bound Rubber and Carbon Black Reinforcement, *Rubber Chem. Technol.* **1986**, 59, 512.
- 128 Leblanc, J. L.; Hardy, P.; Evolution of Bound Rubber During the Storage of Uncured Compounds, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1991**, 44, 1119.

- 129 Vidal, A.; Papirer, E.; Wang, M.-J.; Donnet, J.-B.; Modification of Silica Surfaces by Grafting of Alkyl Chains. I. Characterization of Silica Surfaces by Inverse Gas-Solid Chromatography at Zero Surface Coverage, *Chromatographia*. **1987**, 23, 121.
- 130 Byers, J. T.; Fillers for Balancing Passenger Tire Tread Properties, *Rubber Chem. Technol.* **2002**, 75, 527.
- 131 Hunsche, A.; Görl, U.; Mueller, A.; Knaack, M.; Goebel, T.; Investigations Concerning the Reaction Silica/Organosilane and Organosilane/Polymer. Part 1. Reaction Mechanism and Reaction Model for Silica/Organosilane. *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1997**, 50, 881.
- 132 Hunsche, A.; Görl, U.; Koban, H. G.; Lehmann, T.; Investigations Concerning the Reaction Silica/Organosilane and Organosilane/Polymer. Part 2. Kinetic Aspects of the Silica-Organosilane Reaction, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1998**, 51, 525.
- 133 Görl, U.; Parkhouse, A.; Investigations Concerning the Reaction Silica/Organosilane and Organosilane/Polymer. Part 3. Investigations Using Rubber Compounds, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1999**, 52, 493.
- 134 Görl, U.; Münzenberg, J.; Luginsland, D.; Müller, A.; Investigations on the Reaction Silica/Organosilane and Organosilane/Polymer. Part 4: Studies on the Chemistry of the Silane Sulfur Chain, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1999**, 52, 588.
- 135 Reuvekamp, L.; van Swaaij, P.; Noordermeer, J.; Silica Reinforced Tire Tread Compounds Influence of Functional Groups of Silane Coupling Agents on Dynamic and Mechanical Properties, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **2009**, 62, 35.
- 136 Jeong, J.-H.; Moon, C.-W.; Leonov, A.; Quirk, R.; Cure Kinetics for Silane Coupled Silica Filled SBR Compounds, *Rubber Chem. Technol.* **2002**, 75, 93.
- 137 Wolff, S.; Wang, M.-J.; Tan, E.-H.; Surface-Energy of Fillers and its Effect on Rubber Reinforcement. 2., *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1994**, 47, 873.
- 138 Wang, M.-J.; Wolff, S.; Filler-Elastomer Interactions. Part V. Investigation of the Surface Energies of Silane-Modified Silicas, *Rubber Chem. Technol.* **1992**, 65, 715.
- 139 Chevallier, Y.; Rabeyrin, M.; Dispersible Silica Particulates, *US Patent 5,403,570*, **1995**.
- 140 Klockmann, O.; Hasse, A.; A New Rubber Silane for Future Requirements – Lower Rolling Resistance, Lower VOC's, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **2007**, 60, 82.
- 141 www.evonik.com (acesso em 05/06/2011).
- 142 Colvin, H. A.; Senyck Jr, M. L.; Emulsion Styrene-Butadiene Rubber, *US Patent 6,512,053 B1*, **2003**.
- 143 Thielen, G.; Chemically Modified Emulsion SBR in Tire Treads, *Rubber Chem. Technol.* **2008**, 81, 625.

- 144 Rotheron, R.; *Apresentado no Functional Tire Fillers 2001*, Fort Lauderdale, Florida, **2001**.
- 145 Zhou, H.; Barry, M.; Tire Compositions Comprising Surface-Modified Silica, *US Patent 7,259,204*, **2007**.
- 146 Dierkes, W.; Tiwari, M.; Datta, R.; Talma, A.; Noordermeer, J.; Plasma Polymerization of Monomers onto Fillers, to Tailor Their Surface Properties in Tire Compounds, *Rubber Chem. Technol.* **2010**, 83, 404.
- 147 Tiwari, M.; Dierkes, W.; Noordermeer, J.; van Ooij, W.; Effect of Plasma Polymerization on the Performance of Silica in NBR, EPDM and NBR/EPDM Blends, *Rubber Chem. Technol.* **2008**, 81, 276.
- 148 Tiwari, M.; Dierkes, W.; Noordermeer, J.; van Ooij, W.; Plasma Polymerization of Acetylene onto Silica: an Approach to Control the Distribution of Silica in Single Elastomers and Immiscible Blends, *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 19, 1672.
- 149 Tiwari, M.; Mathew, T.; Dierkes, W.; Datta, R.; Talma, A.; Noordermeer, J.; van Ooij, W.; Compatibilization of Elastomer-Filler Combinations by Plasma Polymerization, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **2008**, 61, 502.
- 150 Tiwari, M.; Dierkes, W.; Datta, R.; Talma, A.; Noordermeer, J.; van Ooij, W.; Effect of Thiophene-Plasma Coating of Silica on the Reinforcing Performance in EPDM, SBR and NBR, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **2009**, 62, 306.
- 151 Tiwari, M.; Dierkes, W.; Datta, R.; Talma, A.; Noordermeer, J.; van Ooij, W.; Comparative Study of Plasma-Thiophene and -Acetylene Coated Silica in SBR and EPDM Reinforcement, *Rubber Chem. Technol.* **2009**, 82, 473.
- 152 Rocha, T.; “Influencia da modificação química de polidienos sobre suas propriedades finais”. Tese de doutorado, UFRGS, **2003**.
- 153 Braum, M.; “Melhoria da interação polímero-carga através do uso de borracha de polibutadieno epoxidada”. Dissertação de mestrado, UFRGS, **2006**.
- 154 Badran, B.; El-Soukary, M.; Aggour, Sh.; In Situ Epoxidation of Elastomers, *Elastomerics*, **1980**, 112, 40.
- 155 Thomas, G.; Nair, M.; Epoxidation of Liquid Natural Rubber Using Peracetic Acid Formed In Situ, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1997**, 50, 398.
- 156 Jacobi, M. M.; Vigâncio, M. E.; Schuster, R. H.; Study of the Epoxidation of Polydiene Rubbers II, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **2004**, 57, 82.
- 157 Gan, L.-H.; Ng, S.-C.; Kinetic Studies of the Performic Acid Epoxidation of Natural Rubber Latex Stabilized by Cationic Surfactant, *Eur. Polym. J.* **1986**, 22, 573.

- 158 Gnecco, S.; Pooley, A.; Krause, M.; Epoxidation of Low Molecular Weight *Euphorbia Lactiflua* Natural Rubber with in situ Formed Performic Acid, *Polym. Bull.* **1996**, *37*, 609.
- 159 Gelling, I. R.; Epoxidized cis 1,4-Polyisoprene Rubber, *UK Patent Application GB 2,113,692 A*, **1984**.
- 160 Bartlett, P. D.; *Rec.Chem. Prog.* **1950**, *11*, 47.
- 161 Rocha, T.; Jacobi, M.; Neto, C.; Schneider, C.; Schuster, R.; Study of the Epoxidation of Polydiene Rubbers I. Influence of the Microstructure on the Epoxidation of SBR with Performic Acid, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **2002**, *55*, 590.
- 162 Rocha, T.; Schuster, R. H.; Jacobi, M. M.; Samios, D.; Estudo da Modificação Química de Polidienos do Tipo SBR e BR, *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* **2004**, *14*, 318.
- 163 Gelling, I. R.; Morrison, N. J.; Sulfur Vulcanization and Oxidative Aging of Epoxidized Natural Rubber, *Rubber Chem. Technol.* **1985**, *58*, 243.
- 164 Gregório, J.; Gerbase, A.; Mendes, A.; Marcico, P.; Rigo, A.; Pre-Determination of the Epoxidation Degree of Polydienes Using Methyltrioxorhenium-CH₂Cl₂/H₂O₂ Biphasic Catalytic System, *Reactive & Functional Polym.* **2005**, *64*, 83.
- 165 Haslam, J.; Willis, H. A.; Squirrel, D. C. M.; *Identification and Analysis of Plastics*; Butterworth and Co.: London, **1981**, p.441.
- 166 Tanaka, Y.; Takeuchi, Y.; Kobayashi, M.; Tadokoro, H.; Characterization of Diene Polymers. I. Infrared and NMR Studies: Nonadditive Behavior of Characteristic Infrared Bands, *J. Appl. Polym. Sci. Part A-2.* **1971**, *9*, 43.
- 167 Schröder, E.; Müller, G.; Arndt, K. F.; *Polymer Characterization*; Hanser Publisher: Munich, **1988**, p.210.
- 168 Hampton, R. R.; Infrared Analysis of Low Temperature Polymers, *Anal. Chem.* **1949**, *21*, 923.
- 169 Silas, R. S.; Yates, J.; Thornton, V.; Determination of Unsaturation Distribution in Polybutadienes by Infrared Spectrometry, *Anal. Chem.* **1959**, *31*, 529.
- 170 Binder, J. L.; The Infrared Spectra and Structures of Polybutadienes, *J. Polym. Sci. Part A.* **1963**, *1*, 47.
- 171 Ferraz, F.; “Modificação química do polibutadieno líquido hidroxilado para aplicação em membranas poliméricas para células a combustível”. Dissertação de Mestrado, UFPR, **2006**.
- 172 Takahashi, M.; Polito, W. L.; Aplicações da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier para Especificação Isomérica de Polibutadienos Hidroxilados

- Utilizados na Síntese de Polímeros Pu-Propelentes, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **1997**, Jan/Mar, 37.
- 173 Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Amer. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- 174 Lippens, B. C.; de Boer, J. H.; Studies on Pore systems in Catalysts: V. The *t*-method, *J. Catalysis*. **1965**, 4, 319.
- 175 Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*; Academic Press: London, **1999**, p.165.
- 176 Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Amer. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
- 177 Zhuravlev, L. T.; Structurally Bound Water and Surface Characterization of Amorphous Silica, *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1969.
- 178 Potapov, V. V.; Zhuravlev, L. T.; Temperature Dependence of the Concentration of Silanol Groups in Silica Precipitated from a Hydrothermal Solution, *Glass Phys. and Chem.* **2005**, 31, 661.
- 179 Murphy, L.; Khmel'nitskaia, E.; Wang, M.-J.; Mahmud, K.; Carbon-Silica Dual Phase Filler: Part IV. Surface Chemistry, *Rubber Chem. Technol.* **1998**, 71, 1015.
- 180 Bell, R. J.; Bird, N. F.; Dean, P.; The Vibrational Spectra of Vitreous Silica, Germania and Beryllium Fluoride, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1968**, 1, 299.
- 181 Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: London, **1990**, p.581.
- 182 Tripp, C. P.; Hair, M. L.; Chemical Attachment of Chlorosilanes to Silica: a Two-Step Amine-Promoted Reaction, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5693.
- 183 Morrow, B. A.; McFarlan, A. J.; Surface Vibrational Modes of Silanol Groups on Silica, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1395.
- 184 Hino, M.; Sato, T.; Infrared Absorption Spectra of Silica Gel-Water, Water-d₂ and Water-180 Systems, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 33.
- 185 Ishida, H.; Koenig, J.; Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of the Silane Coupling Agent/Porous Silica Interface, *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, 64, 555.
- 186 Lang, S.J.; Morrow B.A.; Infrared Spectra of Chlorinated Silica, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 13314.
- 187 Sarnthein, J.; Pasquarello, A.; Car, R.; Origin of the High-Frequency Doublet in the Vibrational Spectrum of Vitreous SiO₂, *Science* **1997**, 275, 1925.

- 188 Taraskin, S.N.; Elliot, S.R.; Nature of Vibrational Excitations in Vitreous Silica, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 8605.
- 189 Vansant, E. F.; Van Der Voort, P.; Vrancken, K. C.; *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*; Elsevier: Amsterdam, **1995**, p.59.
- 190 Norma DIN 53 529 – Parte 2: Measurement of Vulcanization Characteristics, **1983**.
- 191 Baarle, B.; Rubber Technology Part 5, Vulcanization, *Natuurrubber*; **1995**, 40, 2.
- 192 Cunneen, J. I.; Russel, R. M.; Occurrence and Prevention of Changes in the Chemical Structure of Natural Rubber Tire Tread Vulcanizates During Service, *Rubber Chem. Technol.* **1970**, 43, 1215.
- 193 Ellis, B.; P.M Sanderson, P. M.; Estimation, from Swelling, of the Structural Contribution of Chemical Reactions to the Vulcanization of Natural Rubber. Part II. Estimation of Equilibrium Degree of Swelling, *Rubber Chem. Technol.* **1964**, 37, 571.
- 194 Hassan, H. H.; Ateia, E.; Darwish, N. A.; Halim, S. F.; Abd El-Aziz, A. K.; Effect of Filler Concentration on the Physico-Mechanical Properties of Super Abrasion Furnace Black and Silica Loaded SBR, *Materials and Design.* **2012**, 34, 533.
- 195 Flory, P. J.; Rehner, J.; Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity, *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 521.
- 196 Marzocca, A. J.; Evaluation of the Polymer–Solvent Interaction Parameter χ for the System Cured Styrene Butadiene Rubber and Toluene, *European Polymer Journal*, **2007**, 43, 2682.
- 197 Marzocca, A.; Rodríguez Garraza, A.; Mansilla, M.; Evaluation of the Polymer-Solvent Interaction Parameter Chi for the System Cured Polybutadiene Rubber and Toluene, *Polymer Testing*, **2010**, 29, 119.
- 198 Mullins, L.; Determination of Degree of Crosslinking in Natural Rubber Vulcanizates. Part III, *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, 2(4), 1.
- 199 Wagner, M. P.; Reinforcing Silicas and Silicates, *Rubber Chem. Technol.* **1976**, 49, 703.
- 200 Voet, A.; Morawski, J. C.; Donnet, J. B.; Reinforcement of Elastomers by Silica, *Rubber Chem. Technol.* **1977**, 50, 342.
- 201 Okel, T.; Waddell, W.; Silica Properties / Rubber Performance, *Rubber Chem. Technol.* **1994**, 67, 217.
- 202 Blume, A.; Analytical Properties of Silica – A Key for Understanding Silica Reinforcement, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **2000**, 53, 338.
- 203 Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S.; Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno, *Quim. Nova.* **2001**, 6, 808.

- 204 Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Academic Press: London, **1981**, p.41.
- 205 Howard, G. J.; Midgley, C. A.; The Formation and Structure of Suspension-Polymerized Styrene–Divinylbenzene Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, 26, 3845.
- 206 Langmuir, I.; The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361.
- 207 Mihara, S.; “Reactive processing of silica-reinforced tire rubber: New insight into time- and temperature-dependence of silica rubber interaction”. Tese de PhD, University of Twente, The Netherlands, **2009**.
- 208 Iler, R. K.; *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*; Wiley-Interscience: New Jersey, **1979**, p.462.
- 209 IUPAC Recommendations: Reporting Physiosorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity; *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
- 210 Norma ASTM D 6556 – 10: Standard Test Method for Carbon Black-Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption, **2010**.
- 211 Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M.; *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*; Kluwer Academic Publishers: The Netherlands, **2004**, p.129.
- 212 Evans, L. R.; Waddell, W. H.; Ultra-High Reinforcing Precipitated Silica for Tire and Rubber Applications, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1995**, 48, 718.
- 213 Uhrlandt, S.; Siray, M.; Blume, A.; Freund, B.; Readily Dispersible Precipitated Silica, *US Patent 6,180,076 B1*, **2001**.
- 214 Chevallier, Y.; Rabeyrin, M.; Dispersible Silica Particulates and Reinforcement of Elastomer/Rubber Matrices Therewith, *US Patent 5,547,502*, **1996**.
- 215 Chevallier, Y.; Prat, E.; Precipitated Silicas, *US Patent 6,001,322*, **1999**.
- 216 Chevallier, Y.; Prat, E.; Precipitated Silica, *US Patent 6,335,396*, **2000**.
- 217 Blume, A.; Uhrlandt, S.; Schmoll, R.; Luginsland, D.; Thoma, H.; Precipitated Silica with a High BET/CTAB Ratio, *US Patent Application 20050187334*, **2005**.
- 218 Stenzel, O.; Luginsland, D.; Uhrlandt, S.; Wehmeier, A.; Precipitated Silicas with Particular Pore Size Distribution, *US Patent Application 20070100057*, **2007**.
- 219 Rauline, R.; Copolymer Rubber Composition with Silica Filler, Tires Having a Base of Said Composition and Method of Preparing Same, *US Patent 5,227,425*, **1993**.

- 220 Cabioch, J.; Labauze, G.; Rubber Composition Based on Silica and on Functionalized Diene Polymer which has a Silanol End Functional Group, *US Patent 6,013,718*, **2000**.
- 221 Durel, O.; Rauline, R.; Tire Tread Reinforced with a Silica of Low Specific Surface Area, *US Patent 7,300,970*, **2007**.
- 222 Murphy, L.; Wang, M.-J.; Mahmud, K.; Carbon-Silica Dual Phase Filler: Part III. ESCA and IR Characterization, *Rubber Chem. Technol.* **1998**, 71, 998.
- 223 Antakli, S.C.; Serpinet, J.; Determination of the Concentration of Silanol Groups by a Chemical Reaction with Methylithium and GC Measurements of Evolved Methane, *Chromatographia*. **1987**, 23, 767.
- 224 Fripiat, J.J.; Uytterhoeven, J.; Hydroxyl Content in Silica Gel "AEROSIL", *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 800.
- 225 Ek, S.; Root, A.; Peussa, M.; Niinistö, S.; Determination of the Hydroxyl Group Content in Silica by Thermogravimetry and a Comparison with ^1H MAS NMR Results, *Thermochim. Acta.* **2001**, 379, 201.
- 226 Chaudhary, D. S.; Jollands, M. C.; Characterization of Rice Hull Ash, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93, 1.
- 227 Hunnicutt, M.L.; Harris, J.M.; Reactivity of Organosilane Reagents on Microparticulate Silica, *Anal. Chem.* **1986**, 54, 748.
- 228 Chmielowiec, J.; Morrow, B.A.; Alkylation of Silica Surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 94, 319.
- 229 Kim, S.; Gavalas, G.R.; Kinetic Study of the Reactions of Chlorosilanes with Porous Vycor Glass, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 161, 6.
- 230 Morrow, B.A.; McFarlan, A.J.; Chemical Reactions at Silica Surfaces, *J. Non-Cryst. Solids.* **1990**, 120, 61.
- 231 Dang, T.A.; Gnanasekaran, R.; Deppe, D.D.; Quantification of Surface Hydroxides Using Chemical Labeling and XPS, *Surf. Interface Anal.* **1992**, 18, 141.
- 232 Bogart, G.R.; Leyden, D.E.; Investigation of Amine-Catalyzed Alkoxysilane-Modified Cab-O-Sil by Drift Spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, 167, 18.
- 233 Sindorf, D.W.; Maciel, G.E.; Cross-Polarization Magic-Angle-Spinning Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Study of Silica Gel Using Trimethylsilane Bonding as a Probe of Surface Geometry and Reactivity, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 5208.
- 234 Halle, J. C.; Stern, K. H.; The Effect of Silica on the Thermal Decomposition of Sodium Sulphate, *Corrosion Science.* **1980**, 20, 1139.

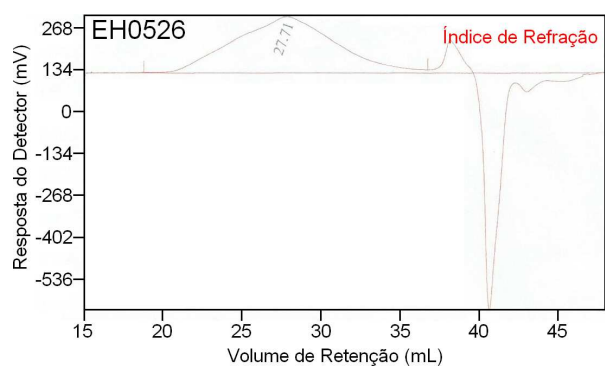
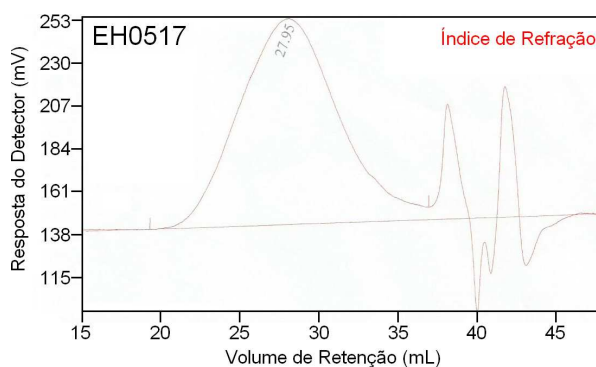
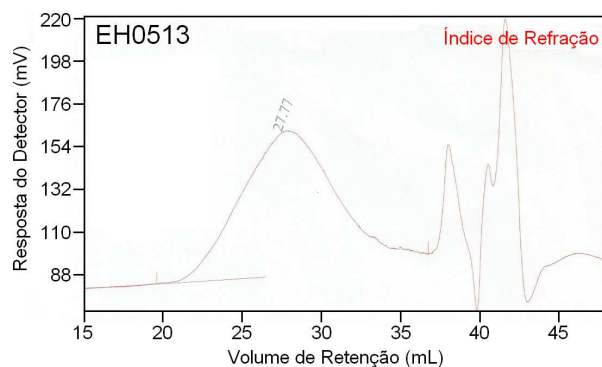
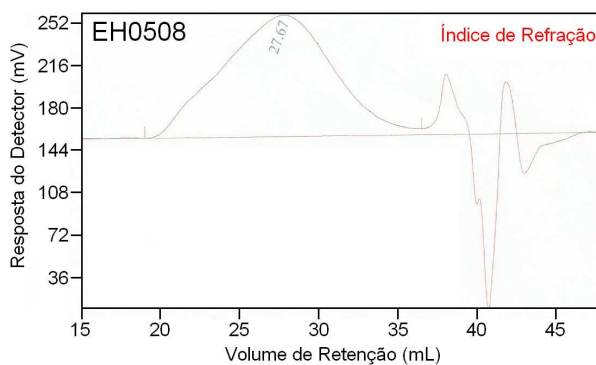
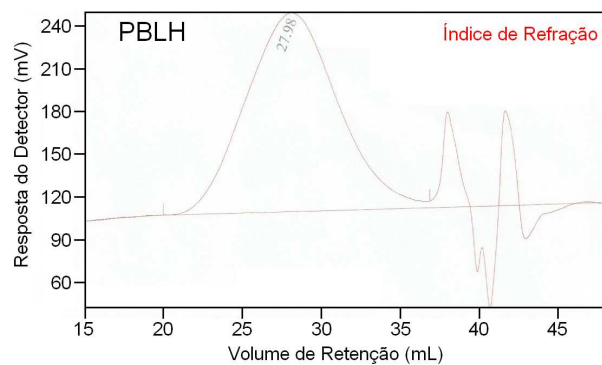
- 235 Legrand, A. P.; *The Surface Properties of Silicas*; J.Wiley & Sons: New York, **1998**, p.1.
- 236 Zhuravlev, L. T.; The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model, *Colloid Surface A*. **2000**, 173, 1.
- 237 Zaborski, M.; Vidal, A.; Ligner, G.; Balard, H.; Papirer, E.; Burneau, A.; Comparative Study of the Surface Hydroxyl Groups of Fumed and Precipitated Silicas. Part I: Grafting and Chemical Modifications. *Langmuir*. **1989**, 5, 447.
- 238 Castellano, M.; Marsano, E.; Turturro, A.; Conzatti, L.; Busca, G.; Dependence of Surface Properties of Silylated Silica on the Length of Silane Arms, *Adsorption*. **2012**, 18, 307.
- 239 Kiselev, A.V.; Lygin, V.I.; *Infrared Spectra of Surface Compounds*; John Wiley & Sons: N.Y., **1975**, p.1.
- 240 D'Hamers, G.; Vrancken, K.C.; Vansant, E.F.; Roy, G.; Fourier-Transform Infrared Photo-Acoustic Spectroscopy Study of the Free Hydroxyl Group Vibration. Dependence on the Pretreatment Temperature, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*. **1992**, 88, 2047.
- 241 Bergna, H. E.; In *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*; Bergna, H. E. & Roberts, W. O. (Edts.); CRC Press: Florida, **2006**, p.24.
- 242 Jiang, P.; Kounavis, J.; Alfonso, J.; Sloan, W.; Pohl, E.; Stout, M.; New Silane Coupling Agents for NR/Truck Tire Applications, *Rubber World*. **2009**, 240(6), 40.
- 243 Brosse, J. C.; Bonnier, M.; Legeay, G.; Synthèse par Voie Radicalaire de Polymères à Extrémités Hydroxylées, 9. Synthèse de Polybutadiènes: Étude des Microstructures *Makromol. Chem*. **1982**, 183, 303.
- 244 Livigni, R.; Hargis, I.; Fabris, H.; Wilson, J.; *J. Appl. Polym. Sci. – Appl. Polym. Symp*. **1989**, 44, 11.
- 245 Vilar, W. D.; Menezes, S. M. C.; Akcelrud, L.; Characterization of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene. 1. NMR Analysis of Hydroxylated End-Groups, *Polym. Bull*. **1994**, 33, 557.
- 246 Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds – 5th ed.*; John Wiley & Sons, Inc.: Singapore, **1991**, p.91.
- 247 Rudler, H.; Gregório, J. R.; Denise, B.; Brégeault, J. –M.; Deloffre, A.; Assessment of MTO as a Catalyst for the Synthesis of Acid Sensitive Epoxides. Use of the Biphasic System H₂O₂/CH₂Cl₂ with and without Bipyridide and Influence of the Substituents on the Double Bonds, *J. Mol. Catal. A* **1998**, 133, 255.
- 248 Perera, M. C. S.; Elix, J. A.; Bradbury, J. H.; Furanized Rubber Studied by NMR Spectroscopy, *J. Polym. Sci. Part A*. **1988**, 26, 637.

- 249 González-García, F.; Miguez, E.; Soares, B.; Caracterização do Sistema Éter Diglicídico do Bisfenol A/Poliaminas Alifáticas, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **2005**, 15, 261.
- 250 Lin, C.-C.; Hergenrother, W. L.; Alexanian, E.; Böhm, G. G. A.; *Apresentado no International Rubber Conference*, Cleveland, Ohio, **2001**.
- 251 Litvinov, V. M.; Orza, R. A.; Klüppel, M.; van Duin, M.; Magusin, P.; Rubber-Filler Interactions and Network Structure in Relation to Stress-Strain Behavior of Vulcanized, Carbon Black Filled EPDM, *Macromolecules*. **2011**, 44, 4887.
- 252 Stöckelhuber, K. W.; Svistkov, A. S.; Pelevin, A. G.; Heinrich, G.; Impact of Filler Surface Modification on Large Scale Mechanics of Styrene Butadiene/Silica Rubber Composites, *Macromolecules*. **2011**, 44, 4366.
- 253 Herrmann, W.; Uhl, C.; Heinrich, G.; Jehnichen, D.; Analysis of HNBR-Montmorillonite Nanocomposites Morphology, Orientation and Macroscopic Properties, *Polym. Bull.* **2006**, 57, 395.
- 254 Le Gal, A.; Yang, X.; Klüppel, M.; Evaluation of Sliding Friction and Contact Mechanics of Elastomers Based on Dynamic-Mechanical Analysis, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 014704.
- 255 Grohens, Y.; Hamon, L.; Reiter, G.; Soldera, A.; Holl, Y.; Overview of Relevant Factors Affecting the Glass Transition of Supported Ultra-Thin Polymer Films, *Eur. Phys. J. E.* **2002**, 8, 217.

9. ANEXOS

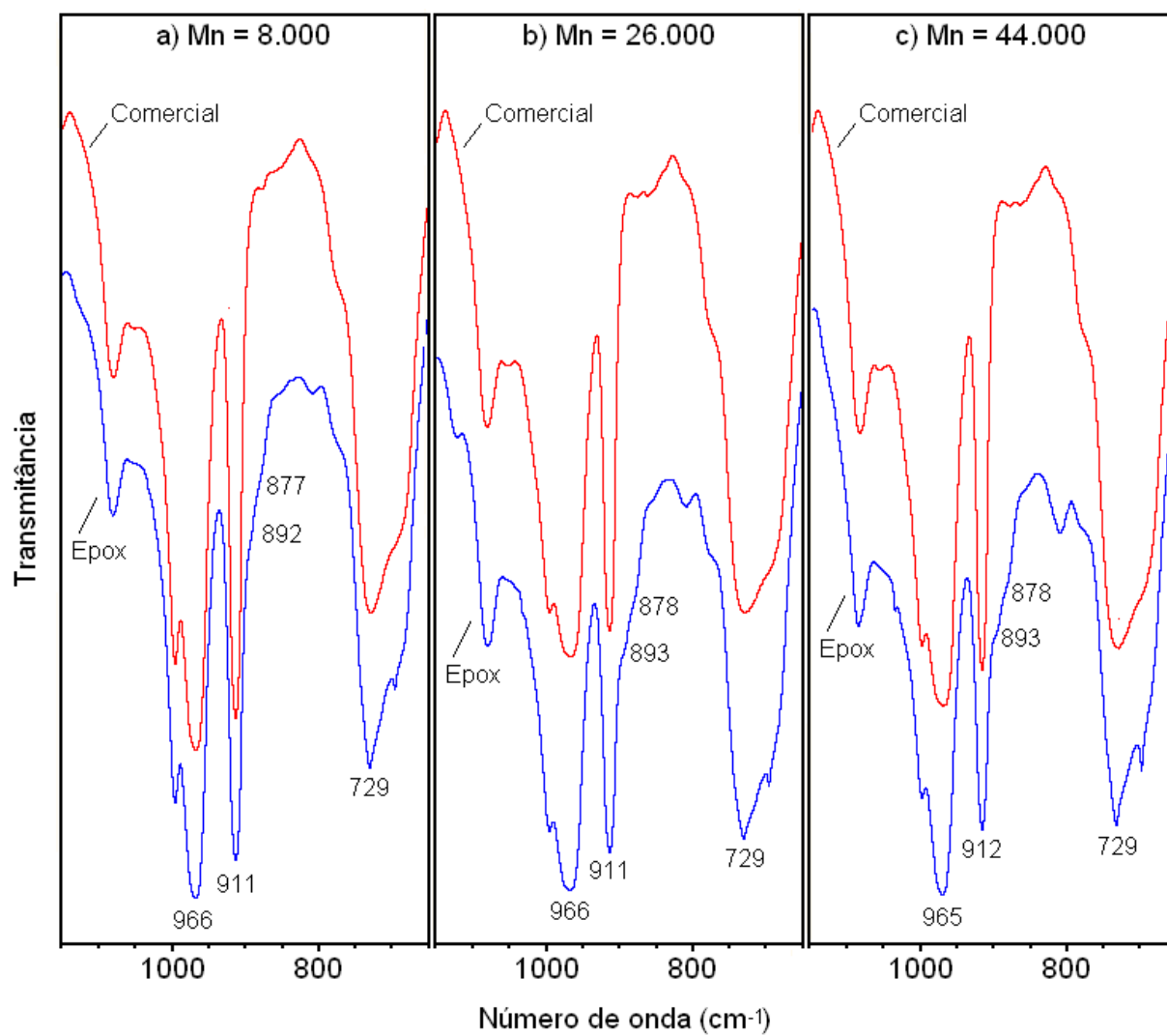
Anexo I

Curvas de GPC para amostras de PBLH e EpPBLH.



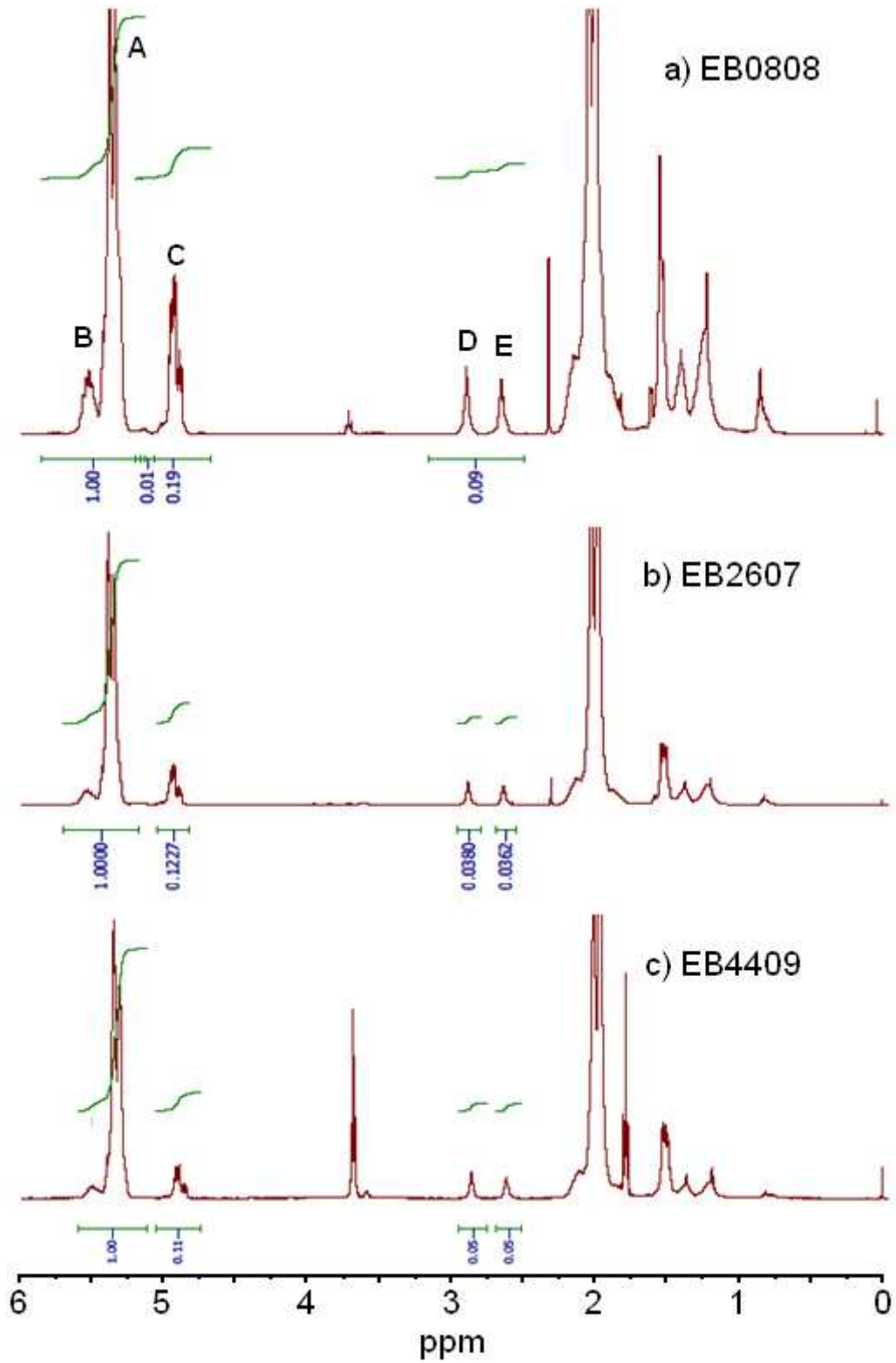
Anexo II

Espectros de FTIR das amostras de PBL comerciais e epoxidadas.



Anexo III

Espectros de RMN-¹H das amostras de PBL epoxidadas. Os sinais A, B, C, D e E são identificados na *Figura 27*.



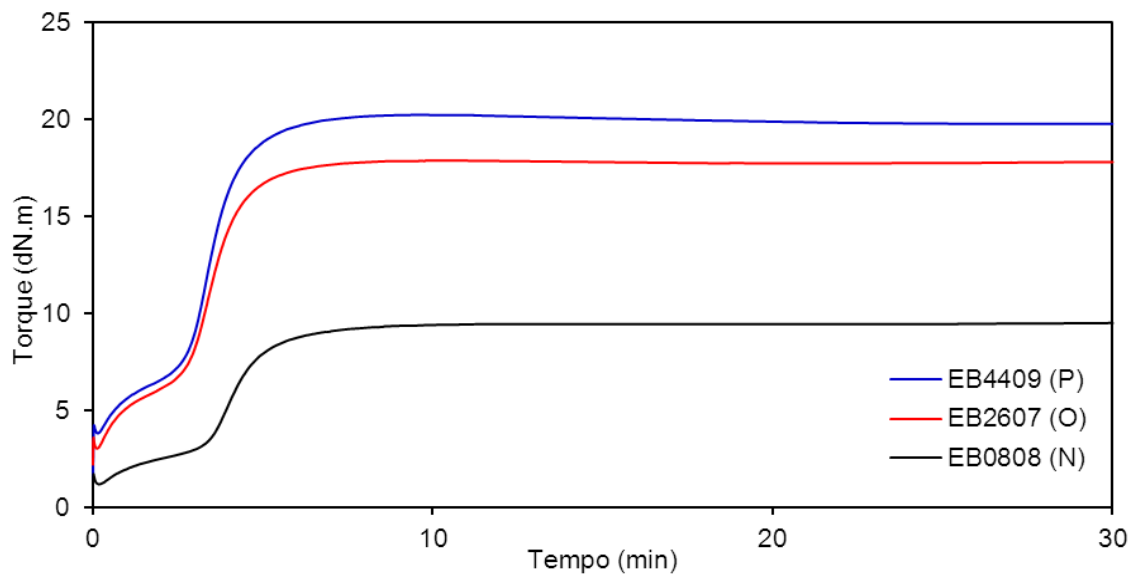
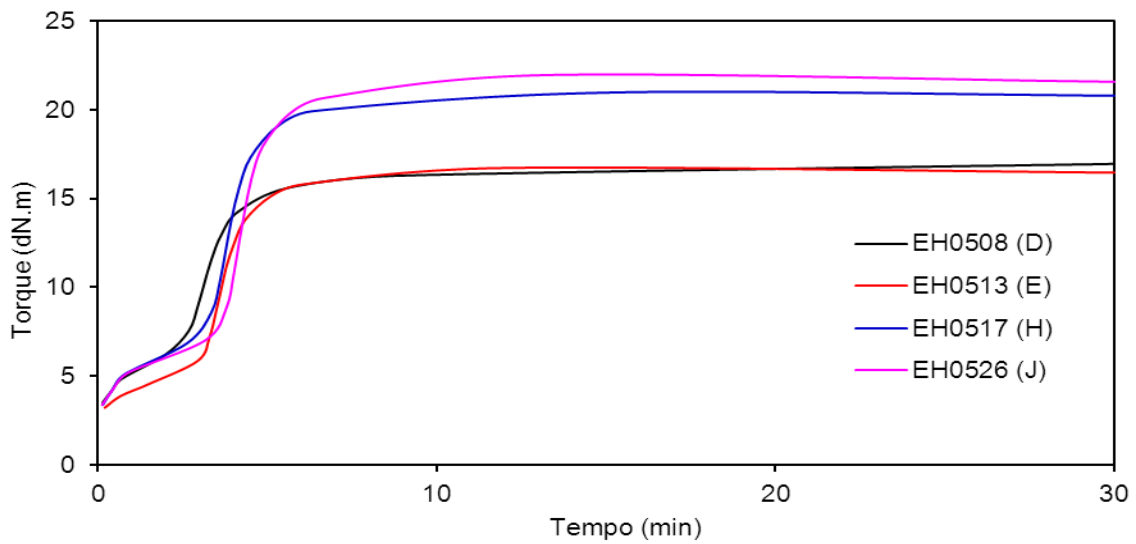
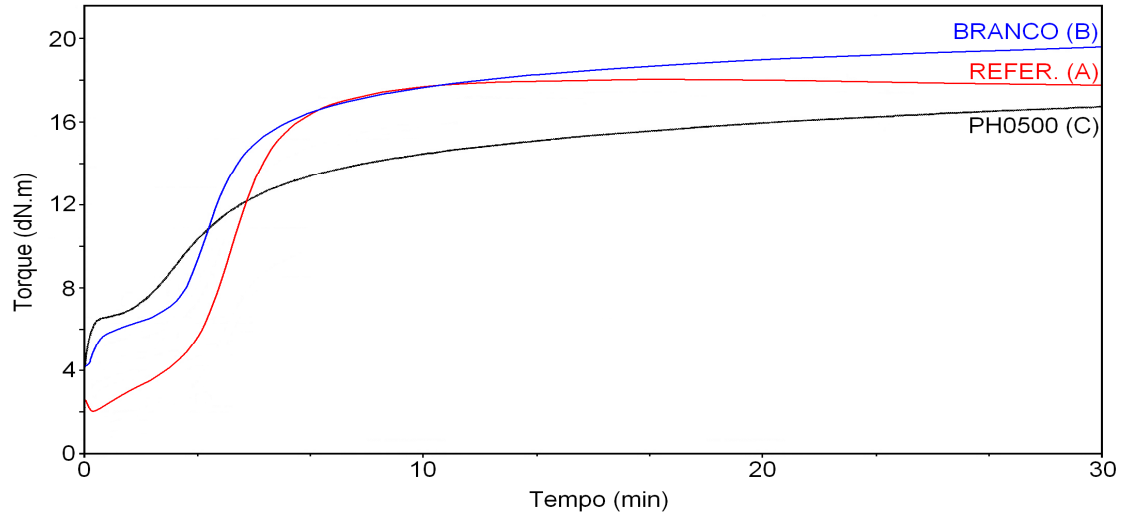
Anexo IV

Estatística dos parâmetros de mistura (energia e temperatura de descarga) para os processamentos na primeira e segunda fase dos compostos produzidos.

Composto	Primeira Fase (10 min)				Segunda Fase					Total	
	Energia (kJ/g)		Temp. (°C)		Tempo (min)	Energia (kJ/g)		Temp. (°C)		Energia (kJ/g)	
	Média	D.P.	Média	D.P.		Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
Branco (B)	70,3	2,6	110,2	1,7	6	58,1	0,9	160,0	0,0	128,4	1,7
Refer. (A)	68,4	1,6	100,8	1,9	6	25,6	0,4	150,1	0,5	94,1	1,3
PH0500 (C)	41,0	1,5	92,2	1,4	6	9,7	0,1	136,7	0,3	50,7	1,6
EH0508 (D)	45,6	0,0	104,3	0,4	8	44,7	2,6	155,4	0,7	90,3	0,9
EH0513 (E)	48,9	1,8	103,3	1,2	8	45,5	1,4	155,5	0,3	94,4	2,1
EH0517 (H)	50,3	0,8	110,8	0,8	10	55,0	1,8	158,1	0,1	105,3	2,9
EH0517 (I)	62,0	1,3	102,1	0,4	6	34,9	1,8	153,5	0,4	96,9	1,3
EH0526 (J)	58,5	1,6	106,6	0,6	10	60,0	2,6	157,8	0,4	118,5	0,2
EH0526 (M)	65,6	1,4	100,3	0,6	6	36,4	0,4	152,1	0,7	102,0	1,1
EB0808 (N)	44,0	1,3	99,3	0,9	9	27,6	3,2	147,7	1,1	60,8	4,2
EB2607 (O)	60,1	0,5	103,1	0,2	3	17,9	1,0	147,8	0,7	77,9	1,5
EB4409 (P)	63,3	1,3	102,3	0,6	5	37,9	1,0	157,8	0,7	101,1	2,0

Anexo V

Curvas reométricas em MDR a 170°C e amplitude de oscilação de $\pm 0,5^\circ$



Anexo VI

Valores experimentais e resultados dos cálculos da densidade de ligações cruzadas (DLC).

Amostra		m_0 (g)	m_i (g)	m_s (g)	w_i	M_n (Da)	ρ_{vulc} (g/cm ³)	z
Referência (A)	1	0,604	1,666	0,513	0,305	2,18E+05	1,141	0,384
	2	0,610	1,667	0,518				
PH0500 (C)	1	0,545	2,260	0,415	0,312	1,72E+05	1,132	0,362
	2	0,522	2,183	0,399				
EH0508 (D) curada, s/ F2	1	0,539	1,730	0,440	0,312	1,53E+05	1,139	0,362
	2	0,609	1,942	0,498				
EH0508 (D) s/ cura, s/ F2	1	0,681	2,457	0,546	0,312	1,58E+05	1,137	0,362
	2	0,718	2,527	0,575				
EH0508 (D)	1	0,410	1,087	0,349	0,312	1,44E+05	1,155	0,362
	2	0,417	1,088	0,354				
EH0513 (E)	1	0,426	1,077	0,366	0,312	1,68E+05	1,143	0,369
	2	0,377	0,951	0,324				
EH0517 (H)	1	0,343	0,876	0,295	0,312	1,80E+05	1,146	0,373
	2	0,397	1,043	0,341				
EH0526 (J)	1	0,519	1,293	0,448	0,312	1,92E+05	1,147	0,377
	2	0,470	1,176	0,406				

Amostra		v_r	v_{r0}	χ	C_1 (dina/cm ²)	DLC (mol/cm ³)	
						Média	D.P.
Referência (A)	1	0,2102	0,1365	0,4278	5,20E+05	1,08E-05	1,18E-07
	2	0,2124	0,1379	0,4282	5,30E+05		
PH0500 (C)	1	0,1107	0,0764	0,4103	1,88E+05	8,28E-06	6,28E-09
	2	0,1104	0,0762	0,4102	1,87E+05		
EH0508 (D) curada, s/ F2	1	0,1650	0,1138	0,4212	3,76E+05	1,18E-05	7,34E-08
	2	0,1666	0,1150	0,4215	3,83E+05		
EH0508 (D) s/ cura, s/ F2	1	0,1406	0,0970	0,4163	2,84E+05	1,02E-05	1,18E-07
	2	0,1443	0,0995	0,4170	2,97E+05		
EH0508 (D)	1	0,2193	0,1513	0,4321	6,27E+05	1,73E-05	2,65E-07
	2	0,2224	0,1534	0,4327	6,44E+05		
EH0513 (E)	1	0,2349	0,1590	0,4343	6,87E+05	1,68E-05	6,55E-08
	2	0,2356	0,1595	0,4345	6,91E+05		
EH0517 (H)	1	0,2324	0,1555	0,4333	6,60E+05	1,49E-05	6,31E-07
	2	0,2244	0,1502	0,4318	6,19E+05		
EH0526 (J)	1	0,2405	0,1592	0,4344	6,89E+05	1,52E-05	8,02E-08
	2	0,2396	0,1586	0,4342	6,85E+05		

Anexo VII

Tabela das propriedades tensão-deformação dos compostos produzidos.

Composto	Propriedades tensão-deformação									
	M100 (MPa)		M300 (MPa)		TR (MPa)		AR (%)		Energia (kJ/g)	
	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
Refer. (A)	1,58	0,09	7,28	0,41	15,46	1,15	524	28	32	4
Branco (B)	1,54	0,06	5,09	0,28	12,00	1,45	600	53	31	5
PH0500 (C)	0,64	0,01	1,17	0,01	7,32	0,93	1101	59	30	4
EH0508 (D)	1,44	0,02	4,05	0,04	12,71	0,32	753	16	42	2
EH0508 (D) s/ cura, s/ F2	0,94	0,01	1,68	0,02	9,54	0,22	1059	13	39	1
EH0508 (D) curada, s/ F2	1,23	0,01	2,37	0,02	10,44	0,30	962	15	42	2
EH0513 (E)	1,64	0,01	4,85	0,09	12,29	1,01	687	41	39	6
EH0517 (H)	1,42	0,01	4,24	0,04	15,12	1,36	758	47	41	6
EH0517 (I)	1,51	0,01	4,84	0,02	13,02	1,31	633	39	77	12
EH0526 (J)	1,57	0,04	5,32	0,11	14,60	0,64	679	12	42	3
EH0526 (M)	1,44	0,03	4,76	0,07	11,83	0,85	606	28	68	7
EB0808 (N)	1,08	0,02	2,91	0,08	11,48	0,46	855	22	94	6
EB2607 (O)	2,36	0,04	6,74	0,11	10,18	0,63	482	21	56	6
EB4409 (P)	2,77	0,01	8,53	0,04	9,10	0,24	319	6	33	1