

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA – PROGRAMA DE PÓS-GRADUACAO EM
CIÊNCIA DOS MATERIAIS (PGCimat)

*Hidrogenação e epoxidação de
polidienos como alternativa para
a obtenção de novos materiais*

CRISTIANE KRAUSE SANTIN
Mestre em Química

Tese para obtenção do título de doutor em Ciência dos Materiais
Porto Alegre
2008

O trabalho descrito na presente tese foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e no Deutsches Institut für Kautschuktechnologie (DIK), no período de abril de 2004 a abril de 2008 sob orientação da Prof.^a Dr^a Marly Maldaner Jacobi e do Prof. Robert H. Schuster (Alemanha).

Comissão Examinadora

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

Prof. Dr. Cristina Russi Guimarães Furtado

Instituto de Química- Departamento de Processos Químicos- Universidade do Estado do Rio de Janeiro- UERJ

Dr. Adriane Simanke

Braskem- - Triunfo_ Rio Grande do Sul- RS

Prof. Dr. Naira Maria Balzaretto

Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul- RS

Prof. Dr. Raquel S. Mauler

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul- RS

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

AGRADECIMENTOS

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

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

A professora e orientadora Marly Maldaner Jacobi pela orientação e apoio.

Ao professor Dr. Robert Schuster do DIK (Deutsches Institut für Kautschuktechnologie) Hannover, Alemanha pelo interesse em me acolher para que eu realizasse parte de meus trabalhos na Alemanha, pelas sugestões e orientação.

Ao Dr. Giese do DIK por sua enorme ajuda e conselhos.

Aos meus colegas do Lab K206, em especial à aluna de Iniciação Científica Gisele pela ajuda nas horas de correria, pelos chocolates após almoço, pela torcida para que eu vencesse mais esta etapa.

Aos meus amigos de corredor, em especial Ursula, Olga e Claudia que festejaram comigo cada vitória e nunca deixaram com que o estímulo e a garra acabassem.

Ao Eduardo do Lab. K215 e Marcelo do Lab. K110 pelas inúmeras ajudas com as análises de RMN e de FTIR.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Pelotas (CEFET), em especial a Luciano Bessauer pela ajuda e realização das injeções dos meus materiais e Enio Fagundes pela enorme ajuda, sugestões e troca de idéias nos minutos finais desta tese.

As minhas grandes amigas Paula Ramos, Patrícia Krey, Tatiana Campos e Márcia Echeveste que me agüentaram nas melhores e piores horas, pelo seu colo, consolo, companheirismo e incentivo para que eu prosseguisse.

A minha maninha alemã, Katharina Brandt e sua família (Papa e Mamma Brandt e Robert) que me acolheram na Alemanha como filha, pelas inúmeras orientações, carinho, estímulo quando tudo parecia complicado, incompreensível e difícil demais para vencer.

A grande garota Izabel que com sua alegria e risadas inconfundíveis me deixavam pertinho da Alemanha, além das várias análises de TGA que realizou pra mim.

Aos meus colegas e amigos do DIK, em especial a Frau Hanne, Clara, Joseph, Núria, Christian Wilhelm e Thorsten Kaese, que entre mímicas e um alemão nada lá muito correto de

minha parte e que rendeu boas risadas, me ajudaram sem limites e torcem para que eu vença mais esta etapa.

A Camilo Delfino, por sua alegria, confusões de menino, por sua companhia em idéias malucas de passear em plena tempestade de neve, além de sua ajuda em meus trabalhos experimentais realizados na Alemanha.

Aos funcionários do Deutsches Institut für Kautschuktechnologie (DIK) por sua ajuda e compreensão.

Aos funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, por toda sua ajuda e torcida.

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

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos em Periódicos

✓ **Diimide Hydrogenation of Polydienes**

Santin, C. K; Jacobi, M. M; Schuster, R.H. H. KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe. 2007, 60 Jun, p.331 – 335

Trabalhos Apresentados e Publicados nos respectivos Anais

✓ Santin, C. K; Jacobi, M. M; Schuster, R.H.

“Influence of the microstructure of the hydrogenation of the BR and SBR rubbers”

2nd French-Brazilian Meeting on Polymers, v.1, 2008, Florianópolis-SC.

✓ Santin, C. K; Jacobi, M. M; Schuster, R.H.

“Hydrogenation as a Method to obtain New Materials”

IX International macromolecular Colloquium and 6th International Symposium on Natural Polymers and Composites,v.1, 2007, Gramado-RS.

✓ Santin, C. K; Jacobi, M. M; Schuster, R.H

“New Materials obtained by polydienes hydrogenation”

ISE 07 _11th International Seminar on Elastomers, v1, 2007,p161 Freiburg._Alemanha

✓ Santin, C. K; Jacobi, M. M; Schuster, R.H

“Hydrogenation as a method to obtain new materials”

1st Workshop Brazil-USA on Materials, 2007, Gramado-RS.

✓ Santin, C. K; Jacobi, M. M; Schuster, R.H

“Thermal behavior in polydienes hydrogenated by TSH reagent”

Polychar 15, v1, 2007, Buzios-RJ.

✓ Santin, C. K; Jacobi, M. M; Schuster, R.H, Delfino, C.

“Hydrogenation of Polydiene Rubbers”

Macro 2006 41st International Symposium on Macromolecules, v1, 2006, Rio de Janeiro.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XXI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XXIV
RESUMO	XXV
ABSTRACT	XXVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	3
2.1.1 Látex	3
2.1.2 Borrachas Sintéticas	5
2.1.3 Microgel	5
2.2. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE POLIDIENOS	6
2.2.1 Hidrogenação	6
2.2.1.1 Mecanismo Reacional	11
2.2.1.2 Estudo Cinético	13
2.2.2 Epoxidação de dienos	15
2.2.2.1 Mecanismo Reacional	18
2.2.2.2 Estudo Cinético	20
2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM O RENDIMENTO REACIONAL	21
2.3.1 Reatividade	21
2.3.2 Temperatura	21
2.3.3 Tempo reacional	22
2.3.4 Solvente	22
2.3.5. Catalisadores	23
2.3.6 Agente de hidrogenação	23
2.3.7 Agente de epoxidação	24
2.3.8 Concentração dos reagentes	24
2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	25

2.4.1. Determinação do grau de modificação	25
2.4.1.1 Método de titulação	25
2.4.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	26
2.4.2 Espectroscopia de Infravermelho	26
2.4.3 Calorimetria exploratória diferencial	27
2.4.3.1 Fatores que Influenciam a Tg, Tm e cristalinidade	29
a) Flexibilidade da Cadeia	29
b) Grupo lateral e simetria	29
c) Massa Molecular	30
d) Copolímeros	30
e) Reticulação	31
f) Plastificantes	31
2.4.4 Análise termogravimétrica	31
2.4.5 Quimiluminescência	32
2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	33
2.5 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS	35
2.5.1 Blendas termoplástico/borracha (TPE_O)	35
2.5.2 Elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPE_Vs)	36
2.5.3 Processo de Vulcanização dinâmica	37
2.5.3.1 Influência da vulcanização dinâmica na morfologia de fase	37
2.5.3.2 Reticulação com BMI/DCP	38
2.5.3.2.1 Controle dos parâmetros no processo de reticulação	40
2.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS	40
2.6.1 Aspectos gerais	41
2.7 RESISTÊNCIA A FLUÍDOS	43
3. EXPERIMENTAL	44
3.1 MATERIAIS	44
3.2 BORRACHAS DE ESTUDO	45
3.3 METODOLOGIAS	47
3.3.1 Hidrogenação	47
3.3.1.1 Procedimento	49
3.3.2 Epoxidação	49

3.3.2.1 Procedimento	51
3.4 OBTENÇÃO DE MICROGÉIS A PARTIR DE AMOSTRAS DE LÁTEX	52
3.4.1 Modificação de microgéis	52
3.5 CARACTERIZAÇÃO	52
3.5.1 Infravermelho (FTIR)	53
3.5.2 Percentual de Modificação	56
3.5.3 Análise Térmica	60
3.5.4 Quimiluminescência	61
3.6 MISTURAS	61
3.6.1 Caracterização das misturas	66
3.6.1.1 Dureza	66
3.6.1.2 Resistência ao Impacto	66
3.6.1.3 Medidas de tensão-deformação	66
3.6.1.4 Teste de Inchamento	68
3.6.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	69
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
4.1 HIDROGENAÇÃO DE BORRACHA NATURAL (NR), POLIBUTADIENO (BR) E POLI (ESTIRENO-CO-BUTADIENO) (SBR)	70
4.1.1 Caracterização qualitativa das amostras hidrogenadas por FTIR	70
4.1.2 Caracterização quantitativa das amostras hidrogenadas	76
4.1.3 Caracterização dos subprodutos encontrados nas amostras hidrogenadas	83
4.1.4 Influência dos Parâmetros Reacionais e da Microestrutura na Hidrogenação por TSH	88
4.1.5 Comportamento térmico das amostras hidrogenadas	94
4.1.5.1 Transições térmicas	94
4.1.5.2 Estabilidade das amostras hidrogenadas	105
4.1.6 Estudo cinético das reações de hidrogenação	110
4.2 EPOXIDAÇÃO	114
4.2.1 Epoxidação de NR látex	114
4.2.2. Epoxidação de microgéis	118
4.3 EPOXIDAÇÃO OU HIDROGENAÇÃO DE BORRACHAS PARCIALMENTE MODIFICADAS	119
4.3.1 Epoxidação de amostras parcialmente hidrogenadas	120

4.3.2 Hidrogenação de amostras parcialmente epoxidadas	124
4.4 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DOS MICROGÉIS	129
4.5 COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS BORRACHAS HIDROGENADAS	131
4.6 AVALIAÇÃO DE MISTURAS: POLIOLEFINAS/BORRACHAS HIDROGENADAS	133
4.6.1 Misturas de NR com PP	133
4.6.2 Incorporação de microgéis de NR em matriz termoplástica	138
4.6.3 Avaliação da massa molecular do PP e sistema de reticulação da fase elastomérica	141
4.6.4 Misturas de SBR com HDPE e Incorporação de microgéis de SBR em matriz plástica	142
4.7 COMPORTAMENTO FRENTE AO INCHAMENTO	144
4.7.1 Óleo IRM 3	144
4.7.2 Solvente	146
4.8 EXTRUSÃO COMO PROCESSO DE MISTURAS DOS MICROGÉIS	147
4.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS	153
5. CONCLUSÕES	154
6. TRABALHOS FUTUROS	157
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158

ÍNDICE DE FIGURAS

2. Revisão Bibliográfica

- Fig.2.1: Estruturas da borracha natural, polibutadieno *cis-trans* 1,4 e poli(estireno-co-butadieno). 3
- Fig. 2.2: Fotomicrografia de um microgel de NR, em duas magnificações diferentes, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). 6
- Fig.2.3: Representação esquemática da reação de hidrogenação catalítica a partir do Hidrato de Hidrazina e peróxido de hidrogênio. 7
- Fig.2.4: Representação esquemática da reação entre a hidrazina e o peróxido de hidrogênio em excesso. 8
- Fig.2.5: Representação esquemática da reação de desproporcionamento da diimida, gerando hidrazina e nitrogênio. 8
- Fig.2.6: Representação esquemática da reação de hidrogenação a partir do reagente TSH. 9
- Fig.2.7: Ácido p-toluenosulfínico e dissulfeto de di(p-tolil) provenientes da decomposição do TSH originando sulfona. 10
- Fig.2.8: Representação esquemática da reação de hidrogenação para a NR, BR e SBR com os três isômeros, *cis- trans* 1,4 e unidades 1,2. 11
- Fig.2.9: Representação esquemática da reação de redução do eteno pela diimida envolvendo um estado de transição. 12
- Fig.2.10: Representação esquemática do mecanismo H_2N-NH_2 / sistema redox H_2O_2 13
- Fig.2.11: Representação da reação de termólise do TSH e posterior adição dos hidrogênios à dupla ligação. 13

Fig.2.12: Representação das estruturas do Óxido de Etileno (I), óxido de Trimetileno (II) e Tetrahidrofurano (III).	15
Fig.2.13: Representação esquemática da reação de epoxidação de dienos via ácido perfórmico gerado <i>in situ</i> .	16
Fig.2.14: Representação esquemática da reação de epoxidação com os três isômeros, <i>cis-trans</i> 1,4 e unidades 1,2.	16
Fig.2.15: Representação esquemática de produtos secundários gerados pela abertura do anel epóxido ^[63] .	17
Fig.2.16: Esquema da reação secundária com produção de anéis furano.	17
Fig.2.17: Esquema do processo de reticulação de uma borracha epoxidada.	18
Fig.2.18: Representação esquemática do mecanismo dito “butterfly” para a reação de epoxidação de alcenos proposta por Bartlett.	19
Fig.2.19: Esquema do mecanismo proposto por H. Kwart e D. M. Hoffman.	20
Fig.2.20: Representação esquemática de um termograma dQ/dt versus temperatura.	27
Fig.2.21: Termograma demonstrativo das temperaturas de (a) transição vítrea, T _g ; (b) Cristalização, T _c e (c) Fusão, T _m .	28
Fig.2.22: Esquema mostrando o mecanismo de Russel o qual é assumido ser o mecanismo predominante responsável pela CL.	33
Fig.2.23: Esquema da evolução da morfologia durante a vulcanização dinâmica, segundo Radusch.	38
Fig.2.24: Mecanismos de ataque à molécula de borracha pelos diferentes agentes de vulcanização existentes.	39
Fig.2.25: Reação entre a molécula de borracha e o agente de cura ou vulcanização.	39

Fig.2.26: Representação da reação de reticulação com BMI. 40

Fig.2.27: Variação das propriedades físicas de elastômeros vulcanizados em função do grau de reticulação. 42

3. Experimental

Fig.3.1: Espectro de FTIR expandido do reagente TSH e do subproduto, ácido p-toluenosulfínico, originado na sua decomposição termolítica. 55

Fig.3.2: Espectro de RMN de ^1H de uma amostra SBR hidrogenada usando o TSH, na qual observa-se a presença do subproduto, o ác. p-toluenosulfínico, na região a 7,7 ppm e 2,7 ppm. 55

Fig. 3.3: Curva termogravimétrica (TG) e primeira derivada (DTG) de uma reação de decomposição. 61

Fig. 3.4: (a) Câmara de mistura fechada, (b) Curva típica da evolução do torque em função do tempo obtida em um reômetro de torque. 63

Fig. 3.5: a) Corpo de prova fixado nas garras para teste de tensão-deformação, (b) Modelo da faca de corte utilizada para a obtenção dos corpos de prova. 67

Fig. 3.6: Curva típica de ensaio de tensão-deformação, PP/NR reticulado com BMI/DCP. 68

4. Resultados e Discussões

Fig.4.1: Espectro de FTIR da amostra SBR látex hidrogenada sob o sistema Hidrazina/C=C/H₂O₂ 1/1/1, temperatura de 50°C, e catalisador H₃BO₃. 71

Fig.4.2: Espectros de FTIR expandidos (a) NR e (b) NR microgel e suas respectivas amostras hidrogenadas. 72

Fig.4.3: Espectros de FTIR (a) BR cis, (b) BR 47, (c) BR 70 e (d) BR microgel não hidrogenada e suas respectivas amostras hidrogenadas. 74

Fig.4.4: Espectros de FTIR (a) SBR32, (b) SBR62 e (c) SBR microgel não hidrogenada e suas respectivas amostras hidrogenadas.	75
Fig. 4.5: Espectros de RMN de ^1H para as amostras NR e H_NR com graus de 20% e 95% de hidrogenação.	76
Fig.4.6: Espectros de RMN de ^1H para as amostras (a) NR e H_NR evidenciando a isomerização, (b) Região 1,4-1,8 ppm ampliada visualizando o aumento gradativo do sinal a 1,60 ppm.	77
Fig. 4.7: Espectros de RMN ^1H para as amostras (a) BR cis e H_BR cis com graus de hidrogenação de 26% e 50%; (b) BR47 e H_BR47 com graus de hidrogenação de 43% e 53%.	78
Fig. 4.8: Espectros de RMN ^1H para as amostras (a)SBR32 e H_SBR32 com graus de hidrogenação de 26% e 96%; (b) SBR62 e H_SBR62 com graus de hidrogenação de 12% e 27%.	79
Fig. 4.9: Espectro de (a) FTIR da SBR32 e (b) RMN de ^1H da BR47 e suas amostras hidrogenadas.	83
Fig. 4.10: Espectros de RMN de ^1H das amostras H_BR47(53%), H_BR70(56%) e H_SBR62(30%) após procedimento de extração.	84
Fig. 4.11: Amostras com diferentes teores de 1,2 hidrogenadas (a) BRcis e (b) SBR32 evidenciando a tendência do subproduto por unidades 1,2.	85
Fig.4.12: Curvas TG e DTG (a) p-Toluenosulfonilhidrazina (TSH) e (b) H_SBR(76%) com alto conteúdo de subproduto.	87
Fig. 4.13: Grau de hidrogenação em função do tempo para NR. Temperatura reacional de 112°C e 130°C; relação molar TSH/C=C: 0,5/1; 1/1 e 2/1. Reag. de hidrogenação: TSH	89
Fig. 4.14: Grau de hidrogenação em função do tempo para (a) BRcis e (b) SBR32. T: 112°C e 130°C; relação molar TSH/C=C: 0,5/1; 1/1 e 2/1. Reag. de hidrog.: TSH	90

- Fig. 4.15: Influência da massa molecular (viscosidade Mooney) de NR sobre o rendimento da hidrogenação. ● NR com 93 Unidades Mooney de viscosidade e ■ NR com 64 Unidades Mooney de viscosidade. Condições reacionais: TSH/C=C 1/1 a 112°C. 91
- Fig. 4.16: Consumo das ligações duplas versus tempo para amostras de H_BR com 2%, 54% e 66% de 1,2, respectivamente. Relação molar TSH/C=C 0,5/1 a 112°C. 92
- Fig.4.17: Influência da microestrutura no consumo das ligações duplas para amostras de H_BR e H_SBR com diferenciados percentuais de 1,2. Relação molar TSH/C=C 0,5/1 a 112°C. 93
- Fig.4.18: Comportamento da Temperatura de transição vítrea observada em amostras de NR e SBR hidrogenadas, em função do grau de hidrogenação a diferentes condições reacionais. 94
- Fig. 4.19: (a) Aumento da temperatura de transição encontrada com o tempo reacional para as diferentes condições reacionais aplicadas, (b) Termograma de DSC das amostras com graus de hidrogenação de 59%; 76%; 79% e 100%, determinada por iodometria. 96
- Fig.4.20: (a) Influência do grau de hidrogenação sobre a temperatura de transição; (b) Termograma de DSC para uma amostra pouco hidrogenada, apresentando duas transições distintas. 97
- Fig.4.21: Tg versus grau de hidrogenação para as amostras (a) BR47e BR70, (b) SBR32 e SBR62. TSH/C=C 1/1 a 112°C. 101
- Fig. 4.22: Tg versus Grau de hidrogenação para as amostras SBR62 e BR70, influência do estireno. 102
- Fig.4.23: Termogramas de DSC da NR microgel (a), SBR microgel (b) e BR microgel (c) e suas amostras hidrogenadas a diferentes tempos reacionais. 104
- Fig.4.24: Curva TG da amostra de NR e H_NR com diferentes graus de hidrogenação. 105

Fig. 4.25: Efeito do grau de hidrogenação sobre o valor da temperatura no máximo da curva DTG.	106
Fig.4.26: Temperatura máxima da DTG obtida para os microgéis hidrogenados.	108
Fig. 4.27: Cromatograma obtido na análise de Quimiluminescência para as amostras de BR referência e H_BRcis (76%)	108
Fig. 4.28: Cromatograma obtido na análise de Quimiluminescência para a amostra de H_BRcis (59%) apresentando dois eventos.	110
Fig. 4.29: Tratamento cinético em função do decaimento das ligações duplas.	113
Fig.4.30: Grau de epoxidação versus tempo da NR látex com diferentes modos de adição dos reagentes.	115
Fig. 4.31: Espectro de FTIR da amostra de NR látex e suas respectivas amostras epoxidadas.	116
Fig. 4.32: Espectro de RMN de ^1H da amostra de NR látex e suas respectivas amostras epoxidadas.	117
Fig.4.33: Tg versus Grau de Epoxidação.	118
Fig. 4.34: Espectro de FTIR expandido da amostra de SBR microgel e sua respectiva amostra epoxidada.	119
Fig. 4.35: Espectros de ATR-FTIR para as amostras parcialmente hidrogenadas e posteriormente epoxidadas (a) H_NR e(b) H_NR microgel.	121
Fig. 4.36: Espectros de ATR-FTIR para as amostras parcialmente hidrogenadas e posteriormente epoxidadas (a) H_SBR32 e (b) H_BR mic.	122
Fig. 4.37. Espectros de FTIR das amostras parcialmente epoxidadas e posteriormente hidrogenadas (a) NR_ep9%, (b) SBR32_ep8% e (c) BR55_ep6% .	125

Fig.4.38: Espectros de RMN de ^1H das amostras (a) NR, NR_ep9% e H_NRrep9_3al, (b) SBR32, SBR32_ep8% e H_SBR32ep8_3al.	126
Fig.4.39: Espectro de RMN de ^1H da amostra SBR32_ep31% e sua respectiva amostra hidrogenada.	129
Fig. 4.40: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de NR microgel, SBR microgel, BR microgel e suas respectivas amostras hidrogenadas e epoxidadas.	130
Fig.4.41: Curvas de tensão x deformação das borrachas não modificadas e hidrogenadas de (a) NR e H_NR (21% e 56% Hid), (b) SBR32, H_SBR32 (78% e 96% Hid) e (c) BRcis e H_BRcis(71%).	131
Fig. 4.42: Comportamento tensão x deformação para as misturas contendo NR (Pale crepe) ou H_NR (40%) com PP (IF=2) usando como agente de reticulação o sistema BMI/DCP (3/0,3phr).	134
Fig.4.43: Análise de MEV das amostras (a) Am1:NR +PP+BMI/DCP, (b) Am2:NR (BMI/DCP)+PP e (c) Am3:H_NR hidrogenada 40% +PP.	135
Fig. 4.44: Comportamento tensão x deformação para as misturas contendo NR- Pale Crepe (PC) e GEB1(G) com PP homo(IF2) e PP copo(IF80) e agente de reticulação BMI/DCP (3/0,3phr).	136
Fig. 4.45: Análise de MEV das amostras (a) Am1: NR(PC)+PP(Hom)+BMI/DCP; (b) Am 5: NR(GEB1)+PP(Hom)+BMI/DCP e (c) Am6:NR(PC)+PP(CP)+BMI/DCP.	137
Fig. 4.46: Comportamento tensão x deformação para as misturas contendo NR microgel e NR microgel hidrogenada (10-40%) com PP (Hom; IF2).	139
Fig.4.47: Análise de MEV das amostras (a) NRmic +PP e (b) NRmic hidrogenada (10-20%) +PP.	140
Fig. 4.48: Comportamento tensão x deformação para as misturas contendo NR (Pale Crepe) e NRmic com PP homopolímero cujos IF são 2 e 10 .Agente de reticulação	141

BMI/DCP (3/0,3phr).

Fig. 4.49: Comportamento mecânico tensão x deformação para as misturas contendo NR (Pale Crepe) com PP variando-se o sistema de reticulação. 142

Fig. 4.50: Comportamento tensão x deformação para as misturas contendo SBR microgel, SBR microgel hidrogenado cerca de 40% com HDPE e SBR borracha hidrogenada 53% (pré- misturada com BMI/DCP a 50°C) com HDPE. 143

Fig. 4.51: Análise de MEV das amostras (a) Am16: SBRmic + HDPE e (b) Am17: SBRmic hidrogenada cerca de 60% +HDPE e (c) Am15: SBRH53%(BMI/DCP)+HDPE. 144

Fig.4.52: Grau de inchamento das misturas de NR, H_NR, NRmic e H_NRmic com PP(IF2) frente ao óleo IRM3. 145

Fig. 4.53: Grau de inchamento das misturas 60/40 de SBR, H_SBR, SBRmic, H_SBRmic com HDPE e 60/40 de BR e H_BR com PP(IF2) frente ao óleo IRM3. 146

Fig. 4.54: Grau de inchamento das misturas 60/40 de NR, H_NR, NRmic, H_NRmic com PP frente ao solvente Tolueno, assim como das amostras de referência HDPE e PP(IF2). 147

Fig.4.55: Comportamento tensão x deformação para as misturas 5/95 (% em massa) dos microgels de NR e BR, hidrogenados ou não, com PP homo e PP copo, cujos corpos de prova foram obtidos por compressão. 148

Fig. 4.56: Comportamento tensão x deformação para as misturas 5 /95 (% em massa) dos microgels de NR e BR, hidrogenados ou não, (a) PP homo e (b) PP copo, cujos corpos de prova foram obtidos por injeção. 149

Fig. 4.57: Dureza Shore A e resistência ao Impacto (J/m) das amostras injetadas de NR microgel e BR microgel misturadas com PP Copo e PP Homo , cuja designação está descrita na Tabela 4.18. 152

INDICE DE TABELAS

3. Experimental

Tabela 3.1. Amostras estudadas	45
Tabela 3.2. Características das amostras em estudo, segundo o fornecedor ou determinadas experimentalmente.	46
Tabela 3.3. Condições reacionais de hidrogenação de borrachas diênicas e microgéis.	48
Tabela 3.4. Concentrações do meio reacional (mol/L) para as hidrogenações não catalíticas conforme as relações molares descritas na Tabela 3.3	48
Tabela 3.5. Concentrações do meio reacional (mol/L) para as hidrogenações catalíticas conforme as relações molares descritas na Tabela 3.3.	49
Tabela 3.6. Condições reacionais para a epoxidação de amostras em solução. Solvente tolueno.	50
Tabela 3.7. Concentrações do meio reacional (mol/L) para as epoxidações conforme as relações molares descritas na Tabela 3.6.	50
Tabela 3.8. Estudo da metodologia de adição dos reagentes H ₂ O ₂ e HCOOH. Condições reacionais: H ₂ O ₂ /C=C/ HCOOH 1/2/1; drc de 20%.	51
Tabela 3.9. Absorções monitoradas na análise de FTIR.	53
Tabela 3.10. Sinais característicos dos hidrogênios monitorados na análise de RMN de ¹ H	56
Tabela 3.11. Propriedades do PP e do HDPE usados nas misturas realizadas, dados do fornecedor.	62
Tabela 3.12. Condições de mistura usadas em câmara fechada. Rotação dos rotores foi mantida a 70 rpm.	62

Tabela 3.13. Código usado para as formulações efetuadas. O símbolo PC indica Pale crepe; GEB indica granulado escuro brasileiro e copo=copolímero. 64

4. Resultados e Discussão

Tabela 4.1. Grau de hidrogenação (mol%) obtido a partir da relação entre os hidrogênios unitários das unidades 1,4 e hidrogênio do estireno (designada por RelHid) e pela fórmula(Eq.19) descrita por Sarkar e colaboradores ^[84] usando dados da análise de RMN de ¹H. 80

Tabela 4.2. Grau de hidrogenação obtido via titulação iodométrica e via análise por RMN de ¹H(solvente CDCl₃). 81

Tabela 4.3. Análises de CHN realizada para algumas amostras hidrogenadas. 82

Tabela 4.4. Grau de cristalinidade obtido a partir da análise de DSC. ΔH padrão do PE=293 J/g ^[39]. Rampa a 10°C/min; valores obtidos na segunda corrida de DSC. 99

Tabela 4.5. Transição vítrea (Tg) e temperatura de fusão (Tm) para os microgéis de NR, BR e SBR e suas respectivas amostras hidrogenadas. 104

Tabela 4.6. Influência do subproduto na estabilidade das amostras de H_BR47 e H_BR70. 107

Tabela 4.7. Resultados de Quimiluminescência 109

Tabela 4.8. Valores das constantes aparente de velocidade k de 1^a ordem obtidos a partir do gráfico da Figura 4.28. 113

Tabela 4.9. Resultados complementares obtidos para as amostras parcialmente hidrogenadas submetidas a epoxidação. Sistema reacional H₂O₂/C=C/ HCOOH na proporção 3/2/2 e temperatura de 50°C. 123

Tabela 4.10. Resultados de DSC e TGA para as amostras NRep9%, SBRep8% e BRep6% e suas respectivas amostras hidrogenadas. 127

Tabela 4.11. Valores de tensão e alongamento na ruptura das amostras hidrogenadas submetidas a teste mecânico.	132
Tabela 4.12. Valores de tensão de ruptura, alongamento de ruptura e o valor do módulo de Young e dureza das misturas 60/40 de NR/PP realizadas.	134
Tabela 4.13. Valores de tensão e alongamento na ruptura, valor do módulo de Young e dureza das misturas 60/40 NR/PP realizadas.	139
Tabela 4.14. Valores de tensão e alongamento na ruptura, valor do módulo de Young e dureza das misturas 60/40 de NR microgel/PP realizadas.	139
Tabela 4.15. Quadro comparativo dos valores de tensão e alongamento na ruptura, valor do módulo de Young e dureza das misturas realizada com NR, em massa (borracha) e microgel, hidrogenadas ou não.	141
Tabela 4.16. Valores de tensão de ruptura, alongamento de ruptura e o valor médio do módulo de Young e dureza das misturas de SBR e SBR microgel realizadas.	143
Tabela 4.17. Valores médios de resistência à tensão no limite máximo (LRT), alongamento na ruptura (ϵ) e módulo de Young (E) para as misturas 5/95 (% em massa) de NRmicrogel e/ou BRmicrogel misturadas com PP _{Homo} ou PP _{copo} .	150
Tabela 4.18. Valores de Impacto Izod a 23°C para as amostras 5/95 (% em massa) de NRmicrogel e BRmicrogel misturadas com PP _{Homo} ou PP _{Copo} e seus respectivos desvios padrões médios.	152

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BR – borracha de polibutadieno

BRcis – borracha de polibutadieno cis

BR47 – borracha de polibutadieno 47% vinílico

BR70 – borracha de polibutadieno 70% vinílico

C_p – capacidade calorífica a pressão constante

CL - quimiluminescência

dΔQ/dT – diferencial da variação de calor pela diferencial de temperatura

DSC – Calorimetria Exploratória de Varredura

DTG- primeira derivada da curva termogravimétrica

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier

IR –Índice de refração

FTIR- Infravermelho com transformada de Fourier

k –Constante de Boltzmann

L₀ - Comprimento inicial

L - Comprimento final

ln – logaritmo natural

MCPBA - ácido metacloroperbenzóico

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NR – Borracha natural

phr- partes por cem de borracha

ppm – partes por milhão

Q – Grau de inchamento

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

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SBR- borracha de estireno- butadieno

SBR32- borracha de estireno- butadieno com 32% de unidades vinilas

SBR62- borracha de estireno- butadieno com 62% de unidades vinilas

T – temperatura absoluta

t- tempo

Tg- Temperatura de transição vítrea

TGA_ análise termogravimétrica

Tm – Temperatura de fusão cristalina

Tc – Temperatura de cristalização

UM- unidade Mooney

V – volume

ϵ - deformação em alongação uniaxial

σ - tensão

RESUMO

O interesse envolvendo a modificação química de polímeros justifica-se por ser uma alternativa para obtenção de novos materiais com propriedades específicas e diferenciadas do polímero de partida.

Uma variedade de borrachas diênicas, principalmente, NR, BR e SBR são extensamente usadas no setor automobilístico, porém, apresentam desvantagens quanto a sua resistência a óleo, estabilidade térmica e resistência oxidativa.

Através da hidrogenação, materiais com boa estabilidade térmica e oxidativa tem sido obtidos e descritos na literatura. Igualmente, a epoxidação é proposta e utilizada para obtenção de materiais mais resistentes a fluídos, mais estáveis termicamente e com viscoelasticidade diferenciada.

O presente trabalho envolve o estudo de métodos de hidrogenação de polidienos assim como da viabilidade de epoxidação de NR, na forma látex, e de SBR microgel, visando-se estabelecer as condições reacionais mais favoráveis e os fatores capazes de influenciar o rendimento reacional. Estudos preliminares envolvendo a hidrogenação e a epoxidação nesta seqüência ou de forma inversa foram realizados com o intuito de se produzir um material resistente à temperatura, a fluídos orgânicos e à oxidação.

Misturas de matrizes termoplásticas, PP ou HDPE, e borrachas parcialmente hidrogenadas, reticuladas dinamicamente ou não, foram obtidas em câmara de mistura e suas propriedades avaliadas. Microgéis de NR e BR, não hidrogenados e parcialmente hidrogenados, foram incorporados em matrizes de PP para avaliar a aptidão destes materiais como modificadores da resistência ao impacto do PP.

ABSTRACT

Chemical modification in polymers are justified because they are an alternative to obtain new materials with properties that are specific and different from the starting material

A broad range of dienic rubbers, specially, NR, BR and SBR are extensively used in the automobilist sector, however, they present disadvantages when the desired application considers good oil resistance, thermal stability and oxidation resistance.

Through hydrogenation, materials with a good thermal stability as well as the oxidative resistance were obtained and related in the literature. In the same way, the epoxidation appears as an alternative to the production of materials with a high resistance to fluids and higher thermal stability, as well as different viscoelastic properties.

In the present work, methods of hydrogenation were investigated as well as the epoxidation viability of NR, in the latex form, and the SBR microgel, with the objective to establish the favorable reaction conditions and define the factors that influence the reaction rate. Preliminary studies about hydrogenation followed by epoxidation or epoxidation followed by hydrogenation were made to produce resistant material to temperature, organic fluids and oxidation.

Mixture of the thermoplastic matrix, PP or HDPE, and partial hydrogenated rubbers, dynamic vulcanized or not, were carried out in the mixer chamber and its properties studied. Microgels of NR and BR, partial hydrogenated or not hydrogenated, were incorporated in PP matrix to determine the ability of these materials as impact resistance modification on PP.

1. INTRODUÇÃO

Muitas qualidades e características exigidas para um artefato de borracha, como propriedades mecânicas adequadas, boa resistência às intempéries, alta resistência a óleos e à oxidação, boa flexibilidade a baixas temperaturas e boa estabilidade térmica, geralmente não são alcançadas a partir de um único polímero, mas a partir de um composto (mistura ou blenda), constituído de dois ou mais polímeros primários além de aditivos e agentes de reticulação ^[1]. Nos últimos anos, a mistura de borrachas/poliiolefinas tem sido amplamente descrita, no intuito de somar as propriedades particulares de cada componente a um único material e facilitar o processamento deste material. Mesmo assim, nem todas as exigências acima descritas são alcançadas através da simples mistura de matérias-primas disponíveis comercialmente, e uma modificação química de um dos componentes pode trazer vantagens, além de tornar possível o uso dos produtos em aplicações ainda não exploradas.

Diferentes tipos de modificações químicas têm sido descritas na literatura, destacando-se as reações de sulfonação ^[2,3], maleinização ^[4,5], epoxidação ^[6-9] e hidrogenação ^[9-12]. Resultados de trabalhos desenvolvidos recentemente pelo nosso grupo ^[8,13,14] demonstraram que a epoxidação provoca um aumento na temperatura de transição vítrea da borracha, fenômeno que está relacionado ao mecanismo de relaxação de cadeia e, conseqüentemente, no controle da dissipação de energia. Além disso, observou-se que a epoxidação exerce uma grande influência sobre as propriedades viscoelásticas de determinadas borrachas comerciais (S-BR, S-SBR) no estado fundido, além de melhorar a resistência a óleos.

Estudos sobre a hidrogenação de elastômeros insaturados têm sido realizados com o objetivo principal de melhorar a estabilidade térmica e a degradação oxidativa ^[9,10,11,15,16]. Os primeiros experimentos realizados utilizaram um sistema catalítico; porém, devido ao alto custo dos materiais, aparelhagem e a dificuldade de remoção do resíduo de catalisador, geralmente, um metal pesado, novos métodos têm sido investigados. Um dos métodos estudados ^[17], que não necessita de catalisador e tem-se demonstrado eficaz, é o sistema que utiliza o reagente p-tolueno-sulfonilhidrazida (TSH), a partir do qual é formado “*in situ*” o agente de hidrogenação, a diimida (NH=NH).

A partir da modificação da estrutura interna dos polímeros, novos produtos com características e propriedades diferenciadas são formados, ampliando, desta forma, o campo de aplicação do polímero primário, sem alterar a sua rota de síntese. Da mesma forma, microgéis (cargas nanométricas) obtidos a partir da reticulação de látices de borrachas comerciais, como SBR, NBR e NR [6,16,19] podem igualmente serem modificados ou funcionalizados gerando novas nanocargas com estrutura similar à matriz polimérica.

O tema deste trabalho engloba a modificação química de polidienos e a avaliação de suas propriedades, bem como a obtenção de nanocargas especiais a partir da reticulação de látices e posterior modificação química destes microgéis.

Os objetivos específicos são:

- * Obtenção de materiais com propriedades diferenciadas através das reações de hidrogenação e epoxidação;
- * Obtenção de misturas a partir dos materiais modificados (borrachas e/ou microgéis funcionalizados; epoxidados e/ou hidrogenados).

Para alcançar os objetivos acima propostos, metas específicas foram estabelecidas, como:

- * Estudo e determinação das melhores condições reacionais para a hidrogenação e epoxidação de amostras de borrachas (em solução e em látex);
- * Obtenção de microgéis a partir de látex e sua posterior modificação (hidrogenação e epoxidação);
- * Caracterização dos materiais modificados quanto ao grau de modificação e avaliação de suas propriedades térmicas e oxidativas;
- * Avaliação do comportamento dos materiais modificados em misturas com poliolefinas
- * Avaliação do comportamento dos microgéis em matrizes de PP, como modificadores de impacto da matriz de PP.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os polímeros podem ser classificados quanto a sua estrutura química, método de síntese, características tecnológicas e comportamento mecânico. De acordo com o comportamento mecânico os polímeros são divididos em três grandes grupos: fibras, borrachas ou elastômeros e plásticos [20].

Dentre os elastômeros, borracha natural (poli-cis 1,4-isopreno), borracha de estireno-butadieno e polibutadieno são extensamente usados na indústria de pneus e afins devido as suas características elastoméricas. A Fig. 2.1 apresenta as respectivas unidades estruturais destes elastômeros.

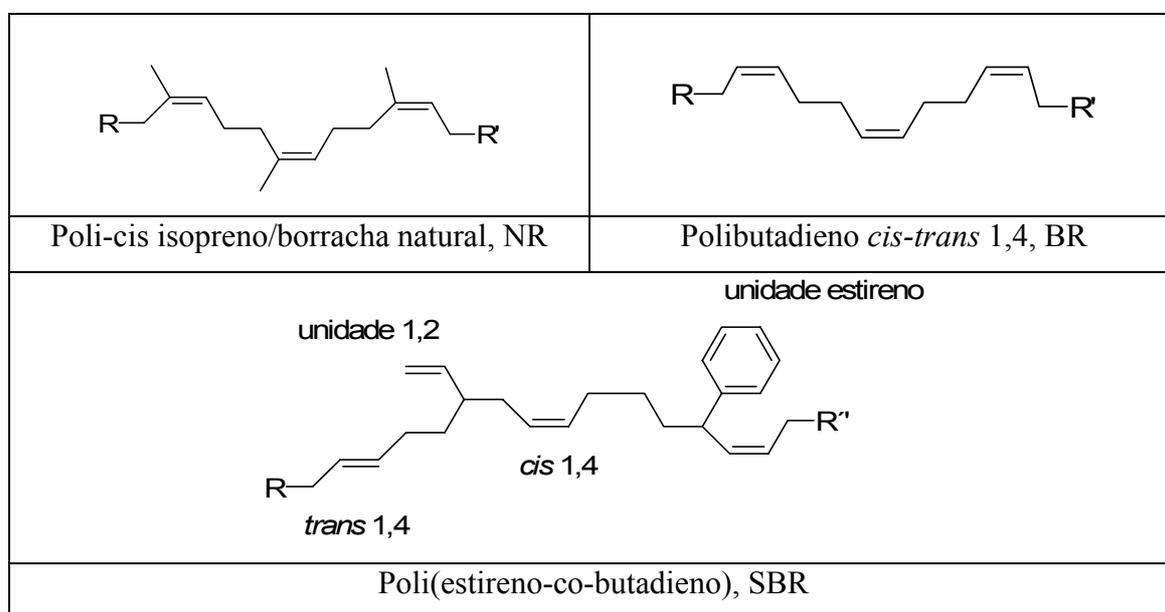


Fig.2.1: Estruturas da borracha natural, polibutadieno *cis-trans* 1,4 e poli(estireno-co-butadieno).

A forma com que estes são obtidos e comercializados pode diferir entre a forma látex ou em massa. Atualmente, pesquisas envolvendo a transformação da borracha na forma látex e microgel, bem como a avaliação de suas propriedades e aplicabilidade tem sido realizadas [20,21].

2.1.1 Látex

Muitas plantas produzem uma “emulsão”, também referida como látex, a qual é uma dispersão coloidal de partículas de polímero em um meio aquoso. O látex é obtido da coleta deste líquido que escoa por esvaziamento por punção da planta [22].

Plantas produtoras de látex pertencem a diferentes famílias botânicas e são predominantemente encontradas em climas tropicais. Atualmente, a “*Hevea brasiliensis*” é a mais cultivada. A maior produção é retida pela Malásia seguida pela Indonésia e Tailândia [22]. Há outras, como a guayule (*Parthenium argentatum*) cultivada no México e a Guttapercha e a Balata (ambas da família Saponacea).

Através da evaporação da água do látex ou por coagulação ácida seguida de secagem pode-se obter borracha natural sólida (em massa). O agente coagulante usado é, geralmente, o ácido fórmico ou o ácido acético. O processo de secagem do coágulo comumente utilizado é a secagem por exposição a fumaça, a partir do qual borrachas do tipo RSS (ribbed smoked sheet) são produzidas [23].

Um “grade” superior chamado Pale Crepe é obtido da seguinte forma: o látex é diluído a 20% e coagulado de forma fracionada ou, alternativamente, por descoramento, para remover a fração contendo o pigmento β -caroteno. A coagulação é feita por ácido fórmico, seguida de moagem, e a secagem é feita por ar quente, sendo mais rápida que o processo de defumação [24]. As impurezas da borracha são removidas através de lavagem em um sistema contendo rolos em série. Para obtenção de “grades” bem claros, bissulfito de sódio é adicionado antes da coagulação [23].

Uma composição média do látex de borracha natural engloba: 89.3-92.5% de hidrocarbonetos da borracha; 2,5-3,2% de extraíveis em acetona, 2,5 a 3,5% de proteínas, 2,5 a 3,5% de umidade e 0,15 a 0,5% de resíduos. Os componentes hidrocarbônicos da borracha consistem em 99,9% de unidades *cis*-1,4 isopreno para a NR obtida da *Hevea brasiliensis* e da guayule. O isômero *trans*- 1,4 isopreno está presente na NR obtida dos tipos Guttapercha e Balata [25].

A rota de polimerização em emulsão, no qual o polímero é sintetizado a partir de uma emulsão do monômero vinil e/ou dieno estabilizado em água, produz um polímero látex (ou seja, uma dispersão de microesferas). Após sua secagem obtém-se o polímero sólido [24,26]. Os produtos destas polimerizações foram inicialmente chamados de látex sintético ou polímero látex, mas logo foram referidos simplesmente como látex.

Industrialmente, polímeros látex incluem somente produtos da polimerização de dienos ou copolimerização em emulsão de dienos com estireno. Outros tipos de produtos preparados por polimerização em emulsão usando, por exemplo, metacrilato ou outros monômeros vinílicos são referidos como polímeros em emulsão. Aplicações destes estende-se para uso de tintas em emulsão e recobrimento de superfícies e adesivos [26].

2.1.2 Borrachas Sintéticas

Borrachas sintéticas são oriundas da indústria petroquímica. Podem ser produzidas por reações de poliadição, sendo as produzidas de monômeros diênicos as mais importantes e extensamente usadas. Borrachas diênicas são produzidas por homo ou copolimerização de diolefinas conjugadas ou ainda quando combinadas com outras olefinas, tanto que a cadeia polimérica retém instauração, permitindo que a borracha seja, posteriormente, vulcanizada a partir do enxofre ou outros compostos que promovam a interligação entre as cadeias. As polimerizações a partir de um único monômero resultam em homopolímeros, enquanto que as que envolvem dois ou mais monômeros diferentes produzem os copolímeros ^[23].

Com o advento da II Guerra Mundial (1939-1945) houve uma enorme aceleração do desenvolvimento dos polímeros sintéticos, como por exemplo, da borracha sintética SBR na Alemanha, por razão do fechamento de suas fronteiras com os países fornecedores de borracha natural ^[18].

2.1.3 Microgel ^[26-30,19,21]

Partículas funcionalizadas são preparadas diretamente por polimerização heterogênea, como, por exemplo, por polimerização em emulsão e polimerização em dispersão ou, ainda, pela modificação das partículas já existentes. Fatores como grande área superficial específica, alta mobilidade, fácil recuperação da dispersão e dispersibilidade reversível são determinantes para a obtenção de nano- ou micropartículas, assim como, para a definição de sua aplicabilidade ^[26].

Microgéis são definidos como macromoléculas reticuladas intramolecularmente. Apresentam, assim como os polímeros reticulados, uma estrutura tridimensional e superfícies fixas. São estáveis quando dispersos na fase líquida, solventes orgânicos ou água, não solubilizam, apenas incham na fase líquida. O princípio da síntese do microgel consiste na introdução de sítios de reticulação em dimensão micelar ou, em outras palavras, formar redes poliméricas dentro de uma estrutura pré-organizada ^[27].

Macromoléculas com características de microgel foram primeiramente detectadas por Staundinger e Husemann em 1930. Pesquisas desenvolvidas por N. B. Graham e J. Mão ^[8] demonstraram que a concentração do monômero e o parâmetro de solubilidade do solvente são os fatores mais importantes e que influenciam na formação do microgel ou macrogel. Evidenciaram, ainda, que a estabilização autoestérica

apresenta grande influência na formação de pequenas partículas de microgel e na prevenção de macrogelação.

Devido a sua especial estrutura e propriedades, microgéis são importantes, tipicamente, nas indústrias de tintas (como revestimentos) e de borracha. Podem, ainda, ser utilizados para imobilizar enzimas ou como matrizes no carregamento de outras substâncias biológicas [27,28].

Alguns estudos têm sido realizados sobre a produção de microgéis elastoméricos, bem como avaliação de suas propriedades [30,19]. Segundo os pesquisadores, os microgéis podem ser, posteriormente, funcionalizados originando partículas funcionalizadas com uma morfologia de fase definida.

Além disto, o efeito da adição de microgéis elastoméricos, Fig. 2.2, como carga em compostos de borracha, tem sido estudados. O fato de poder-se gerar uma carga nanométrica com a mesma estrutura química da matriz, e, portanto não apresentar problemas de incompatibilidade tem motivado este estudo [21].

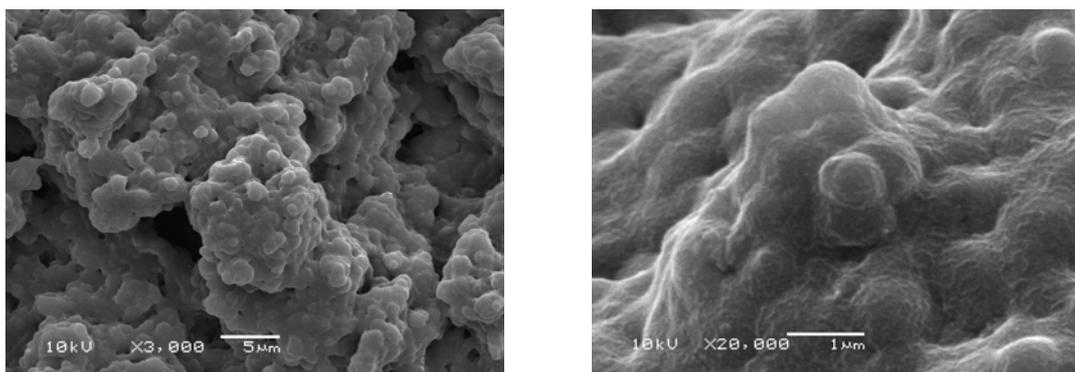


Fig. 2.2: Fotomicrografia de um microgel de NR, em duas magnificações diferentes, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE POLIDIENOS

2.2.1 Hidrogenação

A reação de hidrogenação de polidienos consiste na adição de átomos de hidrogênio à ligação dupla presente. Diversas são as metodologias utilizadas, destacando-se as catalíticas (homogêneas e heterogêneas) e as não catalíticas.

Nas hidrogenações catalíticas, a diimida (N_2H_2) é formada a partir da reação entre o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o hidrato de hidrazina ($NH_2NH_2.H_2O$) na

presença de catalisador, como o H_3BO_3 [15]. A Figura 2.3 apresenta esquematicamente a formação da diimida e o subsequente ataque à dupla ligação.

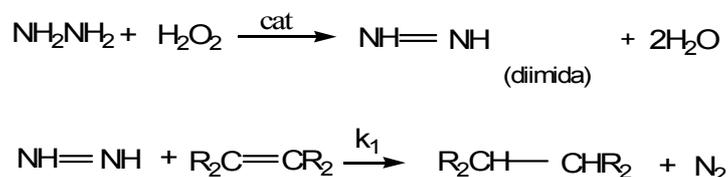


Fig.2.3: Representação esquemática da reação de hidrogenação catalítica a partir do Hidrato de Hidrazina e peróxido de hidrogênio [31]

Nas hidrogenações catalíticas heterogêneas, a espécie catalítica e o substrato encontram-se em 2 fases diferentes [32]. A hidrogenação é realizada sob agitação e atmosfera de hidrogênio, sendo o produto, posteriormente, isolado por filtração e evaporação do solvente. A eficiência da catálise heterogênea depende da área superficial e natureza do suporte.

Nas hidrogenações catalíticas homogêneas [32] a espécie catalítica ativa é dispersa no polímero, cuja característica principal é a ativação da hidrogenação molecular pelo complexo de metal de transição em solução e subsequente transferência do hidrogênio ao substrato insaturado. Possui maior seletividade quando comparada ao sistema heterogêneo, além de uma maior facilidade em estudar o mecanismo envolvido no ciclo catalítico. A hidrogenação catalítica homogênea pode ser realizada a partir de dois diferentes tipos de catalisadores:

- a) catalisadores do tipo Ziegler: consiste da mistura de um metal alquila do grupo I a III (conhecidos como co-catalisadores) e um sal de metal de transição do grupo IV a VIII (sendo o catalisador). Hidrogenações de olefinas usando catalisadores tipo Ziegler a base de cobalto, cromo e titânio em combinação com co-catalisador alquilaluminio foram inicialmente estudados por Breslow.
- b) catalisadores usando metal Nobre: possuem a capacidade de suportar olefinas com diferentes grupos funcionais e mostram uma interessante seletividade. Um dos principais problemas na hidrogenação de homopolímeros ou copolímeros com diferentes grupos funcionais é sua compatibilidade com os catalisadores. Uma das grandes descobertas da história foram os catalisadores de Wilkinson's,

os quais oferecem notável atividade bem como seletividade com respeito às duplas ligações C=C na presença de outros grupos funcionais redutores.

Hong-Quan Xie e colaboradores ^[31], em seus estudos sobre a hidrogenação catalítica de látex de borracha nitrílica, relatam que, embora a reação entre a diimida e as duplas ligações mostrada na Figura 2.3 seja predominante, quando a quantidade de peróxido de hidrogênio for superior às duplas ligações presentes, a reação secundária mostrada na Figura 2.4 tende a prevalecer.

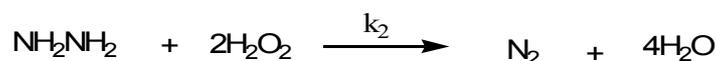


Fig. 2.4: Representação esquemática da reação entre a hidrazina e o peróxido de hidrogênio, em excesso ^[31].

Y. He et al ^[15], em seus estudos sobre hidrogenação catalítica de SBR látex, descrevem que a diimida é muito instável, reagindo consigo mesma e formando hidrazina e nitrogênio, como demonstrado na Figura 2.5. Stephen Hahn ^[37]descreve também que a diimida pode sofrer desproporcionamento, sendo a velocidade da reação (Figura 2.5), constante (k_3), mais rápida do que a velocidade de reação entre a diimida e as ligações duplas dos polímeros dienos, constante k_1 , Figura 2.3.

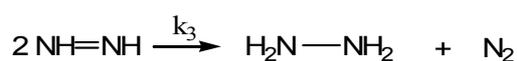


Fig.2.5: Representação esquemática da reação de desproporcionamento da diimida, gerando hidrazina e nitrogênio ^[10].

Industrialmente, a hidrogenação catalítica tem sido utilizada, porém tem sido relatados problemas ^[15,17,12,31] como segurança na pressurização do hidrogênio; alto custo dos equipamentos e catalisador; difícil remoção do catalisador; baixa eficiência resultante da solubilidade limitada do polímero, além de problemas ambientais e de execução levando pesquisadores a estudar outras rotas possíveis para tal.

Em vista disto, estudos envolvendo a hidrogenação dita não catalítica tem sido foco de várias pesquisas^[12,9,35]. Segundo os pesquisadores, com a hidrogenação não

catalítica elimina-se o problema de remoção do catalisador do solvente orgânico [36]. Além disto, relatam algumas vantagens associadas como a utilização de equipamentos e procedimento relativamente simples, estabilidade do reagente à temperatura ambiente e realização da reação à pressão atmosférica e sob N₂ [12].

As hidrogenações não catalíticas utilizam essencialmente o p-toluenosulfonilhidrazida (TSH) [9,17] ou ácido acético (2-amino-4-tiazolil) como reagente de hidrogenação. O agente de hidrogenação, a diimida (N₂H₂), é formado “*in situ*” a partir da decomposição do TSH como representado esquematicamente na Figura 2.6.

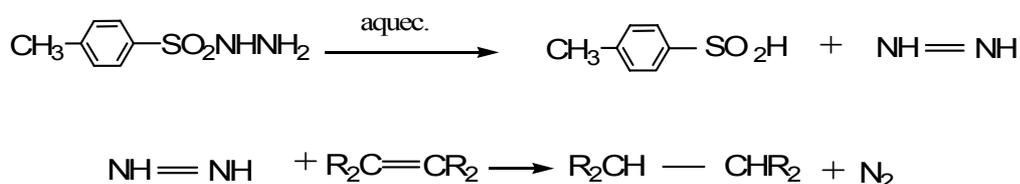


Fig.2.6: Representação esquemática da reação de hidrogenação a partir do reagente TSH [9, 17].

Mango e seus colaboradores [11], ao estudarem a hidrogenação de polímeros insaturados utilizando o TSH na proporção TSH/C=C 2/1, relatam que a taxa de hidrogenação depende da microestrutura do polímero e, no caso de polibutadienos, a reatividade do segmento vinílico é maior do que as unidades *cis e trans* 1,4.

Reações secundárias provenientes da reação de hidrogenação não catalítica, como isomerização, ataque dos fragmentos de hidrazina, despolimerização e ciclização são descritas por Azanam et al, entre outros [38-41], ao estudarem a modificação química de polidienos. J. Samran e seu grupo descrevem a ocorrência de isomerização *cis-trans* na hidrogenação de NR, e relatam que após um tempo reacional de 6 horas, a concentração de ambos isômeros torna-se igual. Phinyocheep e colaboradores [9] também relatam a ocorrência de isomerização *cis-trans* para *cis*-polibutadieno e copolímero dibloco isopreno-estireno, atribuindo como causa da isomerização *cis-trans* a formação de um complexo instável entre as ligações duplas e o subproduto ácido p-toluenosulfínico formado. Wang et al [34] e Podeska et al [42] em seus estudos sobre hidrogenação, descrevem a formação do ácido p-toluenosulfínico e do dissulfeto de di(p-tolil), Figura 2.7, provenientes da decomposição do reagente TSH, que seriam capazes de reagir tanto com as insaturações do grupamento vinílico, como com as

ligações insaturadas presentes na cadeia principal, competindo com a reação de hidrogenação.

D. K. Parker e R. F. Roberts ^[43] relatam, ainda, que estes subprodutos podem a partir de um processo de adição iônica e/ou radicalar com o substrato polimérico conduzir a grupos sulfonas e sulfetos pendentos na cadeia polimérica. Para prevenir esta adição, Wang et al ^[33] introduziram no meio reacional agentes antioxidantes, como o Irganox 1010, que preveniriam a adição dos radicais livres presentes no meio reacional ^[42]. Stephen ^[37] em seus estudos de hidrogenação de butadieno e isopreno utilizou uma amina terciária, tri-n-propilamina, para eliminar as reações laterais conduzidas pelos subprodutos formados da termólise do TSH.

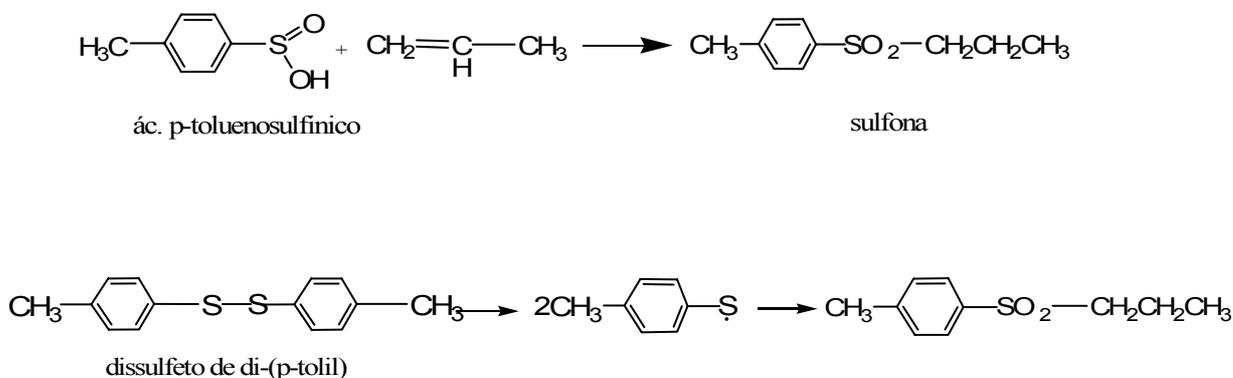
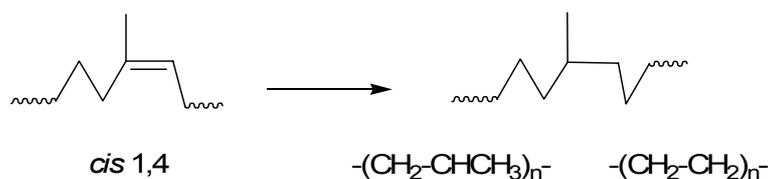


Fig.2.7: Ácido p-toluenosulfínico e dissulfeto di-(p-tolil) provenientes da decomposição do TSH originando sulfona ^[34].

Rachapudy et al ^[44] em seus estudos relatam que ao hidrogenar completamente todas as unidades *cis*-1,4 presentes na NR teremos a formação de um produto com estrutura molecular de um polímero alternado de etileno-co-propileno (EPR). Para o caso da completa hidrogenação das unidades *cis-trans* 1,4 presentes no butadieno teremos um PE (polietileno). Quando, ainda, unidades 1,2 estiverem presentes, é possível obter produtos que apresentem em sua estrutura segmentos de polietileno e de butileno, tendo-se um copolímero de etileno-butileno.

A reação de hidrogenação, envolvendo os 3 diferentes isômeros, *cis-trans* 1,4 e unidades 1,2, presentes nos polidienos em estudo, pode ser esquematicamente representada como na Figura 2.8 abaixo:

Borracha natural (NR)



BR e SBR

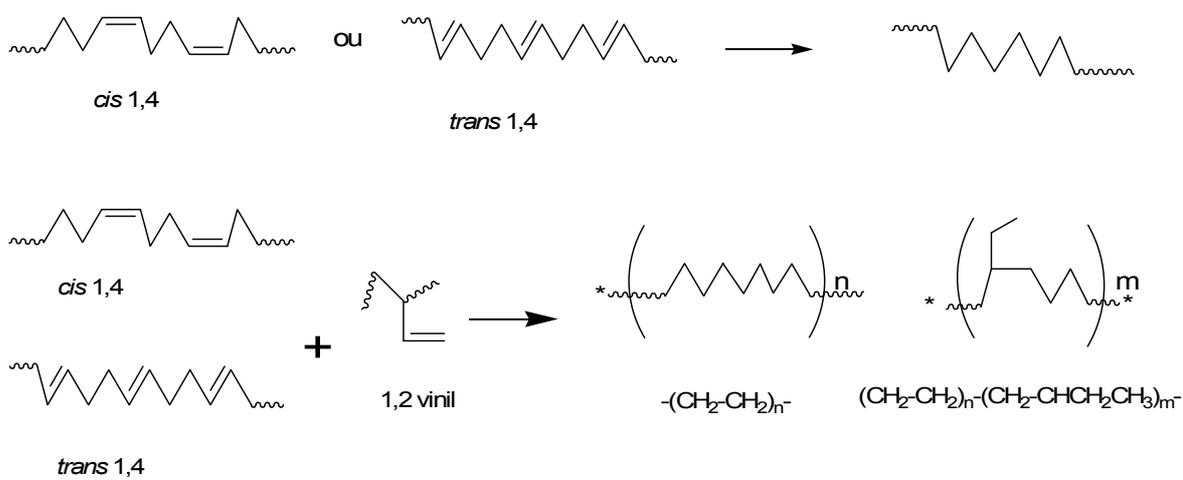


Fig.2.8: Representação esquemática da reação de hidrogenação para a NR, BR e SBR com os três isômeros, *cis-trans* 1,4 e unidades 1,2.

Fatores como a reatividade do substrato, temperatura, concentração dos reagentes, tempo de reação, solvente e reagentes formadores da diimida devem ser controlados para que um determinado grau de hidrogenação desejado seja atingido. Estudos realizados demonstraram serem estes os principais fatores determinantes e que um controle dos mesmos permite uma posterior reprodutibilidade dos resultados.

2.2.1.1 MECANISMO REACIONAL

A reação de hidrogenação de alcenos ^[45] pode ser resumidamente descrita com sendo aquela na qual um átomo de hidrogênio é adicionado a cada átomo de carbono da ligação C-C do alceno, sendo este convertido em um alceno ou composto saturado. A adição pode ser *syn* ou *anti*, porém esta dependerá do sistema de hidrogenação utilizado.

Daniel Pasto ^[46] relata que observações referentes à redução de alcenos e alcinos evidenciaram que esta ocorre de maneira *syn* altamente estereoseletiva e estas

evidências resultaram na sugestão de que a diimida atuava como redutor, sendo os hidrogênios transferidos para as ligações duplas via um estado de transição concertado, envolvendo 6 elétrons, um estado de transição aromático, Figura 2.9. M. Moller e H. J. Cantow ^[47], assim como Edgar W. Garbisch ^[48] também relatam que a adição da diimida às ligações duplas ocorre preferencialmente na configuração *cis*.

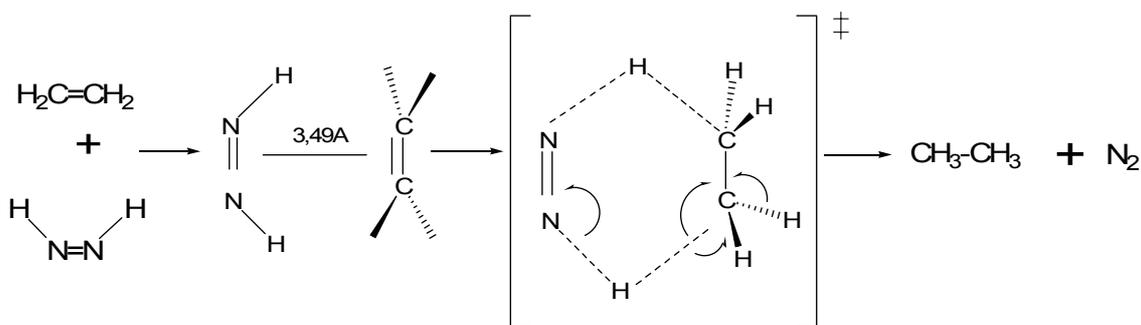


Fig.2.9: Representação esquemática da reação de redução do eteno pela diimida envolvendo um estado de transição^[46].

Do ponto de vista da teoria do orbital molecular de fronteira (FMO), o HOMO da diimida apresenta a simetria apropriada para interagir com os π^* LUMO do eteno, enquanto que o segundo LUMO da diimida interage com o HOMO do eteno ^[46]. E. E. van Tamelen et al ^[49] e W.M.N. Ratnayake et al ^[50] descrevem que a redução de ligações múltiplas pela diimida como $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{N}=\text{N}$, $\text{O}=\text{O}$ procedem facilmente enquanto que a redução de grupos mais polares como $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{S}=\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ são mais difíceis.

Em hidrogenações catalíticas usando Pt como catalisador tem sido reportado prevalecer a adição *syn* ^[46,48].

Y. He et al ^[15] ao hidrogenar SBR (estireno-butadieno) látex pelo método catalítico utilizando cobre (Cu^{+2}) como catalisador e um sistema redox, constituído por hidrazina e peróxido de hidrogênio, para formação *in situ* da diimida ($\text{NH}=\text{NH}$), sugere que o mecanismo envolva a formação de uma estrutura intermediária, a diimida, com posterior adição dos hidrogênios às duplas ligações de acordo com o esquema abaixo, Figura 2.10.

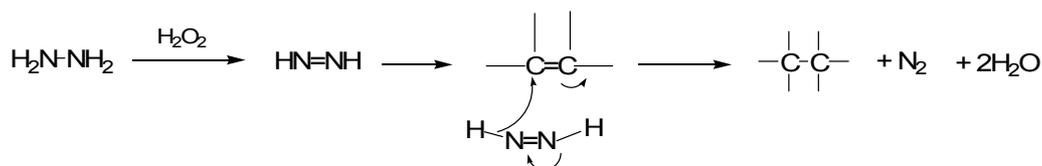


Fig. 2.10: Representação esquemática do mecanismo $\text{H}_2\text{N-NH}_2/\text{sistema redox H}_2\text{O}_2$

Uma elucidação mais detalhada do mecanismo de hidrogenação catalítica foi descrita por N. K. Singha et al ^[32] e Ratnayake et al ^[50].

Em se tratando da hidrogenação não catalítica utilizando o TSH ^[51,12] como reagente a reação pode ser descrita como sendo a eliminação térmica de um próton por parte do TSH conduzindo a uma decomposição unimolecular produzindo uma espécie transitória, a diimida. A reação pode ser representada como na Figura 2. 11.

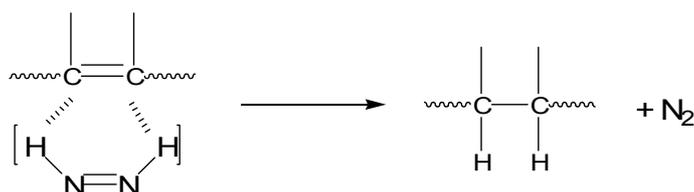
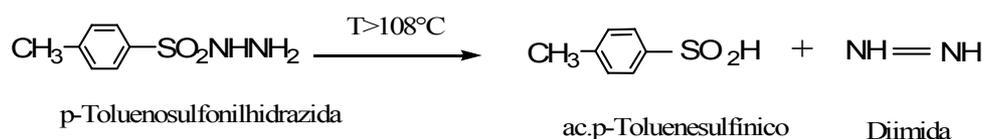


Fig.2.11: Representação da reação de termólise do TSH e posterior adição dos hidrogênios à dupla ligação ^[51].

A formação da diimida através da termólise do TSH é dita ser predominantemente cis-diimida. ^[47,48] e que a forma não simétrica, se presente, não apresentaria significado cinético na velocidade de redução.

2.2.1.2 ESTUDO CINÉTICO

Estudos prévios da literatura ^[52,36] mostraram que a reação de hidrogenação a partir da termólise do reagente TSH pode ser representada como

$$v_{Hidrog} = k [Polímero] [TSH] \quad \text{Eq. 1}$$

Assumindo-se que a reação seja do tipo elementar, teremos para a lei da velocidade a expressão dada por:

$$\frac{d[C=C]}{dt} = -k[C=C][N_2H_2] \quad \text{Eq. 2}$$

Assumindo que $[C=C]_0$ e $[C=C]_t$ são as concentrações das duplas ligações no tempo inicial e a um determinado tempo, t , de reação.

$$\frac{d[C=C]_t}{[C=C]_0} = -k [N_2H_2] dt \quad \text{Eq. 3}$$

Admitindo que a reação de hidrogenação segue uma reação de primeira ordem em relação às duplas ligações, a conversão dessas duplas ligações pode ser expressa simplificadamente conforme descrito na Equação 4.

$$X = 1 - \frac{[C=C]_t}{[C=C]_0} \quad \text{Eq. 4}$$

onde X = fração de unidades hidrogenadas.

Rearranjando

$$X - 1 = - \frac{[C=C]_t}{[C=C]_0} \quad \text{Eq. 5}$$

Multiplicando-se por (-1)

$$(1 - X) = \frac{[C=C]_t}{[C=C]_0} \quad \text{Eq. 6}$$

Como a diimida é um intermediário muito ativo pode-se assumir um pseudo-estado-estacionário. Fazendo-se as devidas substituições e integrando, tem-se a velocidade reacional dada pela Eq. 7 abaixo:

$$\ln(1 - X) = -k_{app}[N_2H_2] \cdot t \quad \text{Eq. 7}$$

Xingwang Lin ^[36] em seus estudos sobre a hidrogenação catalítica de NBR ao aplicar este tratamento cinético encontrou para as unidades 1,2 do polibutadieno um valor para $k \cdot [N_2H_2]$ de $7,038 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e para as unidades *trans* um valor de $3,253 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, comprovando que a hidrogenação em unidades 1,2 é mais rápida do que nas unidades *trans* 1,4.

2.2.2 Epoxidação de dienos

Entende-se por epoxidação a formação de um éter cíclico de três membros a partir da reação de perácidos com olefinas ^[53]. O éter cíclico de três membros formado é designado como 1,2-epóxido. Os 1,2-epóxidos são considerados derivados do óxido de etileno (I), Figura 2.12. Este termo não é utilizado para os derivados de óxido de trimetileno (II) ou tetrahydrofurano (III), os quais são algumas vezes denominados de 1,3- e 1,4-epóxidos, respectivamente. O óxido de etileno é também chamado de epóxietano ou oxirano, mas o termo epóxido é o mais comumente usado para designar o anel de oxirano ^[12,37].

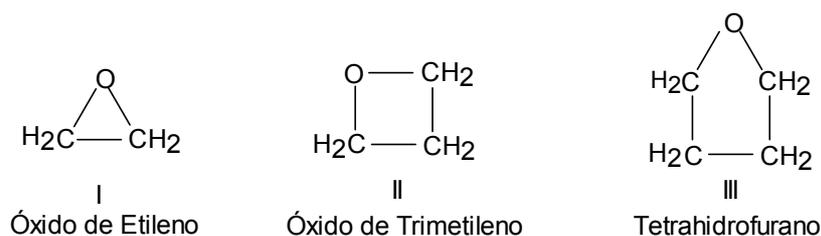


Fig. 2.12: Representação das estruturas do Óxido de Etileno (I), óxido de Trimetileno (II) e Tetrahydrofurano (III).

Para a inserção de grupo oxirano, diversas metodologias podem ser utilizadas. Em trabalhos anteriores ^[8,14,53] verificou-se que a obtenção do epóxido a partir do ácido

perfórmico *in situ* é um método eficaz e de baixo custo, podendo ser esquematicamente descrita como na Figura 2.13 abaixo.

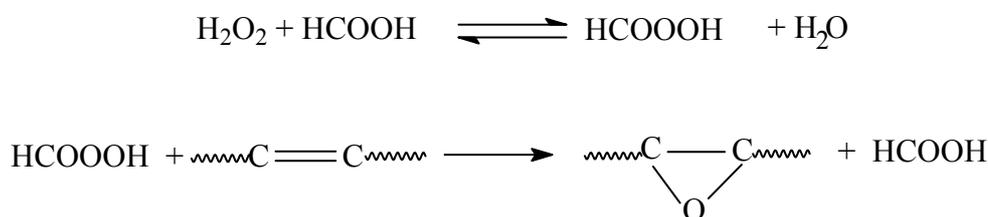


Fig.2.13: Representação esquemática da reação de epoxidação de dienos via ácido perfórmico gerado *in situ*.

Segundo a literatura ^[54-56], a etapa (a) consiste na formação do ácido perfórmico *in situ* a qual caracteriza-se por ser lenta e endotérmica. Na etapa (b) o ácido perfórmico reage, rápida e exotérmicamente com as ligações duplas presentes no meio reacional formando o anel epóxido, sendo o consumo do perácido diretamente proporcional à sua velocidade de formação.

A reação de epoxidação, envolvendo os 3 diferentes isômeros, *cis-trans* 1,4 e unidades 1,2, presentes nos polidienos em estudo, pode ser esquematicamente representada como na Figura 2.14 abaixo.

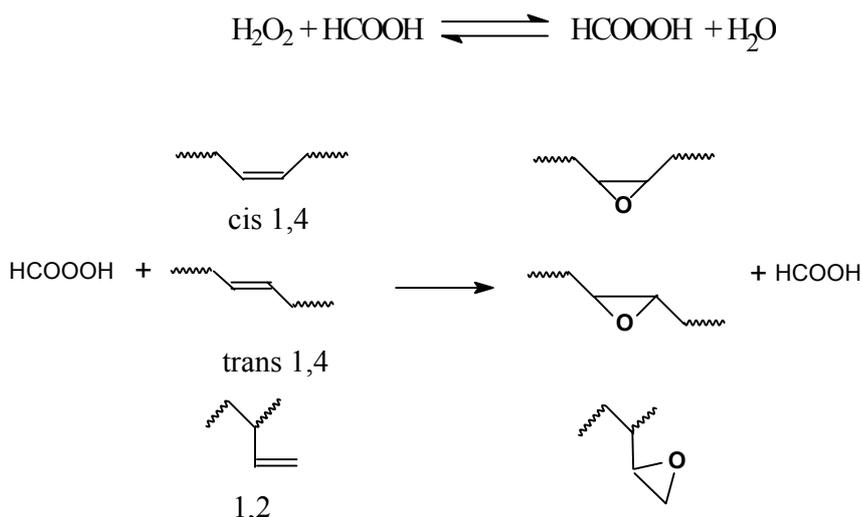


Fig.2.14: Representação esquemática da reação de epoxidação com os três isômeros, *cis- trans* 1,4 e unidades 1,2.

Por ser o grupo epóxido altamente reativo, reações de abertura do anel podem vir a ocorrer durante o processo de epoxidação. Com o propósito de evitar este fato, o controle de fatores reacionais torna-se importante e necessário.

K. Udipi ^[57] e D. Burfield ^[58], entre outros ^[59,60], em seus estudos sobre epoxidação utilizando diferentes borrachas atribuem à presença de diols, ésteres, furanos e grupos hidróxidos na estrutura do produto final formado como resultado de reações de abertura do anel epóxido, também chamadas de reações secundárias. Os produtos provenientes de reações secundárias podem ser detectados por análise no IV (infravermelho) e RMN (ressonância magnética nuclear) ^[61-64]. A Figura 2.15 apresenta esquematicamente os produtos diols, formiatos e hidrohalogenados que podem ser formados a partir da abertura do anel ^[57].

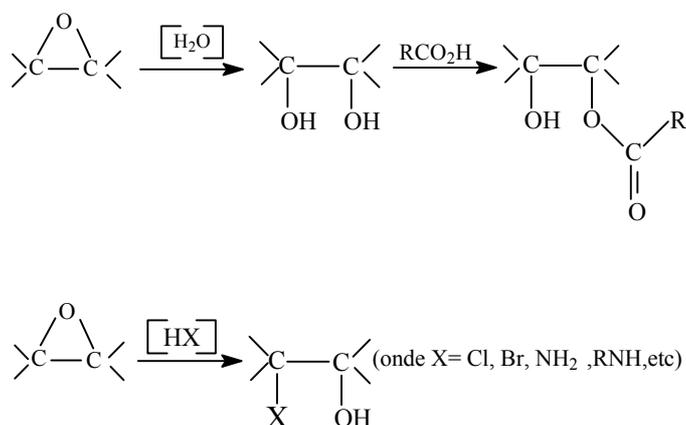


Fig. 2.15: Representação esquemática de produtos secundários gerados pela abertura do anel epóxido ^[63].

Com o avanço do grau de epoxidação, uma seqüência de grupos epóxidos pode ser gerada e a reação de furanização é favorecida, como apresentado na Figura 2.16 ^[58,65].

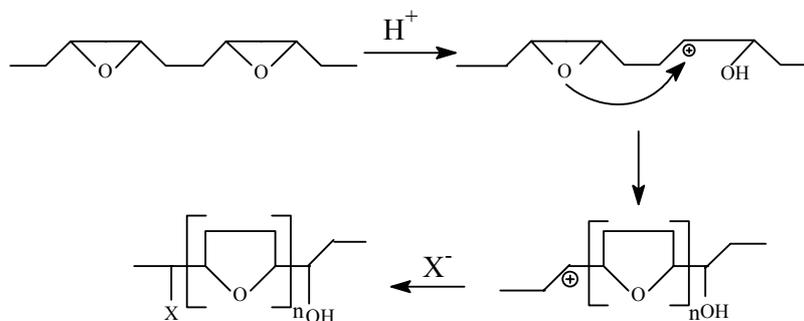


Fig.2.16: Esquema da reação secundária com produção de anéis furano ^[65].

Outra importante reação secundária possível de ocorrer é a reação de reticulação, resultado da interligação de diferentes cadeias poliméricas entre si. A reticulação pode ocorrer via radicais formados pela decomposição da água oxigenada, presentes no meio reacional, ou por grupos hidroxila e carboxila presentes que reagem com outro grupo epóxido podendo resultar em ligações cruzadas. A formação de ligação cruzada conduz a uma estrutura ramificada e pode levar até à formação de gel, conforme mostrado no esquema da Figura 2.17 ^[56,65,66].

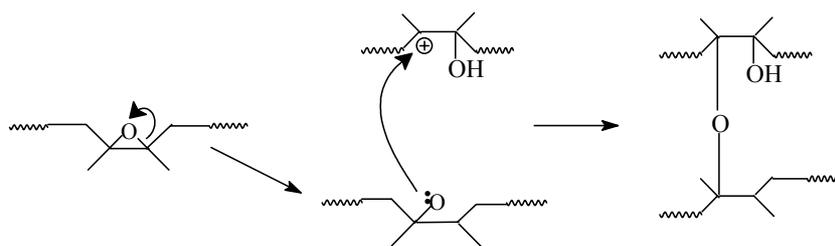


Fig. 2.17: Esquema do processo de reticulação de uma borracha epoxidada ^[65].

No decorrer de uma reação de epoxidação fatores como a reatividade da estrutura do composto, temperatura, concentração dos reagentes, tempo de reação, solvente e agente de epoxidação devem ser controlados para que um determinado grau de epoxidação seja atingido, sem que um percentual significativo de reações secundárias ocorra. Estudos realizados demonstraram serem estes os principais fatores determinantes e que um controle quanto aos mesmos permite uma posterior reprodutibilidade dos resultados ^[7,59,65,67,68].

2.2.2.1 MECANISMO REACIONAL

Diferentes propostas sobre o mecanismo da reação de epoxidação têm sido relatadas ^[69-74], porém dúvidas ainda existem e este não está totalmente esclarecido.

Bartlett ^[73,74] e sua equipe sugeriram um mecanismo no qual a transferência do átomo de oxigênio do perácido para o alceno é facilitada por substituintes eletrodadores presentes na ligação dupla C=C e grupos eletro-retiradores presentes no perácido. A formação do anel epóxido envolve um processo cíclico polar onde o próton (hidrogênio ácido do perácido) é transferido intramolecularmente para o oxigênio carbonílico com ataque simultâneo da ligação π do alceno. Trata-se de um processo

concertado e, devido a sua estrutura de transição planar é freqüentemente referido como mecanismo “butterfly” [70,73,74].

Com base em estudos teóricos, foi sugerido que a ligação π nucleofílica do alceno ataca a ligação- σ O-O em um mecanismo S_N2 com perda de um ácido carboxílico [70,73-76]. O esquema da Figura 2.18 ilustra este mecanismo.

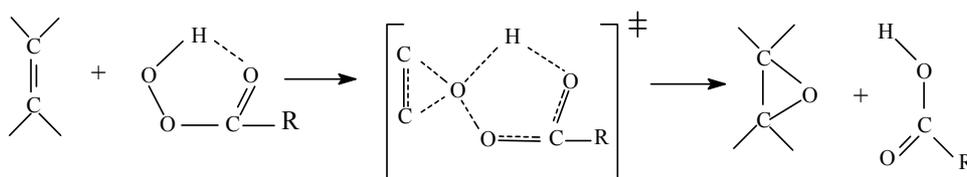


Fig.2.18: Representação esquemática do mecanismo dito “butterfly” para a reação de epoxidação de alcenos proposta por Bartlett [76].

O mecanismo de Bartlett é razoável em vista de observações experimentais [73,74] que demonstram que a reação é de segunda ordem, pois, se a ionização fosse a etapa determinante da velocidade, seria de primeira ordem em relação ao perácido. A adição de oxigênio é dita estereoespecífica e no caso da reação com MCPBA a reação é insensível ao ambiente estereo ao redor do alceno, pois medidas do efeito sobre a velocidade da reação quando da mudança da estrutura do substrato, mostram que não há presença de carbocátion no estado de transição [69, 76,77].

Quanto ao fato do estado de transição ser planar este não foi totalmente elucidado e investigações sobre a possibilidade de se tratar de um estado dito spiro têm sido realizadas [70-72]. Lynch e Pausacker [78] a partir dos resultados de seus estudos sobre mecanismo molecular e efeito do solvente assumem igualmente a proposta acima. Porém, alguns fatos não são analisados, como, a possibilidade de moléculas de perácido solvatadas estarem presentes no meio reacional, bem como observações experimentais, como a seletividade de epoxidação em função da natureza do perácido, influência do solvente, decomposição induzida do perácido e a formação de produtos provenientes de rearranjos competindo com a reação de epoxidação [7,70,79].

H. Kwart e D. M. Hoffman, entre outros, com o propósito de abranger os fatores acima citados propuseram um mecanismo 1,3 dipolar de um óxido de hidroxicarbonila (derivado de uma ligação intramolecular no perácido) à olefina [61,62]. O esquema, Figura 2.19, ilustra este mecanismo proposto.

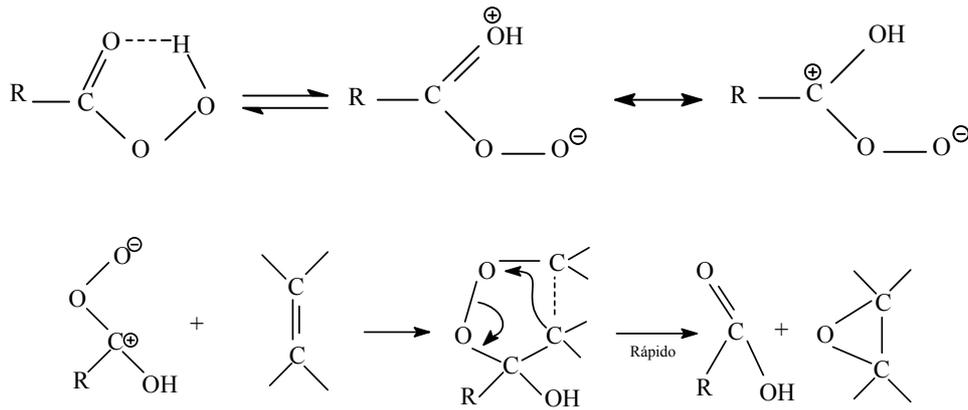


Fig. 2.19: Esquema do mecanismo proposto por H. Kwart e D. M. Hoffman ^[80].

2.2.2.2 ESTUDO CINÉTICO

Leong-Huat e Swee-Cheng NG ^[81] em seus estudos sobre o comportamento cinético da reação de epoxidação de borracha natural em látex, assumem que o processo de epoxidação ocorre em duas etapas, Figura 2.14, sendo a primeira etapa, a formação do perácido a partir do ácido e do peróxido de hidrogênio, a etapa lenta do processo.

Apesar da complexidade do sistema, pois a reação ocorre em um sistema bifásico, um tratamento cinético em função da concentração de H_2O_2 e do ácido pode ser formulada ^[82], Equação 8.

$$\frac{d[epox]}{dt} = k_1 ([H_2O_2]_0 - [epóxido]) [HCOOH] \quad \text{Eq. 8}$$

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

$$\frac{d[epox]}{dt} = k_1 ([H_2O_2]_0 - [epóxido]) [HCOOH]_0 \quad \text{Eq. 9}$$

Por integração, obtém-se, Equação 10.

$$\ln([H_2O_2]_0 - [epóxido]) = -\kappa_1 [HCOOH]_0 t + \ln[H_2O_2]_0 \quad \text{Eq. 10}$$

Este mesmo tratamento cinético foi aplicado por G.V. Thomas e M.R.G Nair^[82] para a epoxidação de borracha natural líquida com ácido peracético obtendo uma relação linear entre o $\ln [H_2O_2]$ e o tempo reacional igualmente como a observada em trabalhos anteriores desenvolvidos em nosso laboratório ^[13,14] .

2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM O RENDIMENTO REACIONAL

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

2.3.1 Reatividade ^[7,56,62,,67,83,84]

Esta depende da microestrutura do composto em estudo. Em borrachas de polibutadieno, dependendo do método de síntese do polímero, unidades *cis-trans* 1,4 e unidades 1,2 podem estar presentes em sua estrutura, os quais apresentam diferente reatividade, Figura 2.1.

Chamberlin et al ao estudarem a hidrogenação catalítica homogênea com Ni ou Co mais trietilalumina evidenciaram que a hidrogenação das unidades 1,2 é randômica o que não ocorre quando unidades 1,4 estão envolvidas. Estudos envolvendo a hidrogenação não catalítica com TSH de SBR e BR descrevem que a reatividade das unidades 1,2 é maior do que para as unidades 1,4. Além disto, grupos fenila, presentes no SBR, podem também influenciar no grau de hidrogenação obtido ^[85,12]. Segundo L. A. Mango e R.W. Lenz ^[12] a ordem de reatividade poderia ser resumidamente escrita como $k_{cis} \cong k_{trans} < k_{vinil}$.

Em relação à reação de epoxidação, diversos pesquisadores ^[7,67,83] observaram que as estruturas butadiênicas *cis-trans* 1,4 são mais reativas que as unidades 1,2, embora tenham trabalhado com diferentes solventes, perácidos, polímeros e técnicas.

Com relação à reatividade entre as estruturas *cis-trans* 1,4 ainda existem controvérsias entre os resultados obtidos ^[7,67], não podendo-se afirmar com exatidão qual destas é a mais reativa frente a reação de epoxidação.

2.3.2 Temperatura ^[40, 65, 84]

O aumento na temperatura reacional ocasiona um aumento da velocidade reacional induzindo a um maior percentual de diimida formada em reações de hidrogenação ^[11]. Em reações de epoxidação o aumento desta ocasiona um aumento no

teor de grupos epóxido inseridos na macromolécula. Porém, em ambos os casos, o aumento da temperatura também favorece o surgimento de reações secundárias e a indução da degradação do peróxido de hidrogênio ^[11].

2.3.3 Tempo reacional ^[7,11,40,53-55,60-63]

O aumento do tempo reacional favorece o aumento do grau de hidrogenação. Samran et al ^[17] observaram que longos tempo reacionais podem induzir a reação de isomerização em NR submetida à hidrogenação.

A concentração de anéis epóxidos inseridos na macromolécula aumenta com o tempo reacional, contudo, evidencia-se que após um determinado tempo *t* esta tende a atingir um valor constante. Este fato pode estar relacionado ao decréscimo da velocidade de reação devido ao efeito indutivo dos grupos epóxido sobre as ligações duplas adjacentes e ao decréscimo na concentração das ligações duplas e peróxido de hidrogênio. Deste modo, reações paralelas, ditas, reações secundárias podem ocorrer formando furanos, hidróxidos e glicóis, entre outros. Este fato também foi observado quando reações de epoxidação seguidas por hidrogenação foram realizadas ^[17].

2.3.4 Solvente ^[7,67,69,70,75,86,87]

Yanming ^[40] descreve a dependência do grau de hidrogenação com o solvente usado, cuja ordem decresce do sentido de *m*-xileno, diclorobenzeno e piridina.

L.A. Mango e R.W. Lenz ^[12] relataram a importância da solubilidade tanto da amostra de partida quanto do produto obtido no solvente usado, influenciando no grau de hidrogenação obtido.

Com a introdução dos grupos epóxidos pode ocorrer um aumento da viscosidade no sistema reacional, o qual é atribuído a uma repulsão eletrostática. Ambos os fatores tendem a expandir o enovelamento individual da macromolécula. No entanto, ao atingir-se um certo limite na concentração do grupo epóxi, uma diminuição na viscosidade da solução é observada e isto, segundo estudos realizados por Danuta ^[7], deve-se a modificação na qualidade termodinâmicas do solvente.

Considerando diferentes solventes, efeitos de solvatação do meio têm sido relatados como os responsáveis pela formação de um complexo doador–aceptor de elétrons de transferência de carga. Outra importante observação é a competição

existente entre a formação do complexo olefina-perácido com a solvatação dos reagentes.

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

2.3.5 Catalisadores ^[9,15, 31,40,52,84]

O catalisador usado influenciará na escolha do solvente, temperatura reacional e pressão a serem utilizados quando da realização de hidrogenações catalíticas. Além disto sua atividade influenciará nas propriedades do produto obtido ^[32].

He^[15], Shuqin^[11], Nikihil^[52] e colaboradores em suas pesquisas utilizando Cu⁺² ou o complexo cloreto de tris(trifenilfosfina)rutênio, RuCl₂(PPH₃), como catalisadores observaram que o grau de hidrogenação obtido é influenciado pela concentração de catalisador no meio reacional. Hong-Quan Xie et al ^[31] relata que o aumento da quantidade de CuSO₄ no meio reacional não somente influencia no grau de hidrogenação, mas também pode agir como um promotor para a produção de radicais livres, inibindo desta forma a reação de hidrogenação entre a diimida e a ligação dupla.

Badran et al^[88] ao investigarem a epoxidação de borracha natural e polibutadieno usando o ác. p-toluenosulfônico como catalisador evidenciaram a dependência do grau de epoxidação com a concentração de catalisador adicionado, sendo que a epoxidação da BR demonstrou ser mais lenta dentre as duas. Bach e sua equipe ^[70] ao estudarem o mecanismo de epoxidação via catálise ácida relatam que uma desvantagem associada é a perda de estabilidade do produto oxirano na presença de ácidos fortes.

2.3.6 Agente de hidrogenação

Embora os sistemas de hidrogenação sejam totalmente diferentes quanto aos parâmetros reacionais a serem controlados e avaliados como solvente utilizado, temperatura, uso de catalisador ou não, tipo de catalisador, reagentes de hidrogenação, entre outros, o agente de hidrogenação em ambos sistemas, seja ele catalítico ou não, é a diimida e, sua formação, bem como as condições na qual a mesma se forma, é que influenciarão no grau de hidrogenação obtido.

2.3.7 Agente de epoxidação

São os responsáveis pela inserção do oxigênio na ligação dupla formando o anel epóxido. Existem diferentes agentes de epoxidação, os quais englobam peróxidos, hidroperóxido [89,90] e perácidos [89].

Perácidos com baixa eletrofilicidade como ácido permaleico, monoperftálico e peracético possuem um baixo nível de decomposição, estreitando, desta forma, a faixa de concentração na qual esta ocorre [69]. Podem ser classificados conforme sua utilização em:

b.1) uso direto: dentre estes destaca-se o ácido metacloroperbenzóico (MCPBA), o qual tem demonstrado maior eficiência em relação aos outros. A reação ocorre entre o perácido e as ligações duplas do polímero diênico. Aguiar, Gipstein e colaboradores [67,91] em seus estudos de epoxidação com MCPBA relataram tempos reacionais curtos e temperaturas de reação baixas.

A epoxidação de NR utilizando como perácidos os ácidos perbenzóico, perftálico e peracético foi descrita na presença de um agente catalítico [92] ou em condições redox [59,93]

b.2) gerados *in situ* : consiste na adição do peróxido de hidrogênio e do ácido carboxílico correspondente no meio reacional com o substrato a ser epoxidado. Os perácidos mais comumente utilizados em reações de epoxidação de alcenos, registrados na literatura são os ácidos perfórmico e peracético [8,13,55,58,59,65,66,93,94].

2.3.8 Concentração dos reagentes [40,79]

Hong-Quan Xie et al e Shuqin et al [34,84] observaram que a hidrogenação catalítica de NBR látex induz a formação de gel na ausência de um inibidor. Segundo os mesmos, este fenômeno pode ser atribuído a uma decomposição do H_2O_2 como radical $\cdot OH$, o qual pode reagir com as ligações duplas induzindo a uma macroestrutura reticulada, o gel. Por outro lado, um excesso de inibidor no meio pode interferir na reação entre o H_2O_2 e a hidrazina resultando em um decréscimo no grau alcançado. Observaram, ainda, que um aumento na razão molar entre H_2O_2/N_2H_4 provoca um aumento no grau de hidrogenação até um patamar a partir do qual ocorre um decréscimo no teor obtido. Além disto, observaram a dependência do grau de hidrogenação com a razão molar entre $N_2H_4/C=C$.

Phinyocheep et al ^[96] em seus estudos sobre a hidrogenação catalítica de NR látex relatam um aumento do grau conforme o aumento das concentrações dos reagentes hidrazina e H₂O₂.

L.A. Mango et al ^[12], assim como Harwood et al ^[97], Phinyocheep et al ^[9] e Yanming ^[40] ao estudarem a hidrogenação não-catalítica via TSH observaram que um aumento na relação molar entre o TSH e as duplas ligações aumenta o grau de hidrogenação obtido.

Em reações de epoxidação, um aumento na concentração do ácido fórmico favorece a formação de ligações éter entre cadeias, ou seja, a reticulação, devido ao favorecimento da reação de abertura do anel epóxido. Observa-se ainda, que, com o aumento da concentração do ácido fórmico, ocorre uma desestabilização do colóide (no caso da epoxidação de látex de NR) devido ao aumento da interação entre a borracha epoxidada hidrofílica e o surfactante não-iônico e, também, devido ao aumento da dimensão molecular da borracha modificada em relação à não-modificada ^[64,65].

Excesso de H₂O₂ em relação às duplas ligações proporciona altos percentuais de epoxidação nos primeiros estágios reacionais, além disso, uma alta razão H₂O₂/HCOOH proporciona igual efeito ^[8,55].

2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

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

2.4.1 Determinação do grau de modificação

2.4.1.1 Método de titulação

Iodometria tem sido empregada por muitos pesquisadores ^[11,31,35] para obtenção do grau de hidrogenação. A técnica consiste em titular o excesso de iodo presente na solução e, obter-se o percentual de insaturação presente na amostra. Métodos de

titulação direta^[64,66] utilizando ácido bromídrico (HBr) ou ácido clorídrico (HCl) têm sido empregados para obtenção de baixos graus de epoxidação, até 20%^[58]. A razão dos desvios dos resultados em métodos titulométricos é explicado pelo fato que em maiores níveis de epoxidação, ao adicionar-se o ácido, blocos de grupos epóxidos sofrem reação de furanização em função da abertura de anéis epóxidos consecutivos, e assim muito pouca reação de hidrohalogenação ocorre. Há, portanto, uma competição entre estas duas reações possíveis de ocorrer. Contudo, em baixos níveis de epoxidação (<10 %) devido à aleatoriedade do grupamento epóxido, nenhum bloco de grupos epóxido ainda foi formado, tendo-se assim, um resultado de titulação mais preciso^[63].

2.4.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

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

A precisão das análises quantitativas por RMN de ¹H em polímeros modificados, seja através da hidrogenação ou epoxidação, depende do grau de modificação da amostra, pois em baixos níveis ou níveis muito elevados, o erro torna-se significativo na integração das áreas dos picos monitorados. Somando-se a este fato, em altos graus de modificação tem-se a dificuldade de solubilização das amostras, aliado a presença de produtos de reações secundárias podendo conduzir a resultados errôneos.

2.4.2 Espectroscopia de Infravermelho (IR)

A espectroscopia no infravermelho é um dos mais importantes métodos de caracterização estrutural usado em ciência de polímeros, principalmente devido à sua simplicidade na identificação de grupos funcionais. Se o espectro é registrado em função do comprimento de onda observam-se bandas características correspondentes aos os grupos funcionais presentes na molécula localizadas dentro de uma faixa relativamente estreita de frequência, quase independente do resto da molécula. A relativa constância da frequência de absorção destes grupos torna possível a determinação de grupos funcionais característicos na molécula^[98].

2.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Mudanças de energia de um sistema podem ser avaliadas em curvas de DSC, sejam estas químicas ou físicas na sua origem. A técnica é, portanto, particularmente útil em polímeros, porque mudanças estruturais são quase invariavelmente acompanhadas por efeitos na energia, posto que fenômenos como cristalização e fusão, transição vítrea, cura e outras reações mostram curvas características no DSC ^[99].

A utilização de pequena quantidade de amostra (miligramas) e a possibilidade de aquecimento ou resfriamento, a taxas de 10 a 100 K min⁻¹, fazem com que a análise térmica encontre aplicações tanto em laboratórios de pesquisa como em rotina de controle de qualidade.

Uma amostra de polímero e uma referência inerte são aquecidas, em uma atmosfera de nitrogênio, e as transições térmicas na amostra são detectadas, quantificadas e registradas. Quando algum evento térmico ocorrer na amostra, uma quantidade de energia necessitará ser retirada ou fornecida à mesma, dependendo do evento térmico ocorrido, para que esta se mantenha na mesma temperatura da referência ^[99].

O recipiente para amostra mais usado é um cadinho muito pequeno de alumínio, e a referência pode ser um cadinho vazio ou um cadinho contendo um material inerte na faixa de temperatura de interesse, tal como alumina anidra ^[100].

Dados como fluxo de calor (dQ/dT) contra a temperatura são registrados originando um gráfico chamado de termograma, Figura 2.20.

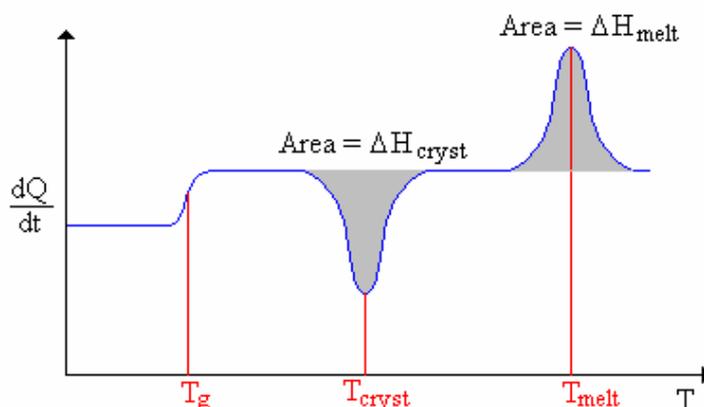


Fig.2.20: Representação esquemática de um termograma dQ/dt versus temperatura ^[99].

Em polímeros as transições mais, freqüentemente, avaliadas são: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c). A evidência destas transições está relacionada à presença de uma região amorfa e outra cristalina no polímero em análise. Caso o polímero em análise não apresente a região cristalina apenas observaremos a transição relativa à temperatura de transição vítrea, a qual está relacionada com o movimento dos segmentos amorfos.

O movimento molecular na região amorfa a baixas temperaturas é restrito às vibrações moleculares, e os segmentos da cadeia não podem rodar ou mover-se no espaço. Têm-se o estado vítreo o qual é duro, rígido e quebradiço como um sólido cristalino, mas retém a desordem molecular de um líquido. Caracteriza-se por ser uma transição de segunda ordem, acima da qual a cadeia polimérica adquire mobilidade, Figura 2.21(a).

Quando o polímero ganha energia suficiente para movimentar-se e constituir arranjos ordenados, como cristais, tende a liberar calor. Este evento térmico é visualizado como um pico conforme se observa na Figura 2.21(b). Pode-se, a partir da curva obtida, medir a área do pico e com isto obter o calor latente de cristalização do polímero. A observação mais importante é que pela presença deste evento evidencia-se que o polímero pode realmente cristalizar. Outro evento térmico pode, ainda, ser observado. Tem-se a temperatura de fusão (T_m), Figura 2.21(c), a partir da qual ocorre o rompimento dos retículos cristalinos e o polímero passa para o estado fundido (líquido viscoso). Está associado à presença de regularidade estrutural e interações intermoleculares. Este processo é endotérmico, portanto, ocorre absorção de calor para que os cristais sejam destruídos. O calor latente de fusão pode ser obtido a partir da área do pico de T_m . Ambas transições, fusão e cristalização, envolvem calor latente, portanto são transições de primeira ordem.

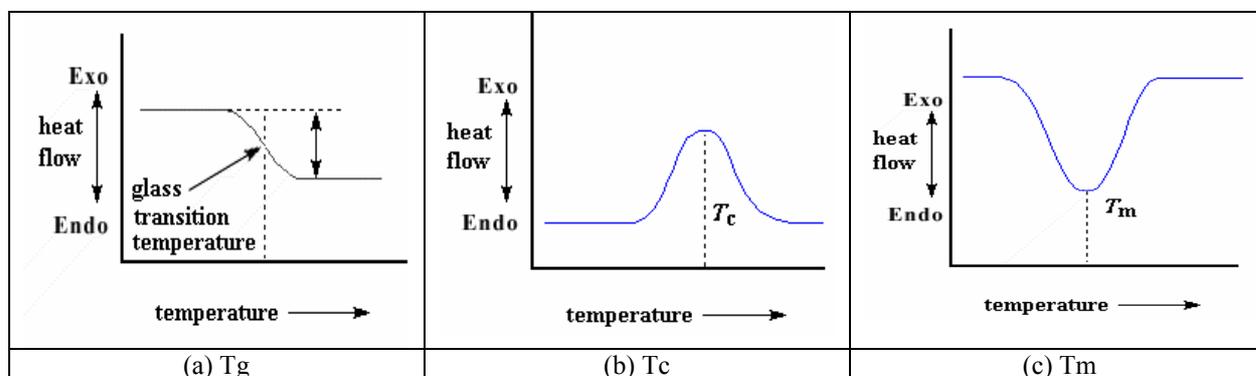


Fig. 2.21: Termograma demonstrativo das temperaturas de (a) transição vítrea, T_g ; (b) Cristalização, T_c e (c) Fusão, T_m ^[101].

2.4.3.1 Fatores que Influenciam a Tg, Tm e cristalinidade

A presença ou ausência de movimentos moleculares ou segmentais estabelecem se o polímero está em um estado vítreo, cristalino ou fundido. A natureza e a magnitude destes movimentos dependem do tamanho e da geometria da cadeia polimérica, flexibilidade dos segmentos das cadeias e o tipo de agregado molecular formado^[102].

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^[103,104]. Como as transições Tg e Tm se referem a vencer forças secundárias e dar mobilidade à cadeia polimérica, qualquer fator que aumente as forças intermoleculares secundárias e a rigidez da cadeia aumentará ambas. Alguns fatores são listados abaixo^[18].

a) Flexibilidade da Cadeia^[100,103]

Representa a medida da habilidade de segmentos da cadeia girar em torno das ligações que a constituem, portanto cadeias mais flexíveis necessitarão menor energia de ativação para as mudanças conformacionais, podendo ocorrer a temperaturas mais baixa, refletindo em uma baixa Tg, enquanto cadeias rígidas apresentam Tg mais elevada.

Cadeias contendo ligações com baixa energia rotacional, como $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ - $(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)-$ ou $-(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})-$ apresentarão baixa Tg por serem altamente flexíveis. A inserção de grupos como, por exemplo, fenila, os quais causam um enrijecimento da cadeia devido ao impedimento à rotação, requerem mais energia térmica para a rotação dos segmentos das cadeias elevando o valor da Tg.

b) Grupo lateral e simetria^[18]

Grupos laterais volumosos, como a fenila, tendem a ancorar a cadeia polimérica, exigindo maiores níveis de energia para que a cadeia adquira mobilidade, aumentando a Tg e a Tm do polímero proporcionalmente ao seu volume. Polímeros contendo grupos polares, como -Cl, -CN e -OH, capazes de estabelecer interações do tipo dipolo-dipolo ou pontes de hidrogênio apresentam efeito ainda mais pronunciado sobre o aumento da Tg^[100]. Por outro lado, a dificuldade de empacotamento gerada por este grupo volumoso dificulta a cristalização, podendo até impedi-la completamente.

A presença de grupos laterais pode não aumentar tanto a Tg e Tm se estes forem dispostos de uma maneira simétrica com relação ao eixo da cadeia principal, permitindo

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

c) Massa Molecular ^[18,102,103]

Quanto maior a massa molecular maior é o comprimento da molécula a ser movimentada aumentando a Tg a qual tende a um valor constante para polímeros com alta massa molecular.

Os terminais de cadeia, em qualquer temperatura, movem-se mais rapidamente que o meio das cadeias, porque os terminais de cadeia estão ligados a somente um segmento da cadeia enquanto que o meio, a dois.

d) Copolímeros ^[18,102,103]

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

$$\frac{1}{Tg_{AB}} = \frac{W_A}{Tg_A} + \frac{W_B}{Tg_B} \quad \text{Eq.11}$$

onde T_{gA}, T_{gB}, T_{g(AB)} são as temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros A e B e do copolímero AB, respectivamente, e W_A e W_B são as frações em peso dos respectivos monômeros componentes do copolímero.

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

e) Reticulação

Consiste na formação de ligações químicas cruzadas. As moléculas são interligadas entre si formando uma grande rede tridimensional. Ter-se-á, portanto, uma molécula gigante, de massa molecular infinita, insolúvel nos solventes que a dissolviam antes da reticulação. A reticulação exerce um efeito de aproximação das moléculas, reduz sua mobilidade e o número de terminais livres, fazendo com que haja um incremento na T_g ^[104].

f) Plastificantes ^[18]

A adição de pequenas moléculas a um determinado polímero exercerá o efeito de afastamento das cadeias, reduzindo as forças de atração intermolecular secundária, aumentando a mobilidade das cadeias, reduzindo a transição vítrea do polímero.

2.4.4 Análise termogravimétrica (TGA) ^[99,105]

É uma técnica de análise na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante; a temperatura em que começam a se decompor e acompanhar reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição.

Os experimentos são realizados mediante uma termobalança, que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais. As curvas geradas, ditas curvas termogravimétrica, fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, assim como a dos compostos intermediários e do produto final e sua composição.

Parâmetros como forma da amostra, velocidade de aquecimento, tipo e condições do gás de arraste podem influenciar nos resultados adquiridos.

Três modos são comumente usados sendo: a) isotérmica, na qual a massa da amostra é registrada em função do tempo a uma temperatura constante, b) quase-isotérmica, onde a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento linear enquanto não ocorre variação de massa, a partir do momento em que a balança detecta a variação de massa, a temperatura é mantida constante até se obter um novo patamar e assim sucessivamente e c) dinâmica, na qual a amostra é aquecida ou resfriada a uma temperatura que varia de maneira pré-determinada.

O modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento, a velocidades na faixa de 5 a 10°C/min.

2.4.5 Quimiluminescência ^[106-110]

O fenômeno da quimiluminescência (CL) como um caminho de emissão de luz foi descoberto em meados do século 19. Em 1877, Radziszewski foi o primeiro a reportar a luz verde emitida por compostos orgânicos sintéticos.

Quimiluminescência é definida como a produção de radiação eletromagnética (UV, visível ou infravermelho) observada quando uma reação química origina um intermediário eletronicamente excitado ou produto, o qual apresenta luminescência ou doa sua energia para outra molécula a qual sofre luminescência.

Reações quimiluminescentes geralmente são produzidas a partir de produtos reacionais em um estado eletronicamente excitado produzindo luz ao decaírem para o estado fundamental. Devido à exclusão do forte nível de luz de fundo conduzindo a melhorias no limite de detecção esta técnica tem sido chamada de técnica de campo escuro.

Em todos os processos luminescentes, a intensidade do produto emitido depende da eficiência de moléculas geradas no estado excitado, o qual é representado pelo rendimento do quantum e pela velocidade reacional. Mas a intensidade também varia com a geometria das espécies, a qual influencia no espalhamento e absorção do fóton, assim como na difusão do oxigênio.

Uma das mais importantes vantagens da técnica analítica CL é a simplicidade de instrumentação, a qual inclui como componentes principais: uma célula reacional, um compartimento estreito de luz, um dispositivo para introdução e mistura de reagentes e ou/amostras, um detector de luz e um sistema de aquisição de sinal.

A Figura 2.22 apresenta o mecanismo responsável pela CL, onde a decomposição de um peróxido forma espécies excitadas e estas ao retornarem ao estado fundamental emitem luz.

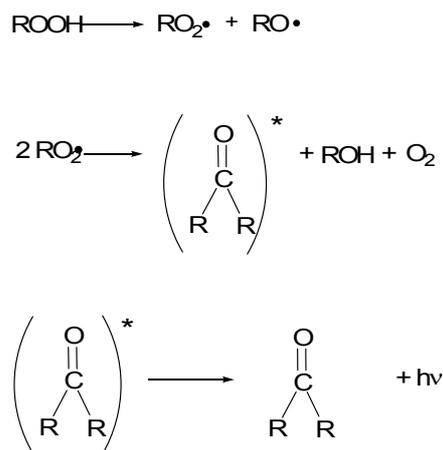


Fig.2.22: Esquema mostrando o mecanismo de Russel o qual é assumido ser o mecanismo predominante responsável pela CL ^[107].

Várias aplicações da CL para elastômeros são reportadas como: estudo da estabilização de polibutadienos com grupos hidroxilas terminais; análise de substâncias traço presentes nos polímeros, análise de enzimas, auto-oxidação de materiais orgânicos, oxidação de hidrocarbonetos puros, termo-oxidação de NR carregada e não carregadas com negro de fumo.

Santoso et al ^[110] ao investigarem a oxidação de polidienos via CL relatam que fatores como microestrutura polimérica, presença e percentual de unidades 1,2 e de estireno, antioxidantes, tipo de processamento e temperatura de análise influenciam a estabilidade à oxidação dos materiais.

2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ^[111]

Técnicas microscópicas são usadas para observar fatores como: superfícies de fibras, diâmetro, estrutura e morfologia (tamanho do cristal, vazios, separação de fase, etc), orientação molecular, tamanho e distribuição de aditivos, agregados e mecanismos de falhas. Estes fatores estão diretamente relacionados com as propriedades mecânicas e térmicas ^[28].

As várias técnicas de microscopia eletrônica, os quais utilizam elétrons para formação da imagem, são hoje as principais ferramentas disponíveis para o estudo da estrutura e morfologia de materiais. Suas principais versões são: microscopia eletrônica de transmissão (TEM), de varredura (MEV), transmissão com varredura (STEM) e microscopia de força atômica (AFM).

As diferentes técnicas de microscopia eletrônica estão baseadas nos diferentes sinais produzidos pela interação dos elétrons com a amostra. Em ambas, os elétrons primários, emitidos pela fonte, atingem a amostra e os mesmos elétrons, ou diferentes, escapam para formar a imagem.

O microscópio eletrônico de varredura é o mais versátil, devido as suas características. É geralmente usado para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. A preparação de amostras e a obtenção de imagens são relativamente simples. A combinação destas características justifica o fato do microscópio eletrônico de varredura ser hoje um dos equipamentos mais utilizados na pesquisa de materiais.

A imagem, no MEV, é formada coletando-se um sinal em função da posição do feixe sobre a amostra. No caso da detecção de elétrons secundários, que são os formadores mais comuns da imagem, é produzido um sinal elétrico a cada ponto varrido na superfície da amostra. Ao mesmo tempo, este sinal é varrido através da tela de um tubo de raios catódicos (CRT), enquanto o brilho deste sinal é modulado por um amplificador de corrente do detector. A varredura do feixe de elétrons sobre a amostra é, portanto, sincronizada com a varredura do sinal intensificado no CRT, preservando assim a correspondência espacial entre a amostra e a imagem. A ampliação do sinal é obtida pela razão entre o comprimento da varredura do sinal gerado na CRT e o comprimento da varredura do feixe sobre a amostra.

A emissão de elétrons pela superfície da amostra será intensa se esta superfície for boa condutora de eletricidade, isto é, de natureza metálica. Quando a amostra não é metálica, os elétrons incidentes e absorvidos não terão como fluir. Desta forma, se acumulam na superfície e são emitidos espontaneamente, causando o efeito conhecido como carregamento. Esse efeito é caracterizado na imagem por regiões intensamente brilhantes. Para evitar este efeito a superfície da amostra deve ser coberta com uma fina camada de metal, através de técnicas como metalização por *sputtering* ou evaporação do metal. Os materiais geralmente usados são ouro e carbono.

Quando o material apresenta pouco contraste entre as duas estruturas, como no caso dos polímeros, o mesmo pode ser tratado através de técnicas específicas com o objetivo de resolver ou minimizar este problema. Dentre estas há a extração de uma das fases com um solvente, onde há um ataque químico das moléculas, removendo-as. Os solventes mais usados são ciclohexano, xileno e tolueno. A técnica de manchamento de uma das fases também é largamente utilizada.

Vantagens da microscopia eletrônica de varredura englobam a obtenção de imagens tridimensionais, ótima profundidade de campo e foco e alta resolução, garantindo a obtenção de detalhes ampliados sem perder nitidez, além de fácil operação e preparação de amostras.

2.5 ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

Elastômeros termoplásticos (TPE) segundo a norma ASTM D 1566 constitui uma família de materiais como borracha o qual, ao contrário das borrachas vulcanizadas convencionalmente, podem ser reprocessados e reciclados como materiais termoplásticos. Recebem outras denominações como: elastoplásticos, borrachas termoplásticas; vulcanizados termoplásticos, blendas de borrachas vulcanizadas ou, ainda, ligas elastoméricas [112,113].

Elastômeros termoplásticos baseados em copolímeros em bloco são bem conhecidos e extensamente comercializados. Seu surgimento é atribuído a B.F. Goodrich, que em 1959, descobriu e comercializou poliuretanos termoplásticos. A estrutura da fase deste termoplástico é caracterizada pela presença de domínios termo-reversíveis, formados pelos segmentos do copolímero em bloco. Há ainda os TPE denominados como blendas termoplástico/borracha constituídos por uma borracha e um termoplástico, nas quais a fase borracha não é vulcanizada.

Elastômero termoplástico vulcanizado (TPE-Vs) constituem outra classe de TPE caracterizados pela presença de partículas de borracha reticuladas (crosslinked) dispersas em uma fase rígida termoplástica.

Vantagens associadas a custo/desempenho, baixa perda nas propriedades dos produtos reciclados, ciclos de tempo mais curtos comparados ao processamento de borracha convencional, entre outros, são relacionados aos elastômeros termoplásticos [115,116].

2.5.1 Blendas termoplástico/borracha(TPE-O)

Blendas de elastômeros e resinas termoplásticas, freqüentemente preparadas com a adição de cargas, plastificantes, aditivos e pigmentos, representam uma classe de materiais resultantes da mistura física da borracha não reticulada com o termoplástico.

Blendas que possuem borracha não vulcanizada apresentam baixas propriedades elastoméricas, havendo um limite da quantidade de borracha que pode ser incorporada a

fim de manter a morfologia e a processabilidade, onde a borracha constitui a fase dispersa.

Como termoplásticos são utilizados polipropileno (PP), polietileno (PE) e copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA). Entre os elastômeros destacam-se a borracha de etileno-propileno (EPR) e etileno-propileno-dieno (EPDM), e entre os elastômeros termoplásticos destacam-se os do tipo copolímero em bloco estirênicos, como SBS e SEBS ^[115].

O exemplo mais comum é a blenda formada pela mistura PP e EPDM, os quais apresentam estruturas químicas semelhantes, obtendo-se a morfologia da fase dispersa através da mistura mecânica dos dois materiais. Frequentemente o EPDM é utilizado para melhorar as propriedades de impacto do PP ^[117].

A vulcanização da fase borracha possibilita melhor definição e fixação da morfologia, tendo-se uma fase dispersa mais estável.

Dentre as aplicações das blendas de elastômeros termoplásticos estas são utilizadas em peças automotivas, embalagens e cabos de utensílios domésticos.

2.5.2 Elastômeros termoplásticos vulcanizados (TPE-Vs) ^[116,119]

Em um elastômero termoplástico vulcanizado (TPE-Vs) típico, a fração, em massa, do polímero termoplástico, é menor do que a de borracha. Mesmo assim, este forma a fase contínua (matriz) ^[114]. A borracha reticulada, por sua vez, forma a fase dispersa.

Polioléfinas como polipropileno (PP) e polietileno (PE), assim como policloreto de vinila (PVC) e poliamida (PA) têm sido usadas como material matriz na obtenção de elastômeros termoplásticos vulcanizados, enquanto que a fase borracha pode ser constituída por diversos tipos de borrachas.

Em 1972 a Uniroyal Chemical introduziu o TPR como a primeira olefina com base termoplástica, seguindo o sucesso que a DuPont teve com a introdução do Hytrel em 1971. Este fato marca o início da oferta de misturas PP/EPDM. Muitas companhias os seguiram dentre elas a Exxon, Ciba-Geigy e BF Goodrich pela introdução de vários compostos de polipropileno modificados com diferentes borrachas englobando um extenso range de dureza.

A definição da morfologia, compatibilidade termodinâmica entre os componentes poliméricos e parâmetros de reticulação da fase dispersa-borracha determinam as propriedades e as aplicações destes materiais.

Normalmente, TPE-Vs são produzidos a partir do processo dito vulcanização dinâmica (VD), a qual estabelece uma interação entre a borracha e o plástico com formação de uma morfologia estável. O processamento de um TPE-V é determinado preferencialmente pelas propriedades de sua fase termoplástica, desta forma os equipamentos e métodos de fabricação de um TPE-Vs são essencialmente os do termoplástico utilizado ^[119].

S.Abdou-Sabet et al ^[119] relatam que melhorias na tensão e deformação na ruptura, recuperação elástica, resistência à expansão em fluídos, resistência à fadiga, entre outros, podem ser obtidas em materiais processados por vulcanização dinâmica, a partir do controle da densidade de cura da fase borracha e do tamanho das partículas de borracha.

De modo geral as aplicações dos TPE-Vs situam-se nas áreas de medicina (tubos e pistões de seringas); fios e cabos; isolamento elétrico; revestimento de calças; aplicações automotivas; botas de proteção; selantes; pára-choques e máquinas industriais, entre outros ^[120-122].

2.5.3 Processo de vulcanização dinâmica

No processo de vulcanização dinâmica a estrutura polimérica tridimensional gerada é composta por partículas de borracha, dispersas em uma matriz termoplástica não reticulada. Este processo é caracterizado pela superposição do processo de mistura (melt mixing) de um componente termoplástico e de um componente elastomérico, possibilitando a reticulação *in situ* do elastômero^[112,113].

A área superficial gerada pela fina dispersão das partículas faz com que elas interajam intimamente e sinergicamente com o termoplástico produzindo um sistema com características elastoméricas.

2.5.3.1 Influência da vulcanização dinâmica na morfologia de fase.

A morfologia é determinada durante o processo de obtenção do composto com simultânea reticulação da fase elastomérica e possui uma relação direta com as propriedades físicas do material obtido. Com o objetivo de converter a fase elastomérica em domínios reticulados com tamanho o menor possível, alto cisalhamento ou estiramento é imposto. O processo envolve uma inversão de fase no qual a fase elastomérica é quebrada, vulcanizada e convertida de uma fase contínua ou co-contínua

em uma fase descontínua. Esta fato é essencial para assegurar o subsequente processamento como termoplástico^[123]. A evolução da morfologia obtida durante a obtenção de um TPE-Vs, segundo Radusch, está demonstrada na Figura 2.23.

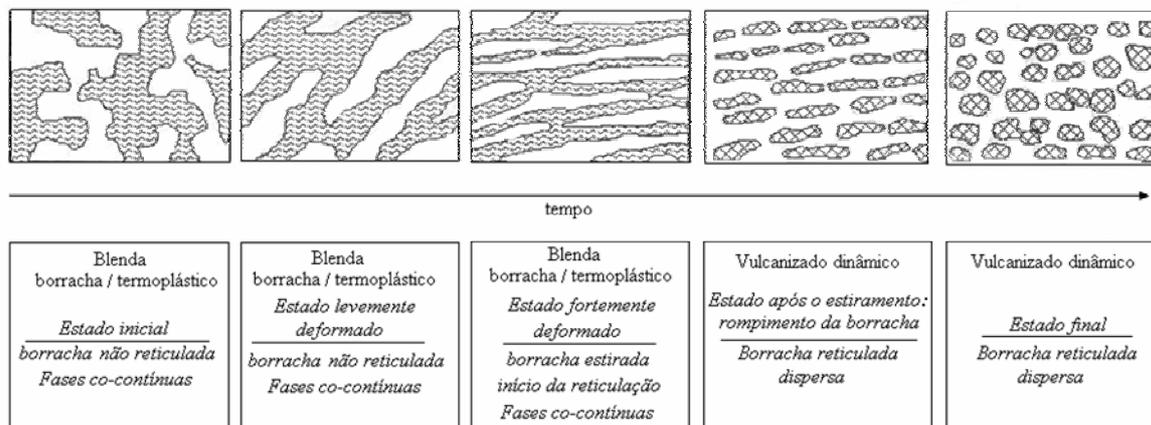


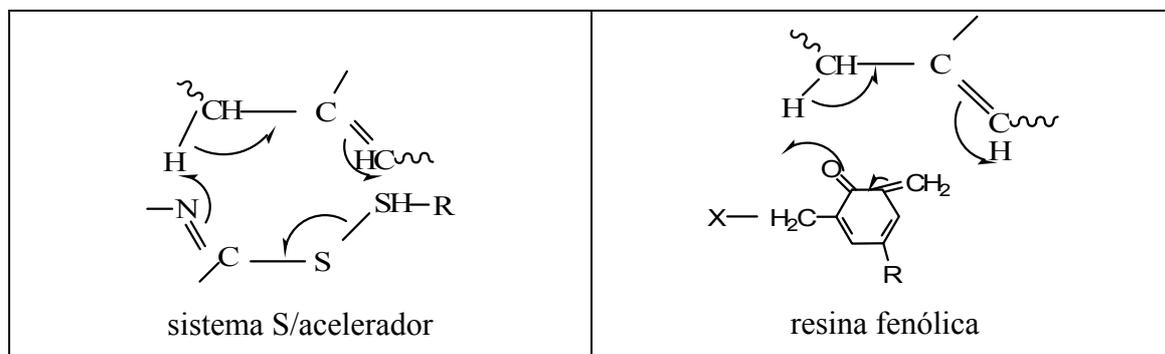
Fig. 2.23: Esquema da evolução da morfologia durante a vulcanização dinâmica, segundo Radusch^[123].

2.5.3.2 RETICULAÇÃO COM BMI/DCP

Como descrito anteriormente, através do processo de reticulação as cadeias poliméricas passam a interligar-se quimicamente formando uma rede tridimensional.

Processos de reticulação de borrachas de NR, BR e SBR comumente conhecidos envolvem o sistema usando enxofre como agente de reticulação. Porém, outros agentes de reticulação, como resinas fenólicas, benzoquinonas ou bismaleimidas podem ser utilizados^[124]. Dentre o grupo das bismaleimidas está o BMI (m-fenilenobismaleimida), o qual tem sido objeto de estudos para avaliação de seu desempenho. Nestes sistemas DCP (peróxido de dicumila) ou MBTS (dissulfeto de benzotiazolil) tem sido utilizados como fonte de radicais livres para iniciar a reação.

O ataque em moléculas de borracha pode ser visualizado de forma similar ao empregado na sulfurização das moléculas de borracha através do sistema de vulcanização enxofre/acelerador, Figura 2.24.



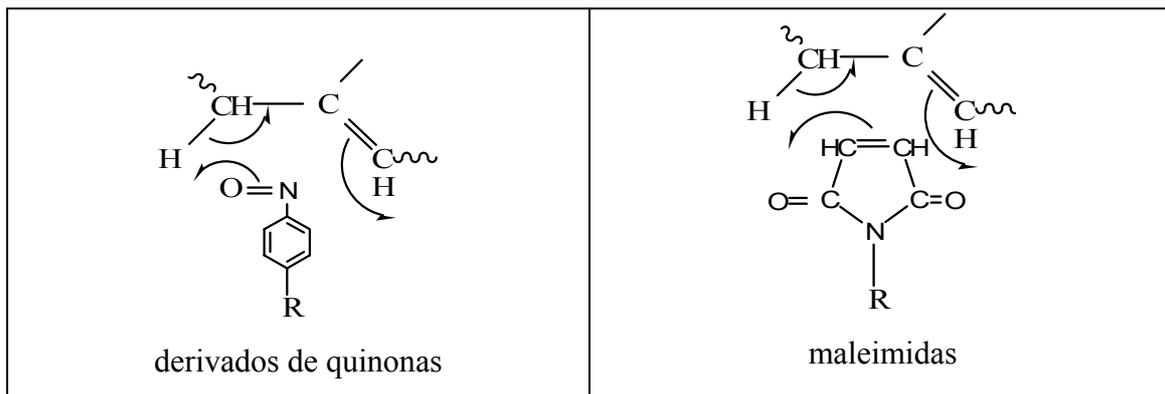


Fig.2.24: Mecanismos de ataque a molécula de borracha pelos diferentes agentes de vulcanização existentes ^[124].

As espécies que atacam devem conter sítios aceptores de próton e elétrons com uma relação estérica apropriada, permitindo um rearranjo mostrado na Figura 2.25 onde A é o sítio aceptor de próton e B é o sítio aceptor de elétron.

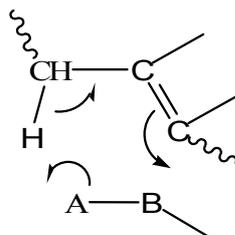


Fig. 2.25: Reação entre a molécula de borracha e o agente de cura ou vulcanização ^[124].

A reação de reticulação com bismaleimidas pode ser representada como na Figura 2.26. O teor de bismaleimida usualmente empregado fica em torno de 0,85 a 3,0 phr, onde phr é a simbologia para “parts for hundred of rubber” que significa partes por 100 de borracha.

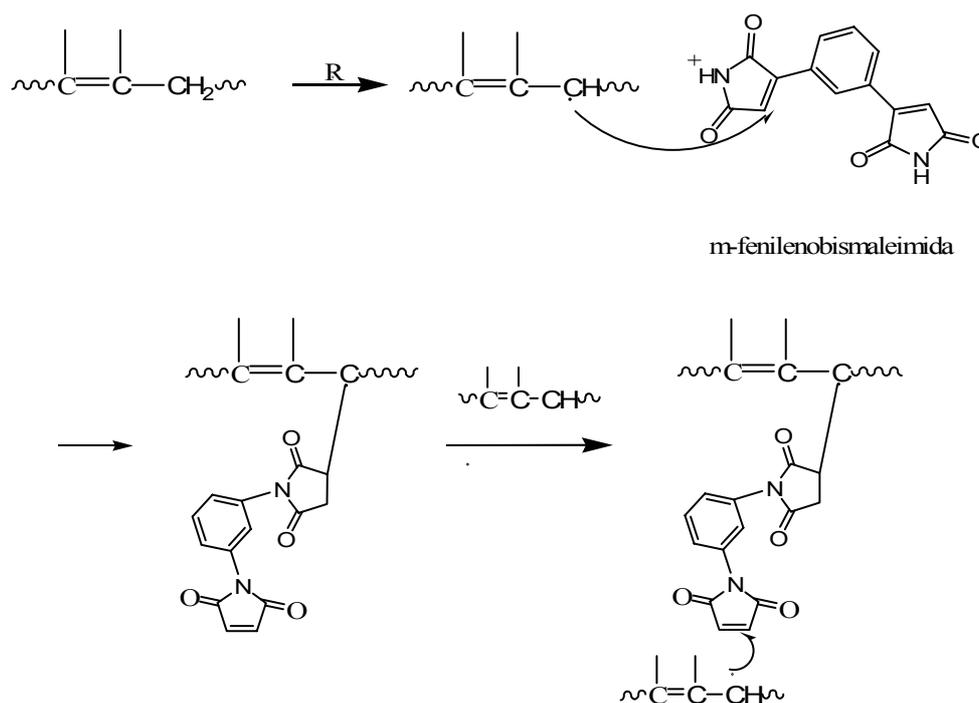


Fig. 2.26: Representação da reação de reticulação com BMI ^[124].

2.5.3.2.1 Controle dos parâmetros no processo de reticulação ^[125,52]

As características de processamento e da vulcanização de uma dada formulação de borracha realizada em câmara de mistura fechada são controladas através do processo de cura da mesma, visualizado pela curva de torque. O torque, inicialmente, diminui até um valor mínimo, e após aumenta até um valor máximo, podendo permanecer constante ou diminuir novamente. No caso de diminuir tem-se o processo chamado de reversão.

2.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos apresentam grande importância e interesse científico e tecnológico, através das quais os requisitos necessários para as diversas aplicações dos materiais sejam atendidos.

Propriedades como tensão, módulo de Young, alongação, dureza e resistência ao impacto, entre outros, servem como base para avaliação do desempenho mecânico do material polimérico, assim como para avaliação dos efeitos decorrentes de uma modificação no polímero base. A resistência à tração, flexão e compressão são avaliadas a partir de curvas de tensão *versus* deformação, obtidas pela aplicação de uma carga ao

material a uma velocidade constante, até a sua ruptura ou alcance de um valor pré-estabelecido.

2.6.1 Aspectos gerais

A avaliação das propriedades mecânicas pode ser realizada de forma estática ou dinâmica. Além disso, a caracterização pode ser feita tendo-se a ruptura ou não do material ^[18].

Além dos parâmetros característicos do tipo de ensaio, parâmetros estruturais do polímero afetam diretamente o seu desempenho quando sob sollicitação mecânica.

Características estruturais como cristalinidade, presença de grupos polares, massa molecular, copolimerização e ligações cruzadas, podem alterar drasticamente seu comportamento mecânico. A presença de plastificantes, elastômero, monômero residual, reforço com fibras, entre outros, podem também afetar o comportamento mecânico do composto ^[18].

As tensões em qualquer região da curva são calculadas através da razão entre a carga ou força e a área de seção transversal do corpo de prova. A tensão é definida como nominal quando a área utilizada para o cálculo de tensão é a inicial (A_0). Por outro lado, a tensão é definida como real se a área utilizada no cálculo for a área obtida no instante do registro da carga, ou seja, instantânea (A) ^[18].

O alongamento ou deformação é medido pelo deslocamento que ocorre entre duas marcas de referência existentes no corpo de prova como resultado da aplicação de uma força.

As deformações no escoamento e na ruptura definem o poder de escoamento das moléculas poliméricas durante estiramento. A deformação é calculada através da relação $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$, onde $\Delta l = l - l_0$, l é o comprimento da região útil do corpo de prova no instante da medida de deformação e l_0 é o comprimento inicial da região útil. O valor l pode ser obtido acompanhando-se o movimento da travessa ou por meio de um extensômetro, o qual pode ser colocado próximo, mas não se encostando à amostra ou fixado no próprio corpo de prova.

A elasticidade da amostra geralmente é avaliada pelo seu módulo elástico o qual é diretamente proporcional ao grau de reticulação. Propriedades como tensão de ruptura,

resistência ao rasgo, fadiga e tenacidade também são afetadas pelo grau de reticulação da amostra, Figura 2.27.

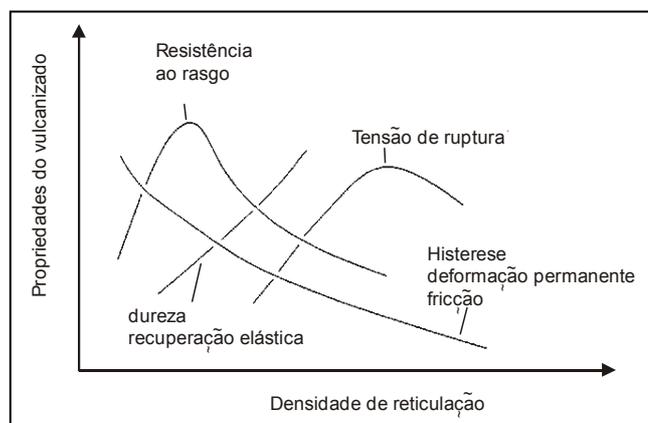


Fig. 2.27: Variação das propriedades físicas de elastômeros vulcanizados em função do grau de reticulação^[115,125].

Outra propriedade monitorada é a dureza, definida como a medida da resistência imposta à penetração de uma superfície, por um instrumento de dimensões determinadas e sob carga também determinada. Há diversos tipos de medidores de dureza, diferenciados pela geometria do indutor podendo ser cônica (teste Rockwell e Shore), esférica (Brinell) ou piramidal (Vickers e Koop)^[118]. Na indústria de borracha comumente usa-se a dureza Shore A, que possui escala arbitrária de 0 a 100.

A avaliação do comportamento dos materiais poliméricos sob impacto torna-se de grande importância, quando os materiais serão submetidos a choques mecânicos em queda, batidas, etc.

O principal parâmetro para quantificar a resistência ao impacto é a energia de impacto. Métodos de ensaio utilizam o princípio de absorção de energia a partir de uma energia potencial de um pêndulo ou da queda de peso sobre a amostra.

O impacto pode ser avaliado de diferentes modos, sendo o teste de impacto Izod ou Charpy largamente usado a nível tecnológico^[18,118,126]. Este consiste de um pêndulo liberado de uma altura fixa, que oscila para bater e quebrar uma amostra posicionada no ponto mais baixo da oscilação, e que depois continua seu movimento até uma altura máxima medida no final da primeira oscilação. Um entalhe é feito no corpo de prova, simulando uma trinca. A energia necessária para romper o corpo de prova é a soma das energias necessárias para deformá-lo, iniciar o processo de fratura e propagá-lo ao longo

de sua seção transversal do corpo de prova, e a energia gasta para arremessar partes do corpo de prova após a fratura, se for o caso ^[22].

Parâmetros como velocidade de solitação sob impacto, profundidade e raio de curvatura da extremidade do entalhe, temperatura de ensaio, orientação molecular, grau de cristalinidade, massa molar e espessura do corpo de prova influenciam no valor de impacto obtido.

2.7 RESISTÊNCIA A FLUÍDOS ^[120,127-129]

A ação de um líquido sobre um reticulado pode ser traduzida por três fenômenos concomitantes: absorção do líquido pelo reticulado, extração dos constituintes solúveis do reticulado e reação química com o elastômero. A absorção do líquido pelo reticulado é o mais importante e como o resultado é dado por um incremento no volume é chamado de inchamento.

O ensaio consiste em deixar o polímero imerso em um determinado solvente durante um período de tempo e temperatura estabelecidos. Os efeitos podem ser evidenciados através da variação de volume ou da dimensão do corpo de prova, determinação do percentual de materiais extraídos ou, ainda, através da variação ou evolução das características mecânicas.

3. EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados nesta tese são listados abaixo:

- p-Toluenosulfonilhidrazida (TSH) – Merck
- Hidrazina – Fluka PA
- Ácido Bórico (H_3BO_3) – Fluka PA
- Xileno - Nuclear
- o-Xileno - Nuclear
- Tolueno – Nuclear
- Tetrahidrofurano (THF) – Nuclear
- Metanol comercial
- Etanol comercial
- Peróxido de Hidrogênio 30% - Nuclear
- Ácido Fórmico 98% - Nuclear
- Ácido metacloroperbenzóico 70-75% (MCPBA) – Acros Organics
- Tween 20 – (Polioxietilenosorbitano Monolaurato) - Synth
- Carbonato de Sódio anidro P.A.– Nuclear
- Papel indicador universal pH 0-14 - Merck
- Papel indicador de peróxido Peroxid 100 Quantofix – Macherey-Nagel
- N,N'-(m-fenileno)dimaleimida (BMI) – DuPont Performance Elastomers
- Peróxido de dicumila (DCP) – Aldrich Chemical Company
- Irganox 1010 - BASF
- Óleo IRM3 - Parabor

3.2 BORRACHAS DE ESTUDO

As borrachas utilizadas nesta tese foram fornecidas pelas empresas Bayer, DuPont e Lanxess, Alemanha. Os látices foram fornecidos pela empresa Weber & Schaefer, Alemanha, e os microgéis foram fornecidos pela empresa RheinChemie, Alemanha.

As borrachas, látices e os microgéis estudados são descritos na Tabela 3.1. A Tabela 3.2 apresenta algumas características destes materiais informadas pelo fornecedor ou determinadas experimentalmente em nosso laboratório.

Tabela 3.1. Amostras estudadas

Borrachas (nome comercial)	Látex (nome comercial)	Microgel
NR ¹ (Pale Crepe_PC)	NR (Neotex)	NR microgel obtido em laboratório, reticulado com DCP ⁴ .
BR ² (Buna CB24, Buna VI47-0, Buna VI70-0)		OBR1347B, reticulado com TMPTMA ⁵ (2phr ⁸) e funcionalizado com DDM Phillips ⁷ (0,85phr).
SBR ³ (VSL2525-0; SSBR2163)	SBR (SBR1721)	OBR1326H, reticulado com TMPTMA ⁵ (3% em massa) e funcionalizado com HEMA ⁶ (10% em massa).
		SBR microgel obtido em laboratório, reticulado com DCP ⁴ .

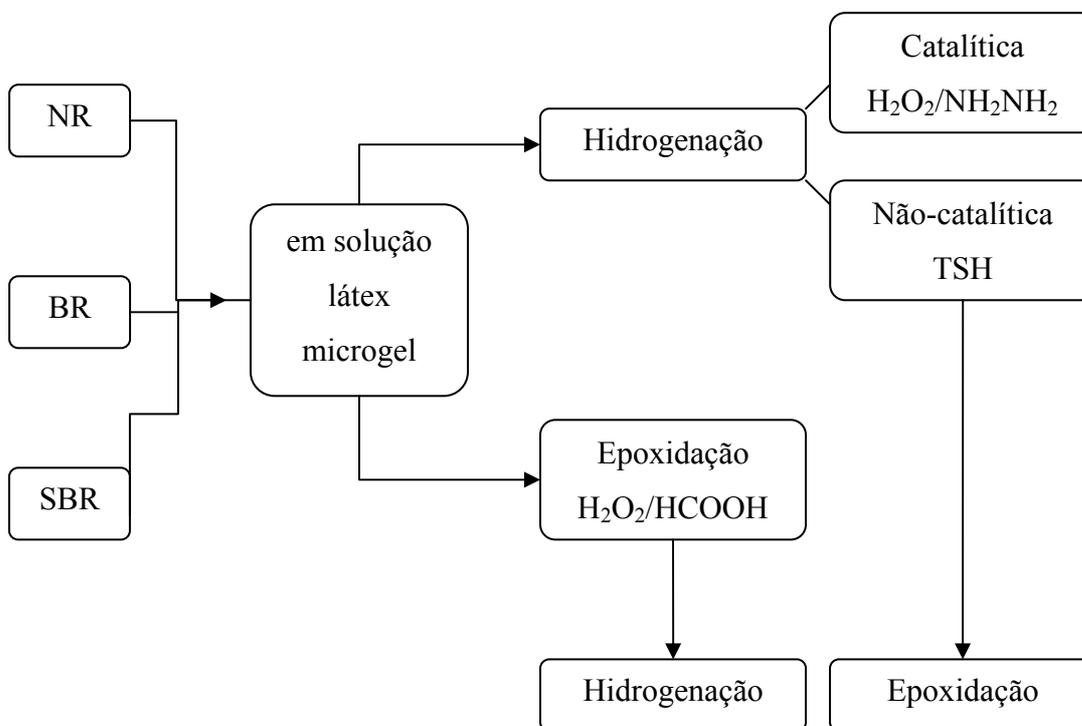
1. Borracha natural; 2. Borracha de Polibutadieno; 3. Borracha de Poli(butadieno-co-estireno); 4. Peróxido de dicumila; 5. Trimetacrilato de Trimetilpropano; 6. Metacrilato de 2-hidroxi-etila; 7. 4',4'-diaminodifenilmetano; 8. per hundred rubber (partes por 100 de borracha).

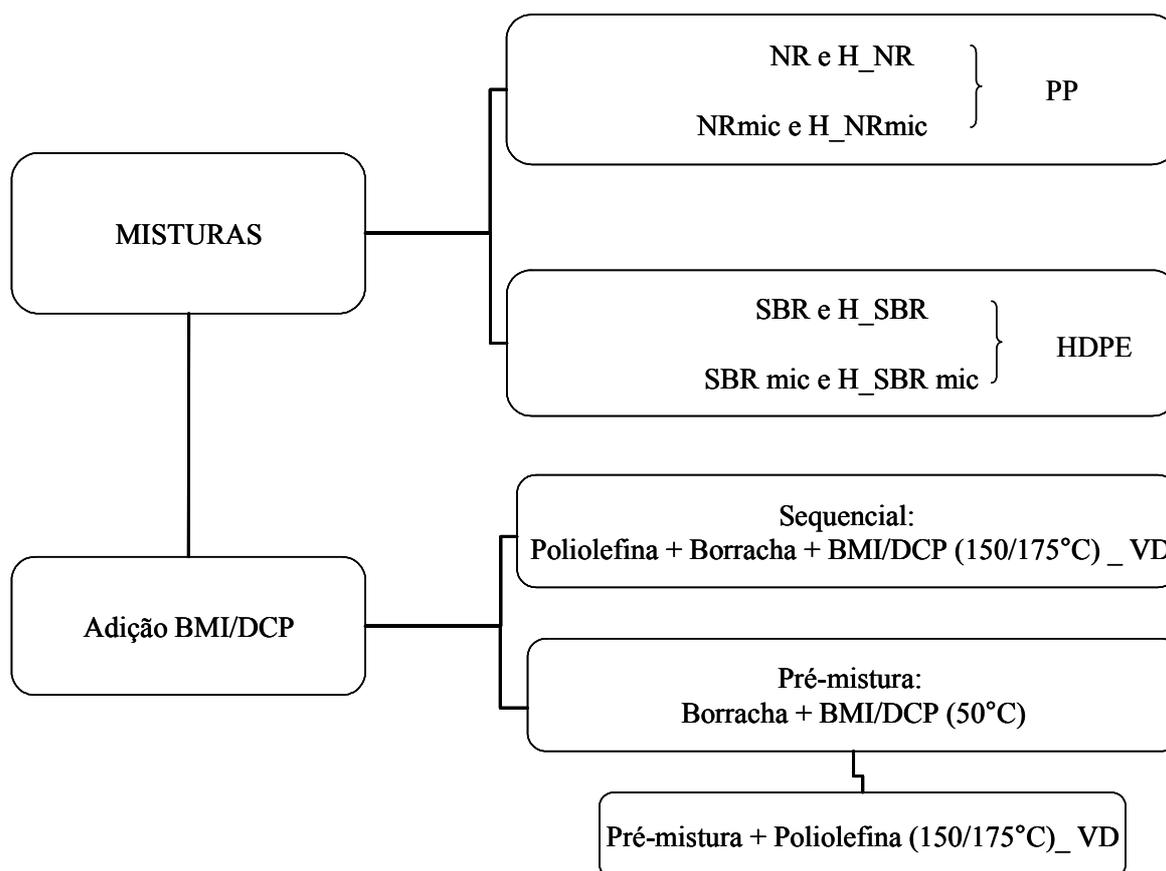
Tabela 3.2. Características das amostras em estudo, segundo o fornecedor ou determinadas experimentalmente no laboratório.

Nome comercial	Nome usado	drc ^a	Estireno (%)	cis – trans 1,4 (%)	Unidades 1,2 (%)
Pale crepe	NR	-	-	98% cis-1,4	-
Neotex	NR latex	62,8%	-	98% cis-1,4	-
NR microgel	NR microgel	-	-	98% cis-1,4	-
Buna CB24	BR cis	-	-	96-98% cis-1,4	≅ 2
BR55	BR55	-	-	88	12 ^b
VI47-0	BR47	-	-	46	54 ^b
VI70-0	BR70	-	-	34	66 ^b
OBR1347B	BR microgel	-	-	98%	
VSL2525-0	SBR32	-	25	50	32 ^b
SSBR2163	SBR62	-	21	38	62 ^b
SBR1721	SBR látex	21,4%	39	61	39
OBR1326H	SBR microgel	-	8,7	90	

a. “dry rubber content” (teor de borracha seca), b. Determinado por RMN de ¹H(mol %).

Apresentamos, abaixo, fluxogramas dos experimentos realizados.





3.3 METODOLOGIAS

3.3.1 HIDROGENAÇÃO

Com base na literatura ^[17,28,32], ao se realizar a reação de hidrogenação, parâmetros reacionais como temperatura, relação molar entre as duplas ligações e reagente(s) formador(es) da diimida, tempo reacional e natureza do reagente utilizado influenciam no rendimento da reação de hidrogenação, bem como na formação de produtos secundários. Estes fatores devem ser definidos para um controle e reprodutibilidade do grau de modificação. No caso da hidrogenação de materiais na forma de látex, parâmetros como conteúdo de borracha seca (drc), estabilidade do látex e presença ou não de surfactante no meio reacional também devem ser controlados ^[26,55].

Na hidrogenação dos microgéis, estes foram primeiramente extraídos em acetona, por 24 horas. Tal procedimento objetiva purificá-los, prevenindo, assim, a interferência de outras substâncias presentes, que possam prejudicar a eficiência da reação, bem como reagir com o reagente utilizado, originando subprodutos indesejados.

As condições reacionais investigadas para a realização da reação de hidrogenação estão apresentadas na Tabela 3.3. As Tabelas 3.4 e 3.5 apresentam as concentrações (em mol/L) do meio reacional para as respectivas relações molares estudadas.

Tabela 3.3. Condições reacionais de hidrogenação de borrachas diênicas e microgéis.

Hidrogenação não catalítica			Hidrogenação catalítica	
Solvente	Temperatura	TSH/C=C Relação molar	Temperatura	Hidrazina/C=C/H ₂ O ₂ Relação molar
o-xileno	130°C	2/1 e 1/1	50-60°C	1,7/1/1
o-xileno ou xileno	112°C	2/1, 1/1, 0,5/1 e 0,15/1	50-60°C	1/1/0,7
Tolueno	130°C	1/1	50-60°C	3/2/2

Tabela 3.4. Concentrações do meio reacional (mol/L) para as hidrogenações não catalíticas conforme as relações molares descritas na Tabela 3.3.

Hidrogenações não catalíticas, reagente TSH					
Relação molar TSH/C=C	Concentração (mol/L) no meio reacional				
	NR	SBR32	BRcis	BR47	BR70
0,5/1 a 112°C	0,13/0,25	0,16/0,33	0,24/0,49	0,20/0,40	0,21/0,42
1/1 a 112°C	0,36/0,36	0,15/0,15	0,17/0,15	-	-
2/1 a 112°C	0,88/0,44	0,29/0,15	0,88/0,44	-	-
2/1 a 130°C	0,49/0,24	0,82/0,41	0,18/0,09	-	-
1/1 a 130°C	0,36/0,36	0,33/0,33	0,44/0,44	-	-
Relação molar TSH/C=C	Concentração (mol/L) no meio reacional				
	NR 9% ep	SBR328%ep	BR556%ep		
0,5/1 a 112°C	0,18/0,4	0,20/0,43	0,25/0,5	-	-

Tabela 3.5. Concentrações do meio reacional (mol/L) para as hidrogenações catalíticas conforme as relações molares descritas na Tabela 3.3.

Hidrogenações catalíticas, NH ₂ NH ₂ /C=C/ H ₂ O ₂					
Relação molar	Concentração (mol/L) no meio reacional				
	NR látex	SBR látex	SBR32	SBRmic	BRmic
1,7/1/1 a 50°C	0,20/0,17/0,17	2,3/2,0/1,9	0,54/0,46/0,45	0,75/0,64/0,62	0,87/0,74/0,72
1/1/0,7 a 50°C	1,64/1,64/1,12	-	-	0,45/0,45/0,69	-

3.3.1.1 Procedimento

A um balão de 3 bocas, adaptado com sistema de refluxo e atmosfera inerte, é adicionado o material a ser hidrogenado, em quantidade molar pré-estabelecida, dissolvido (borrachas). Amostras na forma látex foram usadas sem tratamento prévio e sem a adição de solvente.

Na hidrogenação não catalítica o reagente TSH é adicionado, sob agitação, logo no início, porém o tempo reacional é cronometrado a partir do momento em que a temperatura desejada é alcançada.

No caso das hidrogenações catalíticas, primeiramente atinge-se a temperatura e após adicionam-se os reagentes, sob agitação, hidrazina e peróxido de hidrogênio respectivamente.

São coletadas alíquotas em diferentes tempos de reação com a finalidade de se controlar o avanço da mesma em função do tempo. Após a retirada da alíquota, esta é imediatamente coagulada em metanol ou etanol. Redissolvida e coagulada novamente. O polímero é seco sob vácuo até atingir peso constante e armazenado.

3.3.2 EPOXIDAÇÃO

Com base em trabalhos já realizados no laboratório para sistemas similares ^[8,14], as condições reacionais (temperatura, adição dos reagentes, concentração dos reagentes, tipo de surfactante, agente de epoxidação) para a realização da reação de epoxidação, Tabela 3.6, bem como a metodologia empregada, foram estabelecidas. As concentrações molares do meio reacional estão descritas na Tabela 3.7.

Proporções entre reagentes, velocidade de adição e concentração do peróxido de hidrogênio foram devidamente monitorados. Para o estudo realizado manteve-se constante os parâmetros como: massa (g); temperatura (50°C), solvente (tolueno), concentração do H₂O₂ (30%) e velocidade de adição de H₂O₂, variando-se, portanto, as proporções (em mol) entre os reagentes.

Tabela 3.6. Condições reacionais para a epoxidação de amostras em solução. Solvente tolueno.

	H ₂ O ₂ /C=C/HCOOH	H ₂ O ₂ /C=C/ HCOOH
Proporções (em mol)	3/2/1	3/2/2
Temperatura	50°C	50°C

Tabela 3.7. Concentrações do meio reacional (mol/L) para as epoxidações conforme as relações molares descritas na Tabela 3.6.

Epoxidações, H ₂ O ₂ /C=C/ HCOOH					
Relação molar	Concentração (mol/L) no meio reacional				
	SBRmic	NR (40% Hid)	SBR (54% Hid)	NRmic (40%Hid)	BRmic (50% Hid)
3/2/1 a 50°C	1,34/0,89/0,45	-	-	-	-
3/2/2 a 50°C	-	0,79/0,52/0,52	0,78/0,52/0,52	0,73/0,49/0,49	0,89/0,59/0,59

Para estabelecer as melhores condições reacionais para a epoxidação da NR na forma de látex os parâmetros monitorados englobam não somente fatores como proporção entre os reagentes, tempo reacional e temperatura, mas também, a velocidade reacional, método de adição dos reagentes, drc (*dry rubber content*) e tipo de surfactante. A Tabela 3.8 apresenta os parâmetros usados para o estudo do método de adição dos reagentes. A adição da quantidade de HCOOH e de H₂O₂ para formação *in situ* do ácido perfórmico foi realizada de maneira intercalada (ou seja, adição parcial de HCOOH seguida pela adição parcial de H₂O₂ e assim sucessivamente); seqüencial (ou seja, adição total da quantidade molar de HCOOH seguida da adição completa da solução de H₂O₂).

As amostras de NR látex epoxidadas foram caracterizadas por FTIR, para avaliação dos grupos funcionais presentes, por RMN de ^1H , a partir da qual se obteve o grau de epoxidação, e por DSC, para determinação e avaliação da temperatura de transição vítrea (T_g).

Tabela 3.8: Estudo da metodologia de adição dos reagentes H_2O_2 e HCOOH . Condições reacionais: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}=\text{C}/\text{HCOOH}$ 1/2/1; drc de 20%.

Amostras	Surfactante	Temp.	Método de adição dos reagentes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$
AmA	10phr	40°C	intercalada
AmB	5phr	28°C	intercalada
AmC	5phr	28°C	seqüencial

3.3.2.1 Procedimento

Em um balão de duas bocas adaptado com um funil de adição a volume constante, sob agitação, dissolve-se ou incha-se o substrato em quantidade molar pré-estabelecida^[13,14]. Adiciona-se o surfactante (Tween 20). Após o sistema alcançar a temperatura desejada (50°C) adiciona-se o ácido fórmico seguido do peróxido de hidrogênio, gota a gota. O tempo reacional é controlado a partir do início da adição do peróxido de hidrogênio ao sistema. São coletadas alíquotas em diferentes tempos de reação com a finalidade de se controlar o avanço da mesma em função do tempo. Após a retirada da alíquota esta é imediatamente tratada com uma solução de Na_2CO_3 a 5% ou hidróxido de amônio para neutralização do ácido fórmico presente no meio reacional e desta forma, a reação de epoxidação é imediatamente parada. Posteriormente, lava-se a solução obtida com água destilada para a retirada do peróxido remanescente e sais formados. Com o auxílio de um funil de separação, as fases obtidas neste procedimento são separadas, descartando-se a fase aquosa. Repete-se o processo de lavagem até que a concentração de peróxido não seja mais detectada com papel indicador da concentração de peróxido (sensibilidade de até 100 ppm).

A solução polimérica é coagulada em etanol comercial. O polímero é seco sob vácuo até atingir peso constante e armazenado sob refrigeração^[8,61,63].

3.4 OBTENÇÃO DE MICROGÉIS A PARTIR DE AMOSTRAS DE LÁTEX

A metodologia para obtenção de microgéis a partir de amostras de látex consiste na homogeneização do látex com o agente de reticulação e posterior inserção em um reator, no qual o microgel é formado sob temperatura e pressão controlados e pré-estabelecidos [30]. Em nossos estudos, o agente de reticulação utilizado foi o peróxido de dicumila (DCP). A temperatura variou de 150°C a 170°C, e o percentual de DCP inserido variou de 1% a 2% em massa. Após o término reacional, a solução foi vertida vagarosamente em etanol, filtrada e seca sob vácuo a 40°C.

3.4.1 Modificação de Microgéis

Os microgéis também foram submetidos à reação de hidrogenação e as condições reacionais usadas são as mesmas descritas na Tabela 3.3. O procedimento é o mesmo relatado no item 3.3.1.1, diferenciando-se apenas pelo fato de que os microgéis, por não se dissolverem mais, visto que já se encontram reticulados, foram colocados em contato com o solvente por 24h para posterior realização da reação de hidrogenação, na forma inchada.

Reações de epoxidação também foram realizadas com os microgéis. As condições reacionais estão descritas na Tabela 3.6.

Alguns experimentos foram realizados utilizando o reagente MCPBA para avaliar sua performance, cuja metodologia emprega temperatura baixa, cerca de 0°C. A relação molar usada foi C=C/MCPBA 1/1 a 0°C, na qual o MCPBA foi dissolvido em clorofórmio e adicionado ao meio reacional, no qual o microgel encontrava-se suspenso em tolueno.

3.5 CARACTERIZAÇÃO

Para avaliar o rendimento reacional, assim como a presença de subprodutos, tanto nas reações de hidrogenação como nas de epoxidação, alíquotas foram retiradas em tempos determinados, purificadas e analisadas. As técnicas de caracterização utilizadas são descritas abaixo.

3.5.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) ^[9,20,26,102]

Os materiais modificados, hidrogenados e/ ou epoxidados, foram analisados qualitativamente por espectroscopia de infravermelho, FTIR Instrument – Modelo Nicolet 60-Nexus, para confirmação da modificação. As análises foram realizadas em acessório ATR, com cristal de diamante usando uma resolução de 32 scans e 4 cm^{-1} compreendendo a região entre 600 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Quando possível, as amostras foram dissolvidas em CHCl_3 (clorofórmio) para obtenção de um filme com posterior secagem e análise em placas de NaCl sob as mesmas condições de análise já descritas. As bandas monitoradas encontram-se na Tabela 3.9. Os espectros apresentados nos resultados-discussões foram expandidos para melhor visualização das bandas de interesse.

Tabela 3.9. Absorções monitoradas na análise de FTIR ^[8,10,12,15,17,27,32,34,37,42,51,56-58,84]

	Bandas características monitoradas Comprimento de onda (cm^{-1})	Vibrações
NR	1460 ± 10	C-CH ₃ assimétrica, modo flexão
	1375 ± 10	C-CH ₃ simétrica (modo guarda-chuva)
	1660- 1630	C=C unidade <i>cis</i> -1,4, estiramento
	1644	C=C unidade 3,4, estiramento
	889 ± 10	=C-H unidade 3,4 no poliisopreno
	870 ± 5	C-O-C simétrica
	836 ± 5	=C-H unidade 1,4 no poliisopreno
	815 ± 25	C-H trissubstituído, flexão fora do plano
	720 ± 10	C-CH ₂ “rock”
	690 ± 50	C-H <i>cis</i> fora do plano, modo flexão
BR e SBR	1680-1665	C=C unidade <i>trans</i> -1,4, estiramento
	1660-1630	C=C unidade <i>cis</i> -1,4, estiramento
	1455 ± 10	C-CH ₂ , modo tesoura
	990	C-H vinil fora do plano, modo flexão
	965 ± 5	C-H <i>trans</i> fora do plano, modo flexão, em 1,4 <i>trans</i> do butadieno)
	910 ± 20	C-H vinil fora do plano, modo flexão, em

		1,2 epóxi.
	759	C-H aromático fora do plano, modo flexão, em <i>cis</i> -1,4 BR e em <i>trans</i> -1,4 epóxi
	730 ± 10	C-CH ₂ split “rock”, flexão 1,4- <i>cis</i> -epóxi
	720 ± 10	C-CH ₂ split “rock”, flexão
	690 ± 10	Anel benzeno monossustituído, modo flexão do anel
	665 ± 10	C-H <i>cis</i> fora do plano, modo flexão
Outros		
	1200-1100	O=S=O do ác. sulfônico, estiramento
	1255	Estiramento e contração em fase do anel epóxido
	1150-1070	C-O-C, estiramento assimétrico de éter saturado, não ramificado
	1147	C-SO ₂ -C
	1350	SO ₂ de sulfonato, assimétrico
	2850, 2920	CH, estiramento
	968	C=C, estiramento
	814	C-H, ” rock”
	3350 ± 50	O-H, estiramento
	1730 -1700	C=O de ác. carboxílicos, estiramento

A presença ou não dos subprodutos, formados da decomposição do TSH nas reações de hidrogenação, foi controlada por FTIR, análise termogravimétrica (TGA) e RMN ¹H. Segundo a literatura ^[38,59], estes são sais facilmente filtráveis e solúveis em metanol.

Stephen ^[37] descreve a presença do subproduto pelo aparecimento de bandas no FTIR na região a 1318 cm⁻¹, 1145 cm⁻¹, as quais correspondem ^[31,38] ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo SO₂ e das bandas a 811 cm⁻¹ e 1020 cm⁻¹ correspondentes à vibração do anel aromático p-tolil. Cepeda et al ^[139] relata a presença de bandas a 1350 cm⁻¹ referentes à presença do grupo sulfonato e bandas na região 1100-1200 cm⁻¹ referentes ao estiramento O=S=O do ácido sulfônico. Espectros de FTIR do reagente

TSH e do subproduto ácido p-toluenosulfínico, proveniente da reação realizada em nosso laboratório, encontram-se na Figura 3.1. Igualmente, a presença destes é confirmada pela análise de RMN de ^1H , Figura 3.2, onde o sinal a 2,4 ppm é atribuído aos prótons do grupamento metila e o sinal a 7,70 ppm refere-se aos prótons do anel aromático do grupo p-toluenosulfínico [12,31,37].

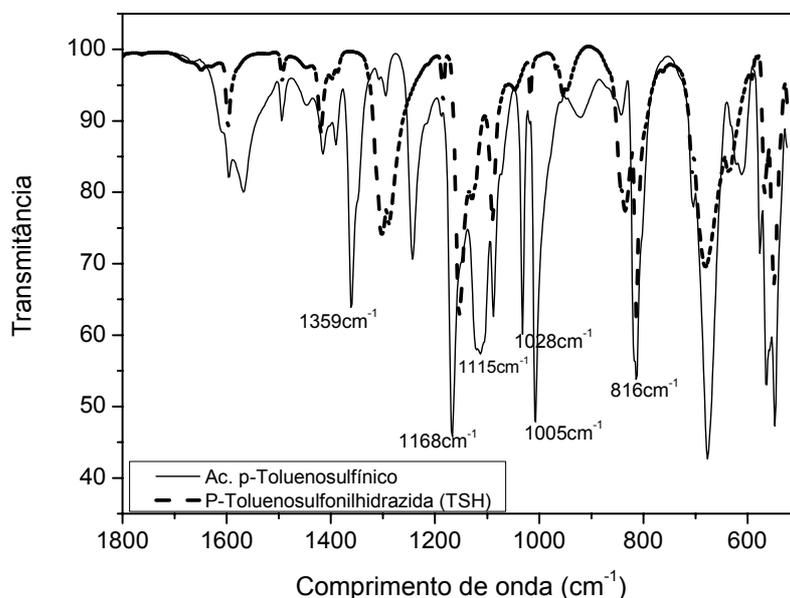


Fig.3.1: Espectro de FTIR expandido do reagente TSH e do subproduto, ácido p-toluenosulfínico, originado na sua decomposição termolítica.

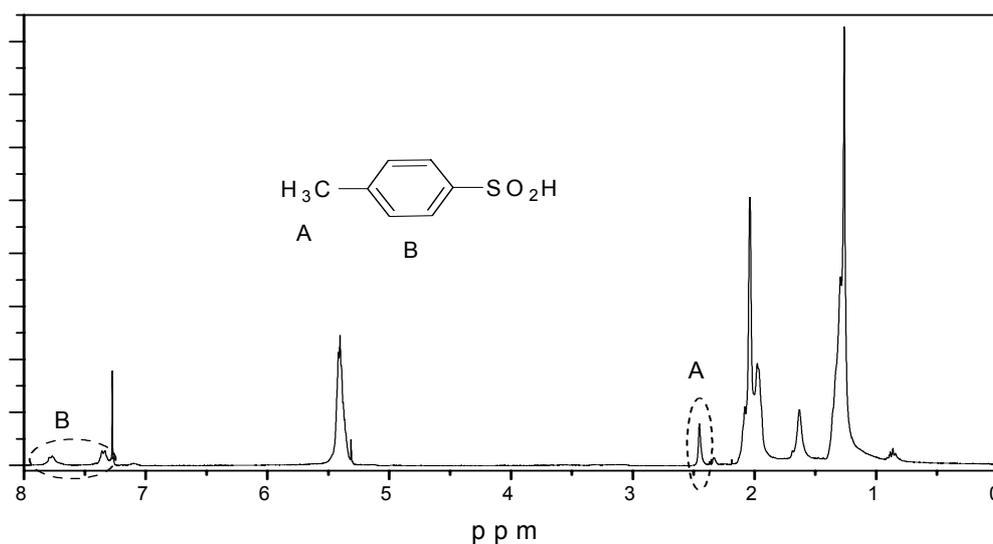


Fig. 3.2: Espectro de RMN de ^1H de uma amostra SBR hidrogenada usando o TSH, na qual observa-se a presença do subproduto, o ác. p-toluenosulfínico, na região a 7,7 ppm e 2,7 ppm.

Subprodutos da reação de epoxidação resultantes de reações de abertura do anel epóxi como dióis, ésteres, furanos e grupos hidróxidos na estrutura do produto final formado foram também qualitativamente monitorados por FTIR^[27]. Monitorou-se, principalmente, o aparecimento de bandas na região a 3600 cm⁻¹, características de grupo –OH.

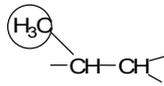
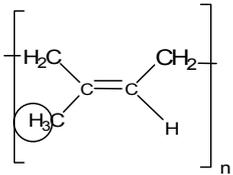
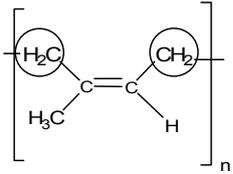
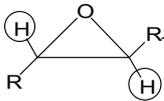
3.5.2 Percentual de Modificação

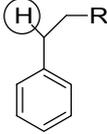
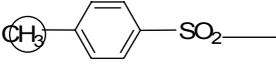
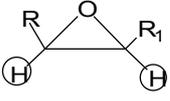
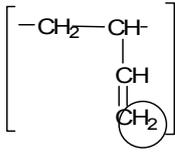
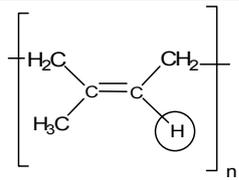
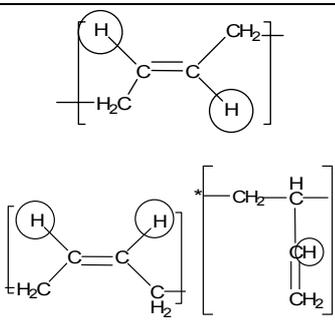
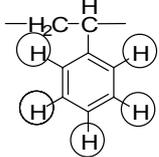
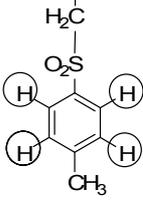
Para avaliar o rendimento reacional, e assim o percentual de modificação alcançado, as amostras foram analisadas por RMN de ¹H, em um aparelho Varian VNMR-300MHz, usando como solvente CDCl₃ e TMS para referência.

Nesta análise a intensidade dos picos referentes às ligações duplas *cis-trans* 1,4 e unidades 1,2, quando presentes, além dos picos referentes às ligações saturadas ou ainda, ao anel epóxi, são monitorados.

Os sinais característicos dos hidrogênios relativos às unidades acima mencionadas são descritos na Tabela 3.10.

Tabela 3.10. Sinais característicos dos hidrogênios monitorados na análise de RMN de ¹H [12,17,37,42,52,84,97].

Δ (ppm)	Grupamento	Estrutura
0,8 ppm	hidrogênios do grupamento metila da unidade saturada	
1- 1,6 ppm	hidrogênios do grupamento metileno da unidade saturada	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -
1,60 e 1,68 ppm	hidrogênios do grupamento metila <i>trans</i> e/ou <i>cis</i> 1,4 na NR	
2,0 ppm	hidrogênios do grupamento metileno <i>cis-trans</i>	
2,45 ppm	hidrogênios do epóxi <i>trans</i>	

2,5 ppm	hidrogênio metilênico do estireno	
2,42 ppm	hidrogênios do grupamento metila ligado ao anel aromático	
2,7 ppm	hidrogênios do epóxi <i>cis</i>	
3,4 ppm	hidrogênios metilênicos ligados ao grupo sulfona	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -
4,9 ppm	hidrogênios terminais 1,2 vinílicos	
5,2 ppm	hidrogênio <i>cis</i> 1,4 na NR	
5,4 ppm	hidrogênios <i>cis-trans</i> 1,4 butadiênicos hidrogênio da unidade 1,2	
7,0-7,3 ppm	hidrogênios do anel aromático do estireno	
7,8 ppm	hidrogênios do anel aromático p-toluenosulfínico	

Para o cálculo do grau de hidrogenação via RMN de ^1H em amostras de NR a Equação 12 foi utilizada.

$$\text{Hidrogenação (\%)} = \left(\frac{A_{\text{H unitária } 0,8\text{ppm}}}{A_{\text{H unitária } 0,8\text{ppm}} + A_{\text{H unitária } 1,6-1,7\text{ppm}}} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 12}$$

Para o cálculo do grau de hidrogenação em amostras de BR a Equação 13 foi utilizada

$$\text{Hidrogenação (\%)} = \left(\frac{\Sigma A_{\text{Hid. Hidrogenados}}}{\Sigma A_{\text{Hid. Hidrogenados}} + \Sigma A_{\text{Hid. remanescentes}}} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 13}$$

Onde:

$\Sigma A_{\text{Hid. Hidrogenados}}$ = Área dos hidrog. unitários na região a (0,8 + 1,2 + 1,65) ppm

$\Sigma A_{\text{Hid. remanescentes}}$ = Área dos hidrog. unitários na região a (5,40 + 4,90 + 2,00) ppm

Para o cálculo do grau de hidrogenação em amostras de SBR consideraram-se os hidrogênios das unidades 1,4 e 1,2 presentes em relação ao estireno após a hidrogenação. Posteriormente, relacionaram-se os valores obtidos com os valores advindos da amostra não hidrogenada obtendo-se o grau de hidrogenação.

Amostras foram paralelamente analisadas por iodometria para obtenção do grau de hidrogenação e avaliação comparativa com os valores determinados por RMN de ^1H , visto que a literatura a cita como método adequado de ser aplicado [8,31,33].

Através desta técnica [11] determina-se a insaturação da amostra expressa como número de iodo e consiste na adição do reagente iodo-cloro segundo Wijs. A quantidade de reagente consumido é determinada pela titulação do excesso de reagente comparada com a prova em branco (constituído somente pelo solvente usado para dissolver as amostras a serem analisadas). A metodologia consiste na dissolução da amostra em solvente apropriado, na qual será adicionado a solução de Wijs (solução de monocloreto de iodo em ácido acético) e, posteriormente, uma solução de iodeto de potássio, KI 15%, titulando-se com tiosulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, com concentração molar conhecida. Nesta técnica, calcula-se o conteúdo molar de ligações duplas (DB) a partir da Equação 14 abaixo.

$$DB = \frac{(V_0 - V) * M}{2 * W} \quad \text{Eq. 14}$$

Nela, V_0 e V são o volume (mL) da solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ necessária para titular a referência (prova em branco constituída somente pelo solvente usado) e a amostra, respectivamente, W é a massa da amostra seca sob análise e M é a concentração molar da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

Posteriormente, calcula-se o grau de hidrogenação (expresso como percentual) a partir da Equação 15.

$$\text{Grau de Hidrogenação (\%)} = \left[1 - \left(\frac{DB_H}{DB_0} \right) \right] * 100 \quad \text{Eq. 15}$$

DB_H é o teor de ligações duplas na amostra hidrogenada, e DB_0 é o conteúdo de ligações duplas na amostra original (ou seja, amostra não hidrogenada).

Amostras de polibutadieno com graus de hidrogenação superiores a 30% não mais se solubilizaram em CDCl_3 , não sendo possível a realização da análise por RMN de ^1H em solução. Porém se solubilizaram em clorobenzeno, solvente passível de ser usado na determinação por iodometria.

No caso da reação de epoxidação o surgimento de um ou dois novos picos, na análise de RMN de ^1H , na região entre 2,7-3,0 ppm característicos de anéis epóxi foram monitorados^[26,42,102]. Com os valores das respectivas áreas unitárias dos hidrogênios calculou-se o percentual de epoxidação conforme Equação 16.

$$\text{Epoxidação(\%)} = \left(\frac{A_{\text{H unitária } 2,70-3,0 \text{ ppm}}}{A_{\text{H unitária } 2,70-3,0 \text{ ppm}} + A_{\text{H unitária } 5,0 \text{ ppm}} + A_{\text{H unitária } 5,5 \text{ ppm}}} \right) * 100 \quad \text{Eq. 16}$$

Pode-se, ainda, obter o grau de epoxidação através da titulação direta, item 2.4.1.2, utilizando ácido bromídrico (HBr) ou ácido clorídrico (HCl) adequada para níveis inferiores a 20%^[60,62]. Esta metodologia baseia-se na reação dos grupos epóxidos presentes com o ácido bromídrico, promovendo a abertura do anel epóxi e posterior mudança de coloração do meio. O percentual de oxigênio presente é determinado pela

quantidade de HBr ou HCl consumidos na abertura do anel epóxico. A solução de HBr em ácido acético é previamente padronizada, e sua molaridade deve ser conhecida.

Como complemento, realizou-se análise elementar (CHN) de algumas amostras, em um equipamento Elementaranalysator CHN-O-Rapid; Elementar-Analysensysteme GmbH, segundo a norma ASTM D 5291-92, para averiguação da quantidade percentual de átomos de carbono e hidrogênio presentes, antes e após reação, confirmando novamente se houve ou não reação. As análises foram realizadas no Analytische Laboratori-en Prof. Dr. H. Malissa u G. Reuter GmbH, Alemanha.

3.5.3 Análise Térmica

O comportamento térmico dos materiais foi estudado por calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando o equipamento Modulated DSC 2920-TA Instrument, a uma taxa de aquecimento de 10⁰C/minuto sob atmosfera de N₂ em cápsulas herméticas, e por análises termogravimétrica (TGA), no Hi_Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer-TA Instrument, com taxa de aquecimento de 10⁰C/minuto, sob atmosfera de N₂, a partir da temperatura ambiente até 600⁰C.

Para avaliação das transições evidenciadas na análise de DSC (temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão dos materiais modificados em diferentes graus e suas respectivas referências (material não modificado)), as medidas foram realizadas a uma velocidade de aquecimento de 10⁰C/minuto sob atmosfera de N₂ de -110⁰C a 100⁰C. Algumas amostras foram medidas até temperatura de 200⁰C para certificação e avaliação da presença de transições a temperaturas superiores. Para as análises pesaram-se aproximadamente 10mg de amostra.

Na análise por TGA, curvas TG e DTG podem ser registradas. As curvas de DTG correspondem à primeira derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) registrada em função do tempo ou da temperatura. A DTG da respectiva curva fornece o início e o fim da cada perda de massa.

Curvas termogravimétricas podem, portanto, ser apresentadas a partir da sua derivada primeira, simbolizadas por DTG, a partir da qual é possível observar claramente o início e o fim de cada perda. As informações dadas pela curva de TG e DTG são as mesmas. O mínimo da curva DTG é a temperatura na qual a massa está variando mais rapidamente ^[63]. A Figura 3.3 apresenta a curva de TGA e sua respectiva DTG.

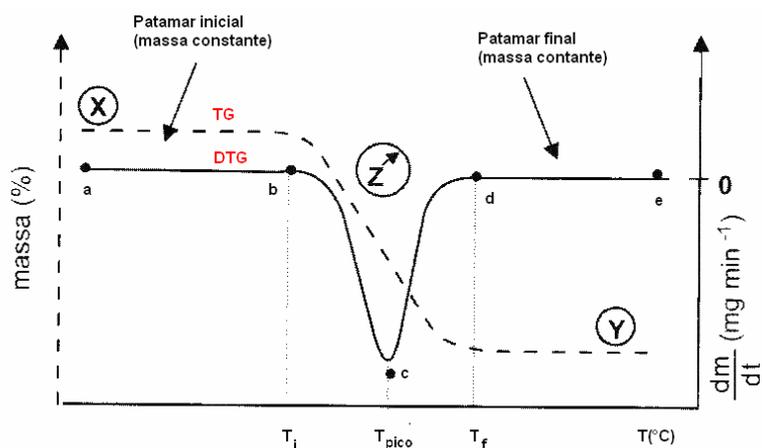


Fig. 3.3: Curva termogravimétrica (TG) e primeira derivada (DTG) de uma reação de decomposição ^[99].

3.5.4 Quimiluminescência

Análise de quimiluminescência de algumas amostras selecionadas foi realizada para averiguação de sua resistência à oxidação. As análises foram realizadas em um equipamento Atlas Chemilume CL400 do Deutsches Institut für Kautschuktechnologie (DIK). Cerca de 5-10 mg de amostra é colocada em uma panela de alumínio e inserida dentro do forno. Uma lente recobre a amostra no sentido de focar a emissão de luz. A análise é realizada sob baixo fluxo de oxigênio em um intervalo de temperatura de 120 a $165 \pm 2^\circ\text{C}$. A emissão de luz é detectada por um tubo fotomultiplicador (PMT) o qual é calibrado com uma constante de intensidade radioativa padrão (aprox. $10\mu\text{C}$). O desvio padrão do valor da temperatura de oxidação induzida (OIT) obtido por esta técnica é de 5-6%.

3.6 MISTURAS

Amostras hidrogenadas, tanto de borrachas (forma sólida) como de microgéis, foram misturadas com Polipropileno (PP) e Polietileno (HDPE) na proporção 60/40 para posterior avaliação de suas propriedades. Amostras de borracha não hidrogenada também foram misturadas em igual proporção, para posterior avaliação e comparação dos resultados obtidos. Propriedades do PP e do HDPE, fornecidos pela ExxonMobil Chemical (Alemanha) e pela Braskem (Triunfo), encontram-se na Tabela 3.11.

Tabela 3.11. Propriedades do PP e do HDPE usados nas misturas realizadas, dados do fornecedor (Exxon Móbil^a e Braskem^b).

Nome comercial	Nome utilizado	Índice de fluidez (IF) -(g/10min)	Dureza	Informações adicionais
PP4152F2 ^a	PP	2 (230°C/2.16kg)	69 Shore D	PP homopolímero
PP H301 ^b	PP _H	10 (230°C/2.16kg)	-	PP homopolímero
H503 esfera ^b	PP _{Homo}	3,5 (230°C/2.16kg)	84 Rockwell	PP homopolímero
CP442XP ^b	PP _{Copo}	6 (230°C/2.16kg)	70 Rockwell	PP copolímero Heterofásico (MM \cong 320000)
Hostalen ^a ACP 6541A	HDPE	1,45 (190°C/2.16Kg)	55 Shore D	PE alta densidade linear

As misturas elastoméricas inicialmente preparadas foram obtidas em câmara de mistura fechada, Figura 3.4(a), acoplada a um Reômetro de Torque do Tipo Haake Polylab, modelo Rheomix 600p, cujo tempo de mistura e temperaturas foram estabelecidas de acordo com as características e comportamento do material em ensaios preliminares. As temperaturas usadas foram 150°C para as misturas feitas com HDPE e 180°C para as misturas feitas com PP (IF2). Os tempos de adição estão apresentados na Tabela 3.12. Os rotores utilizados foram do tipo Bambury.

Tabela 3.12. Condições de mistura usadas em câmara fechada. Rotação dos rotores foi mantida a 70 rpm.

	Tempo de mistura	
	PP ou HDPE	componente borracha
Am original/poliolefina	0 a 4 min	4 a 10 min
Am Hidrog. /poliolefina	0 a 4 min	4 a 10 min

A adição do sistema de reticulação (BMI/DCP) foi efetuada no tempo entre 4,5-5 min, a qual denominou-se de adição seqüencial. Para alguns materiais foi feita uma pré-mistura com o agente de reticulação (BMI; m-fenilenobismaleimida) e DCP, a temperatura de 50°C, a qual denominou-se de pré-mistura, anterior ao processo de vulcanização dinâmica. A rotação dos rotores na pré-mistura foi de 70 rpm, e o tempo de mistura foi de 7-8 minutos.

A partir do controle da curva de torque *versus* tempo, registrada durante os experimentos, monitorou-se o término da mistura considerando-se o alcance de um equilíbrio no torque. A Figura 3.4(b) apresenta uma curva de torque e sua evolução em função do tempo.

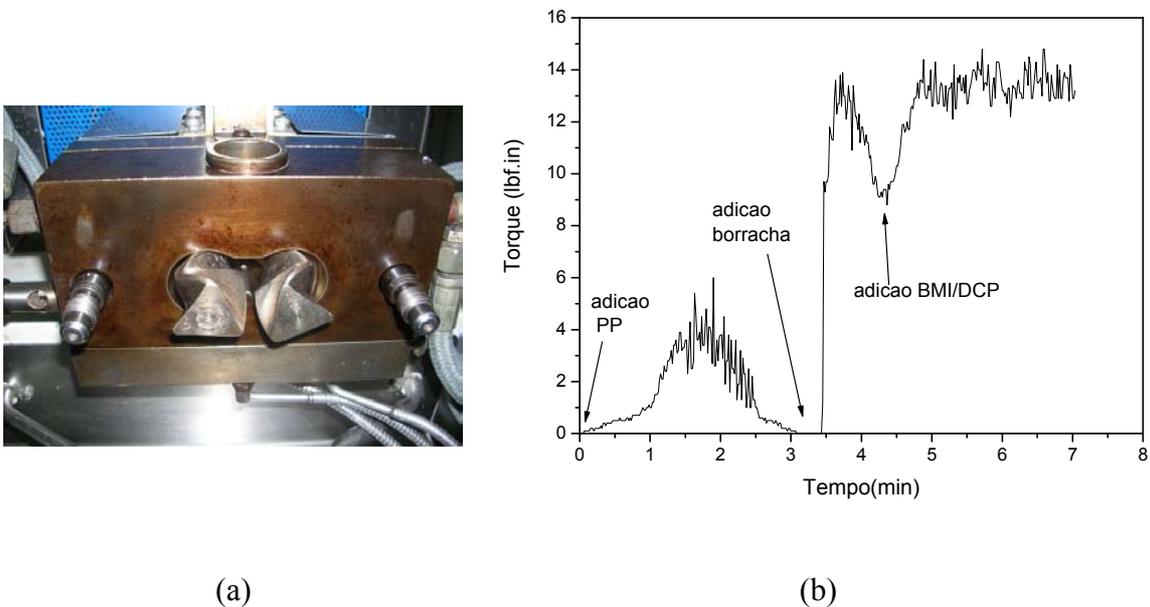


Fig. 3.4: (a) Câmara de mistura fechada e (b) Curva típica da evolução do torque em função do tempo obtida em um reômetro de torque.

Acompanhando os dados de torque da mistura que está sendo processada é possível verificar o tempo necessário para que o mesmo se torne constante, fator este indicativo da homogeneidade da mistura. Os picos de decaimento do torque observados na Figura 3.4 são referentes às etapas em que ocorrem a inserção do componente borracha ($\cong 3,5$ min) e sistema de reticulação ($\cong 4,5$ min), quando utilizado, respectivamente.

O material processado em câmara de mistura fechada foi posteriormente passado em cilindro para uma melhor homogeneização da mistura e prensado a 200kgf/cm^2 sob temperatura, em prensa hidráulica, Prensa Carver – Modelo G30 H-12-ASTM, por 5 minutos e resfriado, sob pressão, até 115°C , obtendo-se placas de espessura de 2 mm e dimensões de 15/15cm, a partir das quais foram cortados os corpos de prova analisados por medidas de tensão-deformação e dureza.

Alguns testes de mistura foram realizados em extrusora (Rheomex Haake PTW 16/25) duplo parafuso co-rotatório com L/D 25, misturando-se os microgéis de NR e BR com PP homopolímero (H503 esfera, IF 3,5) ou PP copolímero (CP442XP; IF 6). O

perfil de temperatura utilizado, dividido em seis zonas e iniciando na alimentação, foi de 170°C-175°C-180°C-185°C-190°C.

O microgel e o PP foram misturados fisicamente e adicionados na zona de alimentação da extrusora através de um dosador helicoidal. Após extrusão, o material foi peletizado em um peletizador marca SEIBT (modelo PS 50).

As misturas realizadas foram diferenciadas pelo tempo de residência e o tipo de PP usado. A velocidade de alimentação e de rotação do parafuso variou de 100 a 250 rpm e o torque durante a extrusão foi mantido entre 60 e 70 Nm e a pressão, medida antes da matriz, foi mantida entre 24-30 bar.

Parte do material processado foi prensado em prensa hidráulica sob temperatura e resfriado, sob pressão, obtendo-se placas de 1mm de espessura e dimensões de 15/15 cm, a partir das quais obtiveram-se corpos de prova para as medidas de tensão x deformação.

Outra parte do material processado foi injetado em injetora HIMACO 1100 LH no Centro Federal de Educação Tecnológica de Pelotas (CEFET_São Leopoldo). As condições de injeção foram: pressão de injeção 45bar, tempo de injeção 1,5 segundos, velocidade de injeção 75%, perfil de temperaturas de 180-190-200-210 e temperatura do molde de 15°C. Desta obtiveram-se corpos de prova para realização dos ensaios de tensão *versus* deformação e impacto.

As formulações realizadas, de borracha ou microgel, seja hidrogenada ou não, estão codificadas na Tabela 3.13.

Tabela 3.13: Código usado para as formulações efetuadas. O símbolo PC indica Pale crepe; GEB indica granulado escuro brasileiro e copo = copolímero.

Código da mistura	Amostras envolvidas		Modo de adição de BMI/DCP ^a	Grau de Hidrog. ^b (mol %)	Processo
	Borracha ou microgel	poliolefina			
PP	-	PP (IF2)	-	-	Câmara mistura
PP _H	-	PP _{Homo}	-	-	Câmara mistura
HDPE	-	HDPE	-	-	Câmara mistura
Am1	NR (PC)	PP (IF2)	seqüencial	-	Câmara mistura
Am2	NR (PC)	PP (IF2)	Pré-mistura	-	Câmara mistura
Am3	H_NR	PP (IF2)	-	40%	Câmara mistura

Am4	H_NR	PP (IF2)	Pré-mistura	40%	Câmara mistura
Am5	NR (GEB)	PP (IF2)	seqüencial	-	Câmara mistura
Am6	NR (PC)	PP _{copo}	seqüencial	-	Câmara mistura
Am7	NR (PC)	-	seqüencial	-	Câmara mistura
Am8	NR mic	PP (IF2)	-	-	Câmara mistura
Am9	H_NR mic	PP (IF2)	-	≅10-20% ^c	Câmara mistura
Am10	H_NR mic	PP (IF2)	-	≅ 40% ^c	Câmara mistura
Am11	NR mic	PP (IF2)	seqüencial	-	Câmara mistura
Am12	NR	PP _{Homo}	seqüencial	-	Câmara mistura
Am13	NR mic	PP _{Homo}	seqüencial	-	Câmara mistura
Am14	SBR32	HDPE	Pré-mistura	-	Câmara mistura
Am15	H_SBR32	HDPE	Pré-mistura	53%	Câmara mistura
Am16	SBR mic	HDPE	-	-	Câmara mistura
Am17	H_SBR mic	HDPE	-	≅ 40 ^c	Câmara mistura
PP _{Homo}	-	PP _{Homo}	-	-	Extrusão
PP _{copo}	-	PP _{copo}	-	-	Extrusão
Am18	NRmic	PP _{Homo}	-	≅ 90% ^c	Extrusão
Am19	NR mic	PP _{Homo}	-	≅40 ^c	Extrusão
Am20	BR mic	PP _{Homo}	-	≅40 ^c	Extrusão
Am21	BR mic	CP _{copo}	-	-	Extrusão
Am 22	NR mic	CP _{copo}	-	-	Extrusão
Am 23	NR mic	CP _{copo}	-	≅40 ^c	Extrusão
Am 24	NR mic	CP _{copo}	-	≅ 90% ^c	Extrusão
Am 25	BR mic	CP _{copo}	-	≅40 ^c	Extrusão

a. relação BMI/DCP: 10; b.obtido por análise de RMN de ¹H ou iodometria; c. determinado por comparação com as borrachas análogas.

3.6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS

3.6.1.1 Dureza

A dureza dos materiais foi obtida por um Durômetro Teclock Shore A, seguindo como referência a norma ASTM D2240^[130], através do empilhamento de 3 corpos de prova do tipo gravata para obtenção da espessura exigida na norma. O tempo de pressionamento antes da leitura da dureza foi de 3 segundos. O durômetro usado é constituído por um identor de formato cônico mantido dentro de um suporte, o qual, ao ser comprimido contra o corpo de prova, tende a penetrar no suporte, empurrando uma mola que a segura. Este movimento é então transmitido ao ponteiro da escala, da qual se obtém o valor da dureza do material analisado.

3.6.1.2 Resistência ao Impacto

Amostras obtidas da injeção foram submetidas a teste de resistência ao impacto Izod (equipamento EMIC, modelo AIC, martelo de 4J). Anteriormente ao ensaio as amostras foram entalhadas e submetidas ao teste de acordo com a norma ASTM D256^[131]. O teste foi realizado a temperatura ambiente, ou seja, 23°C e cerca de 10 corpos de prova foram submetidos ao teste para obtenção de um valor médio. O cálculo da resistência ao impacto Izod foi obtido através da Equação 17.

$$\text{Impacto} = \frac{\text{energia de impacto}}{\text{espessura do corpo de prova}} \quad \text{J/m} \quad \text{Eq. 17}$$

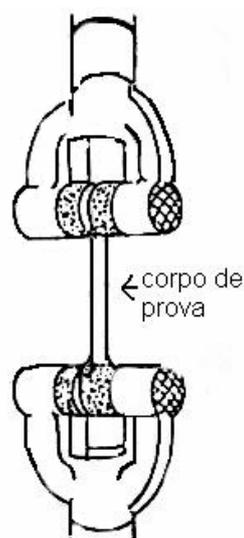
3.6.1.3 Medidas de Tensão-Deformação

Medidas de tensão *versus* deformação das misturas foram realizadas em Máquina Universal de ensaio EMIC modelo DL 5000/10000, a uma velocidade de 50 mm/min, equipada com célula de carga apropriada.

Corpos de prova obtidos do material hidrogenado *in natura*, assim como das amostras de referências, foram submetidos ao ensaio de tensão *versus* deformação a uma velocidade de 10 mm/min e célula de carga de 20N. Estes foram obtidos a partir da solubilização dos materiais em solvente apropriado e evaporação lenta do solvente e secagem final em estufa para obtenção de um filme.

Para cada amostragem, 3 a 5 corpos de prova foram submetidos ao ensaio para a obtenção dos valores médios. Os corpos de prova são fixados entre garras conforme Figura 3.5 (a) e deformados até sua ruptura. Os corpos de prova foram obtidos a partir do corte das placas com uma faca confeccionada segundo a norma ASTM D412 ^[132], Figura 32 (b).

Durante o experimento, a carga suportada pelo material e a deformação a ele imposta são registrados. A Figura 3.6 apresenta uma curva típica de ensaios de tensão-deformação para a mistura de NR/PP reticulado com BMI/DCP.



(a)



(b)

Fig. 3.5: (a) Corpo de prova fixado nas garras para teste de tensão-deformação, (b) Modelo da faca de corte utilizada para a obtenção dos corpos de prova ⁽¹⁰⁵⁾.

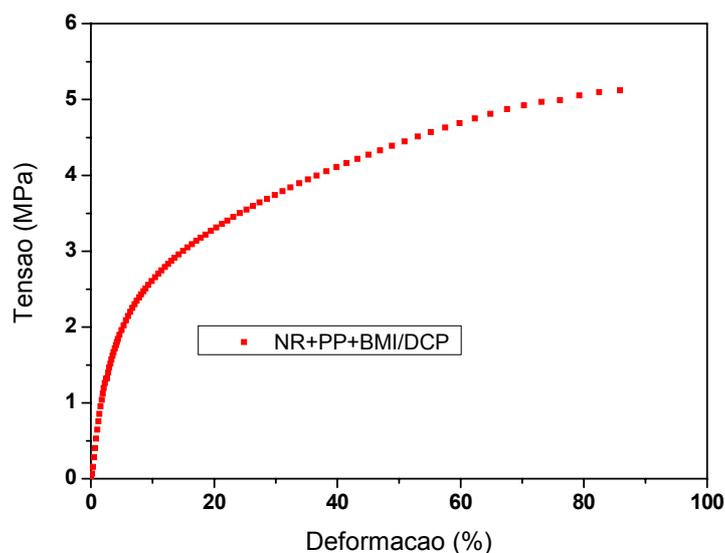


Fig. 3.6: Curva típica de ensaio de tensão-deformação, PP/NR reticulado com BMI/DCP.

3.6.1.4 Teste de Inchamento

Para avaliar o grau de inchamento ou expansão em solvente, as amostras foram submetidas à análise de inchamento em tolueno, a 35°C, sendo cada amostragem composta por 5 corpos de prova, obtendo-se o valor médio.

Nesta análise as amostras são colocadas no solvente e o sistema é mantido em equilíbrio térmico em um banho de água termostaticado a 35°C até atingirem o equilíbrio, fato este constatado pela constância do peso da amostra. Ao atingirem o equilíbrio, as amostras são retiradas, secando-se a superfície, e transferindo as mesmas para outro frasco, previamente pesado para, a partir da pesagem, determinar-se a massa de solvente incorporado. Após, as amostras são colocadas em estufa a vácuo para secagem, desta forma, ter-se-á o peso da amostra seca. Com estes dados aplica-se a fórmula, Equação 18, obtendo-se o grau de inchamento ou expansão (Q)

$$Q = \frac{\text{massa solvente absorvida (g)}}{\text{massa do material inicial (g)}} \quad \text{Eq. 18}$$

Para avaliar o grau de inchamento ou expansão em óleo, as amostras foram submetidas à análise em óleo IRM3, a 100°C por 70 horas, sendo cada amostragem composta por 5 ensaios, obtendo-se o valor médio. As amostras são imersas no óleo e

deixadas sob temperatura em um tempo determinado. Após este período, as amostras são retiradas e resfriadas à temperatura ambiente, sendo posteriormente pesadas para que se tenha o peso da amostra inchada. Com estes dados, aplica-se a fórmula, citada no Equação 17, obtendo-se o grau de inchamento(Q). Como referência usou-se a norma ASTM D 471^[129].

3.6.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliar a morfologia dos materiais, amostras representativas foram submetidas à análise por MEV, em um Microscópio Eletrônico de Varredura (modelo Jeol JSM 5800 e JSM 6060) do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CME/UFRGS).

As amostras misturadas com PP ou HDPE foram preparadas a partir do corte com bisturi, seguido pela imersão em xileno a quente por 30 minutos para extração do PP ou HDPE. Após secas, foram recobertas com uma camada de ouro.

Em alguns casos, diminui-se o tempo de extração, cerca de 5 minutos, para obtenção de amostras para realização da análise. A literatura^[133] descreve que tempos de até 2 min de extração são satisfatórios para tal.

Amostras de microgéis, modificados ou não, foram igualmente caracterizadas por MEV para avaliar sua morfologia antes e após as modificações realizadas. Estas foram colocadas diretamente sobre o suporte, chamado de “stub”, e recobertas com ouro anteriormente a análise.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 HIDROGENAÇÃO DE BORRACHA NATURAL (NR), POLIBUTADIENO (BR) E POLI (BUTADIENO -CO- ESTIRENO)(SBR)

Hidrogenação de borracha natural conduzida em solução, em látex e em microgel em suspensão, origina materiais com estruturas semelhantes à de um PP (polipropileno) e de um poli (etileno - co - propileno), a depender do grau de hidrogenação.

Cadeias de polibutadieno contendo unidades *cis-trans* 1,4 e 1,2 vinílicas ao serem hidrogenadas podem originar materiais com estruturas semelhantes ao do polietileno (PE), viniletileno, polibutileno, polietileno de baixa densidade e poli(etileno-co-butileno), dependendo do grau de hidrogenação e estrutura do polímero de partida.

4.1.1 Caracterização qualitativa das amostras hidrogenadas por FTIR

Os materiais em estudo foram submetidos à reação de hidrogenação tanto catalítica, como não catalítica, sendo possível observar que, para amostras de borracha em solução e microgel a reação de hidrogenação não catalítica a partir do reagente TSH é fácil, rápida e eficiente. Porém, para o caso dos látices, esta metodologia não foi aplicável, devido à alta temperatura requerida para decomposição do TSH, a qual provoca a coagulação do látex. Por outro lado, a reação de hidrogenação catalítica mostrou-se eficaz para os látices, mas pouca eficiência foi observada para o caso das borrachas em solução e microgéis, mesmo variando-se a relação molar entre os reagentes. Experimentos tendo tolueno como solvente não hidrogenaram as amostras. Dentre os látices (NR, SBR e NBR) submetidos à hidrogenação utilizando o sistema catalítico nas condições reacionais: relação molar $\text{NH}=\text{NH}/\text{C}=\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1/1/1 a 50°C, a amostra SBR látex foi a que apresentou resultados mais significativos, ou seja, resultou em um maior grau de hidrogenação. A Figura 4.1 apresenta o espectro de FTIR para a amostra de SBR hidrogenada a partir do respectivo látex pelo sistema catalítico $\text{NH}=\text{NH}/\text{C}=\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ na relação molar 1/1/1, utilizando-se como catalisador o hidreto de boro (H_3BO_3) a 50°C. Pelo espectro é possível observar a diminuição da intensidade nas bandas a 1600 cm^{-1} referente às absorções das duplas ligações, 967 cm^{-1} e 757 cm^{-1} , as quais se referem às absorções das unidades *trans* 1,4 butadieno e *cis*-1,4 butadieno, respectivamente, e o aparecimento da banda a 720 cm^{-1} , característica para vibrações –

CH₂- “rock” de um polietileno. A banda a 910 cm⁻¹ refere-se à absorção de grupamentos 1,2 vinílicos, o qual permaneceu inalterado.

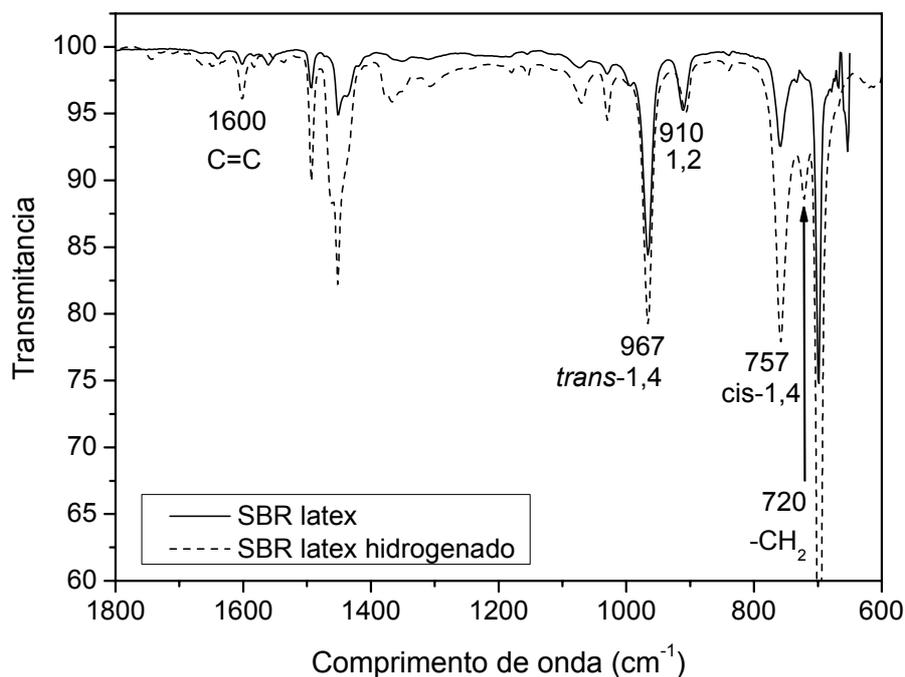


Fig. 4.1: Espectro de FTIR expandido da amostra SBR hidrogenada a partir do látex sob o sistema Hidrazina/C=C/H₂O₂ 1/1/1, temperatura de 50°C, e catalisador H₃BO₃.

Para complementar a caracterização obtida por FTIR, realizou-se análise de DSC desta amostra, a qual registrou um valor de -32,3°C para a T_g, valor este superior ao valor da amostra de partida (-62,1°C), confirmando a modificação na estrutura da cadeia polimérica decorrente da hidrogenação.

Como nosso interesse tem como foco prioritário a modificação de borrachas e microgéis, e para estes a reação de hidrogenação não catalítica via TSH é satisfatória, um estudo mais detalhado sobre esse processo foi realizado. Amostras de látex foram submetidas à reação, com um reagente de reticulação (DCP) para obtenção dos respectivos microgéis, os quais após coagulação e extração foram submetidos à modificação por hidrogenação e/ou epoxidação suspensos em solvente.

O monitoramento da reação de hidrogenação foi realizado por infravermelho, cujas bandas monitoradas estão descritas na Tabela 3.9, item 3.5.1, e assinaladas nos espectros das amostras. Os espectros encontram-se na mesma escala de transmitância e expandidos para melhor visualização das bandas de interesse.

Analisando-se os espectros da Figura 4.2 (a e b), referentes à NR, observa-se que com o aumento do grau de hidrogenação ocorre uma diminuição na banda característica da NR a 836 cm^{-1} , relativa à deformação C-H fora do plano de ligações duplas carbono-carbono trissubstituída, presente na estrutura da NR, bem como da banda a 1600 cm^{-1} referente às duplas ligações, e o aparecimento da uma banda a 735 cm^{-1} a qual está relacionada à vibração de grupamentos $-\text{CH}_2$, presentes em estruturas de poliolefinas como o polipropileno e o polietileno.

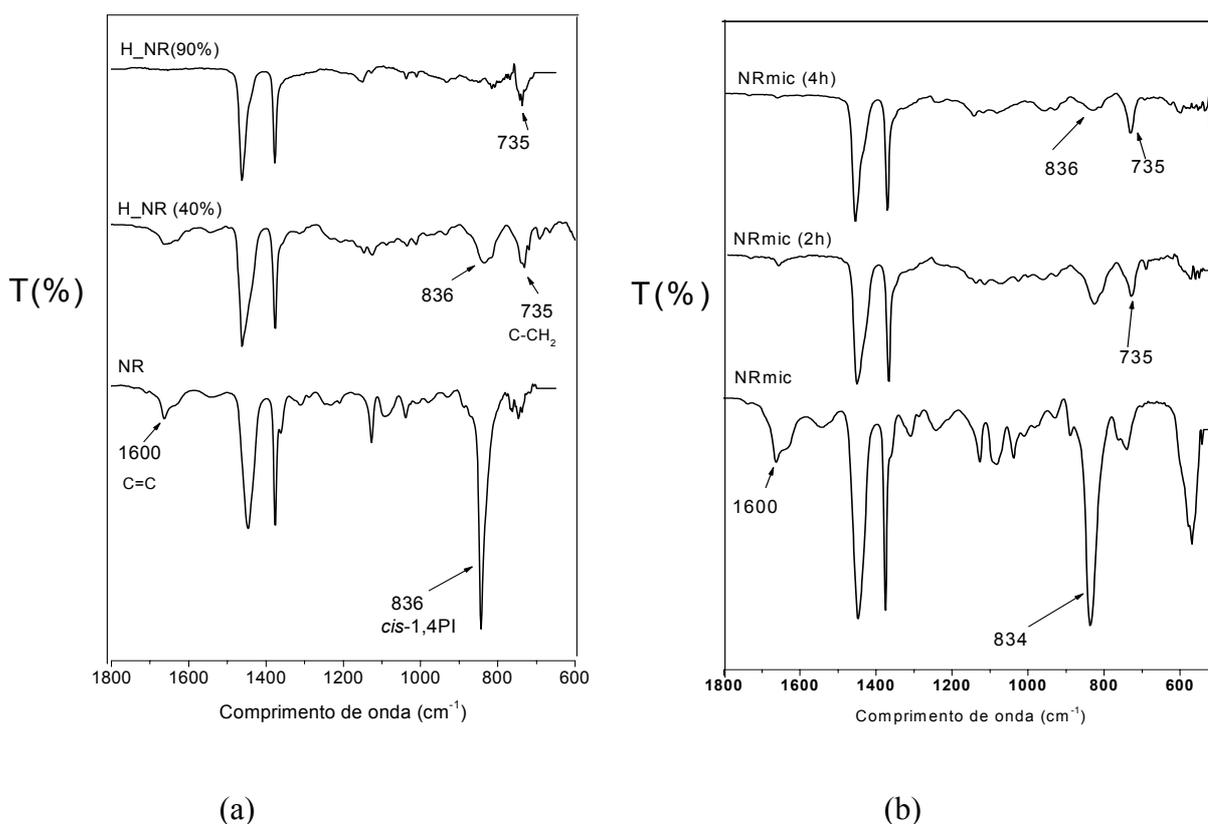


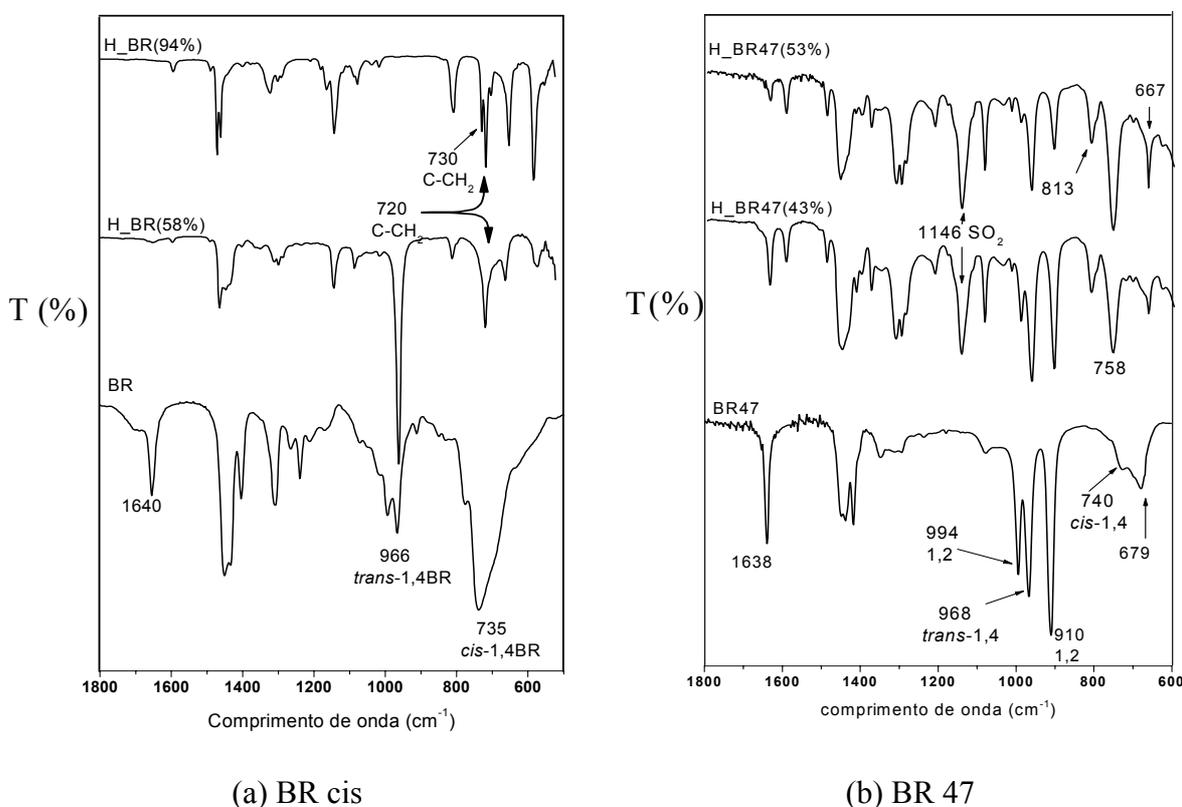
Fig. 4.2: Espectros de FTIR expandidos (a) NR e (b) NR microgel e suas respectivas amostras hidrogenadas.

Lembrando que, ao hidrogenar a BR ou SBR obtém-se uma estrutura polimérica similar ao polietileno (PE), o qual apresenta absorbâncias a 720 cm^{-1} (estado amorfo) e 730 cm^{-1} (estado cristalino). Portanto, tais bandas devem estar presentes nas amostras hidrogenadas.

A Figura 4.3 (a) apresenta o espectro da BR cis, onde pode-se observar o desaparecimento da banda na região a 735 cm^{-1} (vibração característica para cis-1,4), região na qual ocorre o aparecimento de uma banda a 720 cm^{-1} e outra a 730 cm^{-1} .

¹(ambas características de vibrações -CH₂- rock) [13]. Também se observa que a banda a 720 cm⁻¹ atribuída ao estado amorfo, aparece prioritariamente à banda a 730 cm⁻¹ atribuída ao estado cristalino. O efeito da cristalização também pode ser observado nas análises de DSC, que serão discutidas no item 4.1.5.

Ao hidrogenar BR 47, BR70 e BR microgel, espectros apresentados na Figura 4.3 (b, c e d), observa-se o decréscimo da banda na região a 968 cm⁻¹(vibração característica para *trans*-1,4 presentes na microestrutura BR), bem como o decréscimo das bandas na região a 994 cm⁻¹ e 910 cm⁻¹ (vibrações característica para unidades 1,2 vinílicas presentes na microestrutura BR). Por outro lado, ocorre o aparecimento de bandas a 758 cm⁻¹(para H_BR47 e H_BR70) e a 720 cm⁻¹ e 740 cm⁻¹(para H_BR mic), atribuídas as vibrações -CH₂ presentes. Cabe salientar que na BR70 primeiramente ocorre o aparecimento de uma banda a 728 cm⁻¹ e outra a 769 cm⁻¹, que desaparecem ao prosseguir a hidrogenação, as quais, provavelmente, se sobrepuseram formando a banda a 759 cm⁻¹. Tanto os espectros da BR47 quanto da BR70 apresentaram forte evidencia da presença do subproduto p-toluenosulfínico na região a 1146 cm⁻¹.



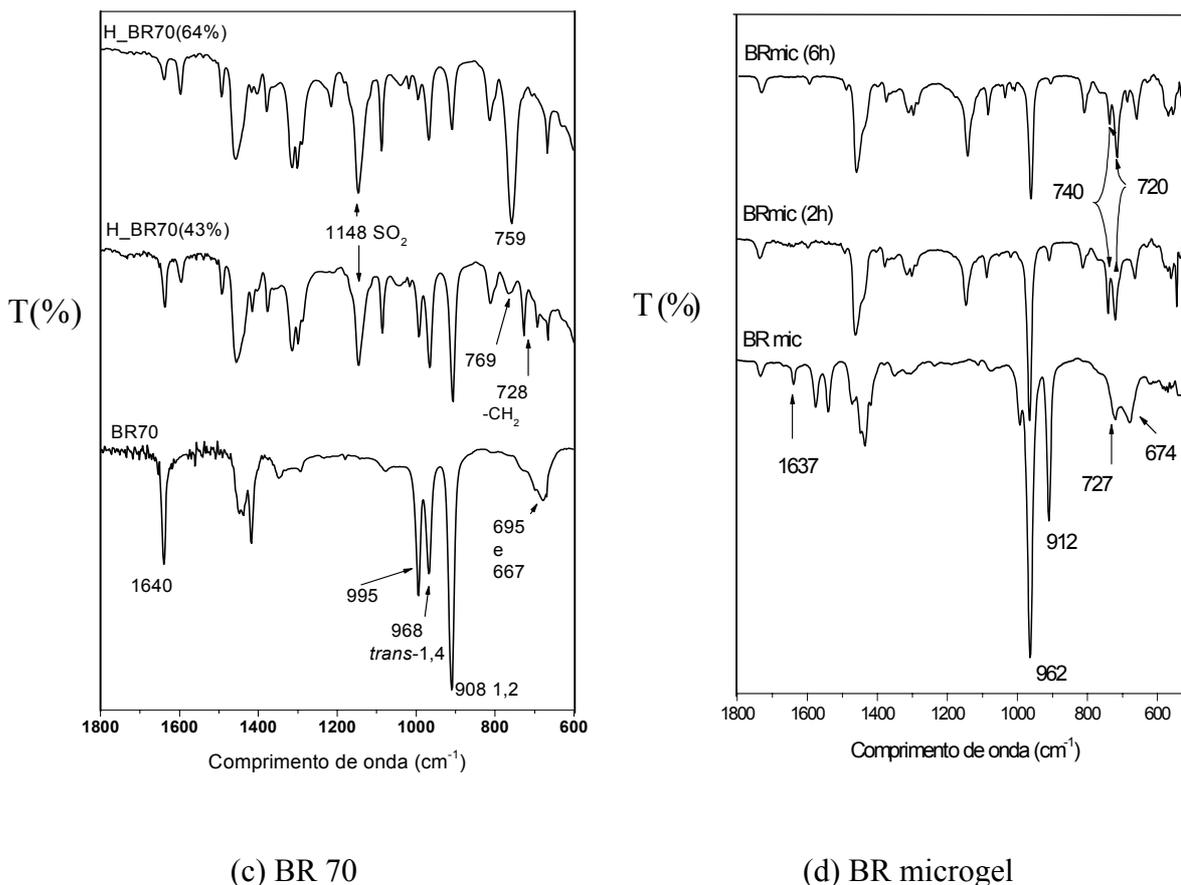


Fig.4.3: Espectros de FTIR expandido (a) BR cis, (b) BR 47, (c) BR 70 e (d) BR microgel não-hidrogenada e suas respectivas amostras hidrogenadas.

Amostras de SBR32, SBR62 e SBR microgel submetidas à hidrogenação, Figura 4.4 (a, b e c), apresentaram um decréscimo ou o desaparecimento (quando obtidos altos graus de hidrogenação) das bandas na região a 966 cm^{-1} (vibrações características para *trans*-1,4), 994 cm^{-1} e 910 cm^{-1} (vibrações características para 1,2 vinílicas). Evidencia-se também o aparecimento de uma nova banda a $720\text{-}730\text{ cm}^{-1}$ (característica de vibrações $\text{-CH}_2\text{- rock}$) [32].

A presença da banda a 730 cm^{-1} é somente observada nas amostras de BRcis hidrogenadas. Provavelmente, o comprimento da seqüência de polietileno presente nas amostras de SBR hidrogenadas, não é suficientemente para a formação de regiões cristalinas definidas.

A SBR 62 apresentou também um aumento na banda a 758 cm^{-1} (atribuída a vibrações *cis*-1,4) com o aumento da hidrogenação. Assim como relatado para as hidrogenações das amostras BR47 e BR70, provavelmente ocorre uma sobreposição das

vibrações *cis*- 1,4 com as vibrações relativas aos grupamentos $-CH_2-$, que sofreram um deslocamento, ocasionando o aumento observado.

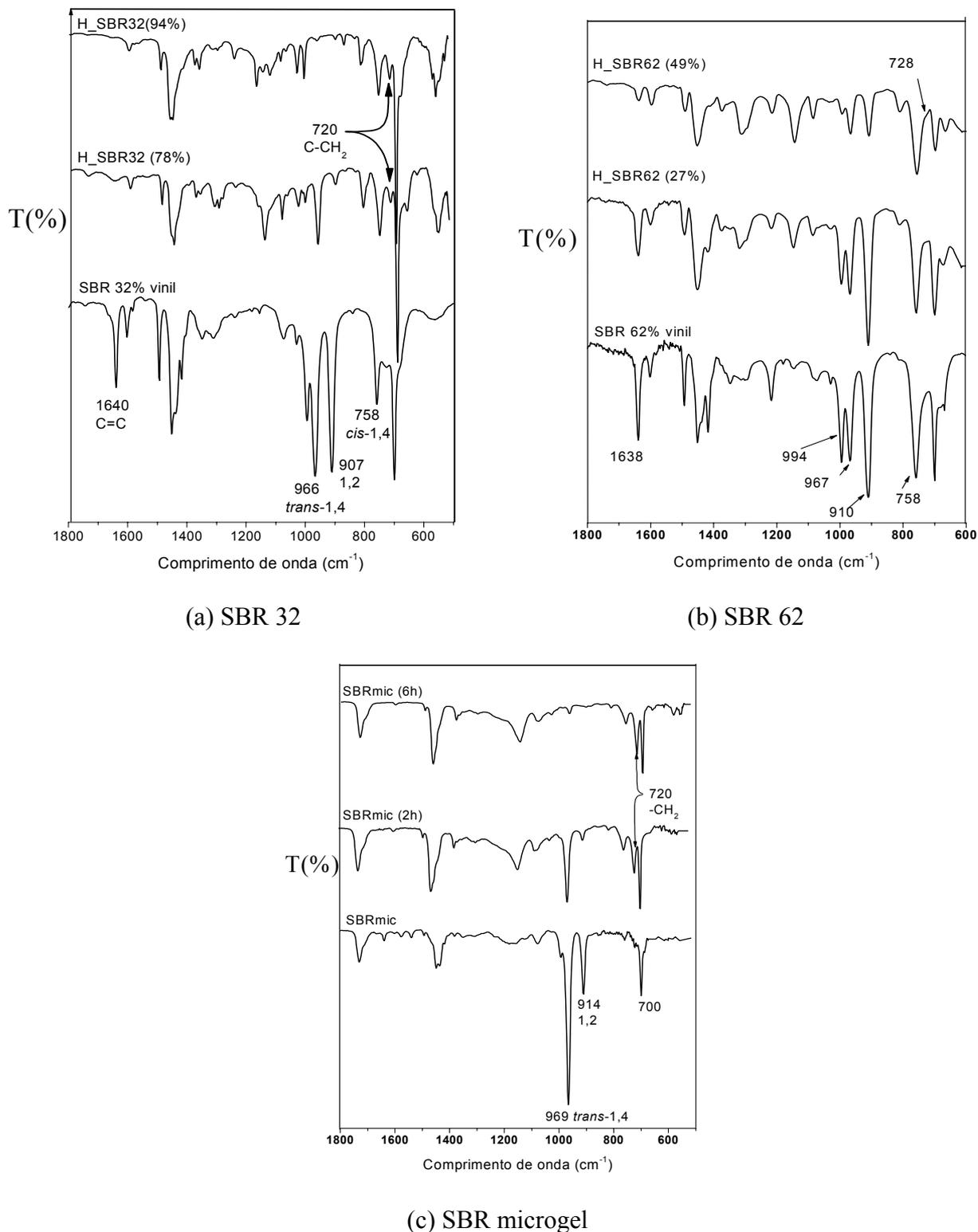


Fig.4.4: Espectros de FTIR expandido (a) SBR32, (b) SBR62 e (c) SBR microgel não-hidrogenada e suas respectivas amostras hidrogenadas.

4.1.2 Caracterização quantitativa das amostras hidrogenadas

Para uma determinação quantitativa do teor de hidrogenação, as amostras foram analisadas por RMN de ^1H e por iodometria conforme descrito no item 2.4.1. Para averiguar a variação no resultado obtido por RMN de ^1H algumas amostras representativas foram analisadas em triplicata, as quais apresentaram uma variação máxima de 5 % entre os resultados obtidos. Para as determinações por iodometria uma variação de 3% foi encontrada.

Espectros de RMN de ^1H de uma amostra de NR e suas respectivas amostras hidrogenadas são apresentados na Figura 4.5, que nos permite observar a diminuição gradativa da área relativa aos hidrogênios da dupla ligação referente à unidade *cis*-1,4 na região a 5,12 ppm e também dos hidrogênios referentes ao grupamento metila da estrutura *cis*-1,4. Por outro lado, ocorre o aparecimento e aumento gradativo dos picos na região a 0,8 ppm e 1-1,5ppm, relativos aos hidrogênios do grupamento metila e metileno da unidade saturada, respectivamente. As áreas dos sinais a 0,8 ppm e 1,6-1,7 ppm foram usadas para determinação do percentual de hidrogenação nas amostras de NR, conforme descrito na Eq. 12, item 3.5.2.

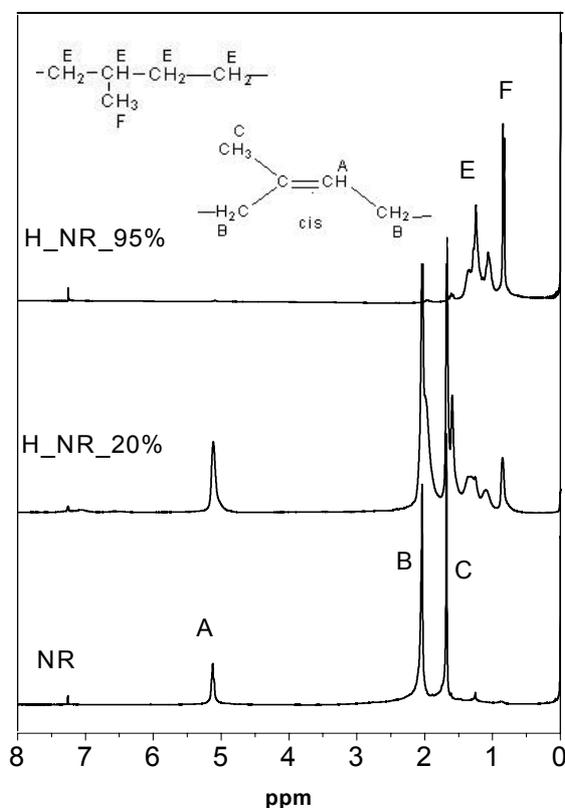


Fig. 4.5: Espectros de RMN de ^1H para as amostras NR e H_NR com graus de 20% e 95% de hidrogenação.

Outra observação importante é a ocorrência do fenômeno de isomerização, Figura 4.6 (a e b), visualizada pela presença de picos a 1,60 e 1,68 ppm, referentes à presença da metila remanescente da unidade *trans* e *cis*-1,4 poliisopreno. Esta observação também foi relatada por Yaming Luo ^[40], J. Samran ^[17] e P. Phinyocheep ^[9] ao estudarem a hidrogenação de NR. Além disso, observa-se que com a hidrogenação o sinal a 1,60 ppm aumenta gradativamente, onde a 40% de hidrogenação é possível verificar uma intensidade praticamente igual para ambos isômeros.

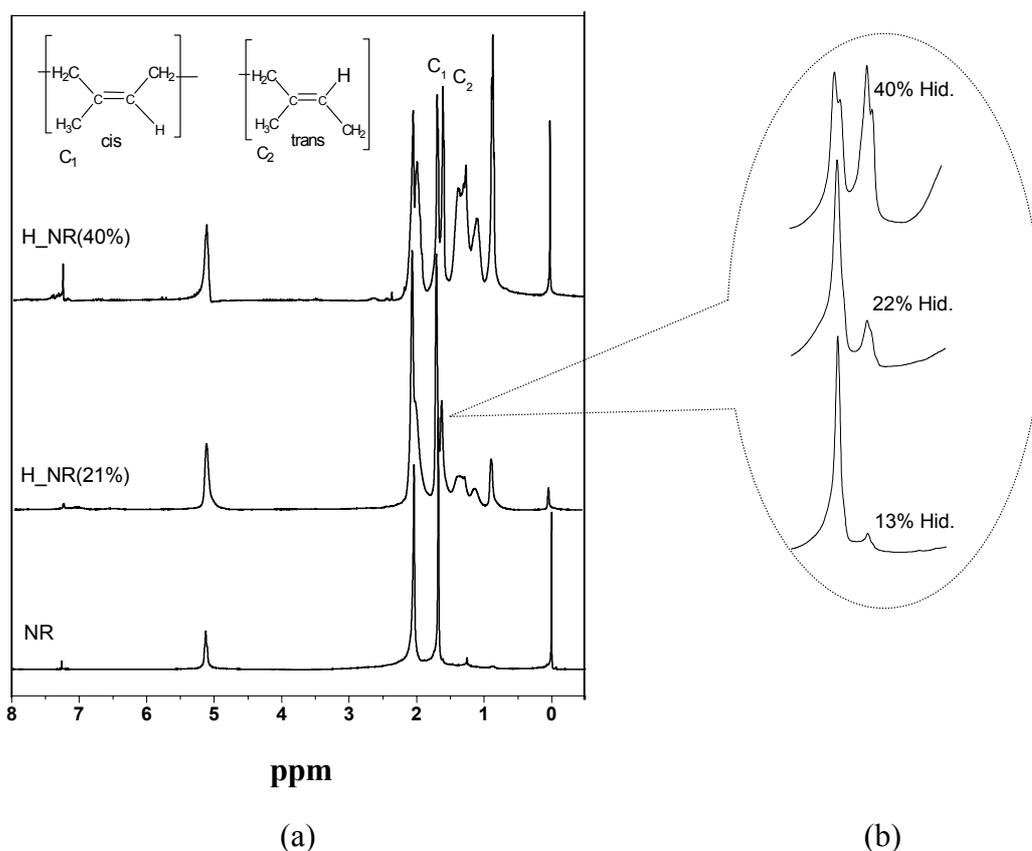


Fig. 4.6: Espectros de RMN ¹H para as amostras (a) NR e H_NR evidenciando a isomerização, (b) Região 1,4-1,8 ppm ampliada visualizando o aumento gradativo do sinal a 1,60 ppm.

A determinação do grau de hidrogenação em amostras de H_BR (*cis*, BR47, BR70) por RMN de ¹H foi possível apenas para algumas amostras. Amostras de BR *cis* hidrogenadas com graus superiores a 30% não mais se solubilizaram em CDCl₃, não sendo possível realizar a análise de RMN de ¹H, a temperatura ambiente, sendo o grau determinado apenas por iodometria. Segundo Harwood et al ^[97] este comportamento

pode ser atribuído à cristalização das seqüências de polimetileno nos polímeros parcialmente hidrogenados.

O grau de hidrogenação foi calculado segundo a Eq. 13, item 3.5.2. A Figura 4.7 apresenta espectros de RMN de ^1H de amostras de BR cis, BR47 e suas respectivas amostras hidrogenadas.

Observa-se a diminuição gradativa da área relativa aos hidrogênios da dupla ligação referente às unidade *cis* -1,4, *trans* -1,4 e 1,2 vinílicas (presentes na BR47) na região a 4,8-5,7 ppm. Ao mesmo tempo, ocorre o aparecimento e aumento gradativo dos picos na região a 0,8 ppm e 1-1,5ppm, relativos aos hidrogênios do grupamento metila e metileno da unidade saturada, respectivamente.

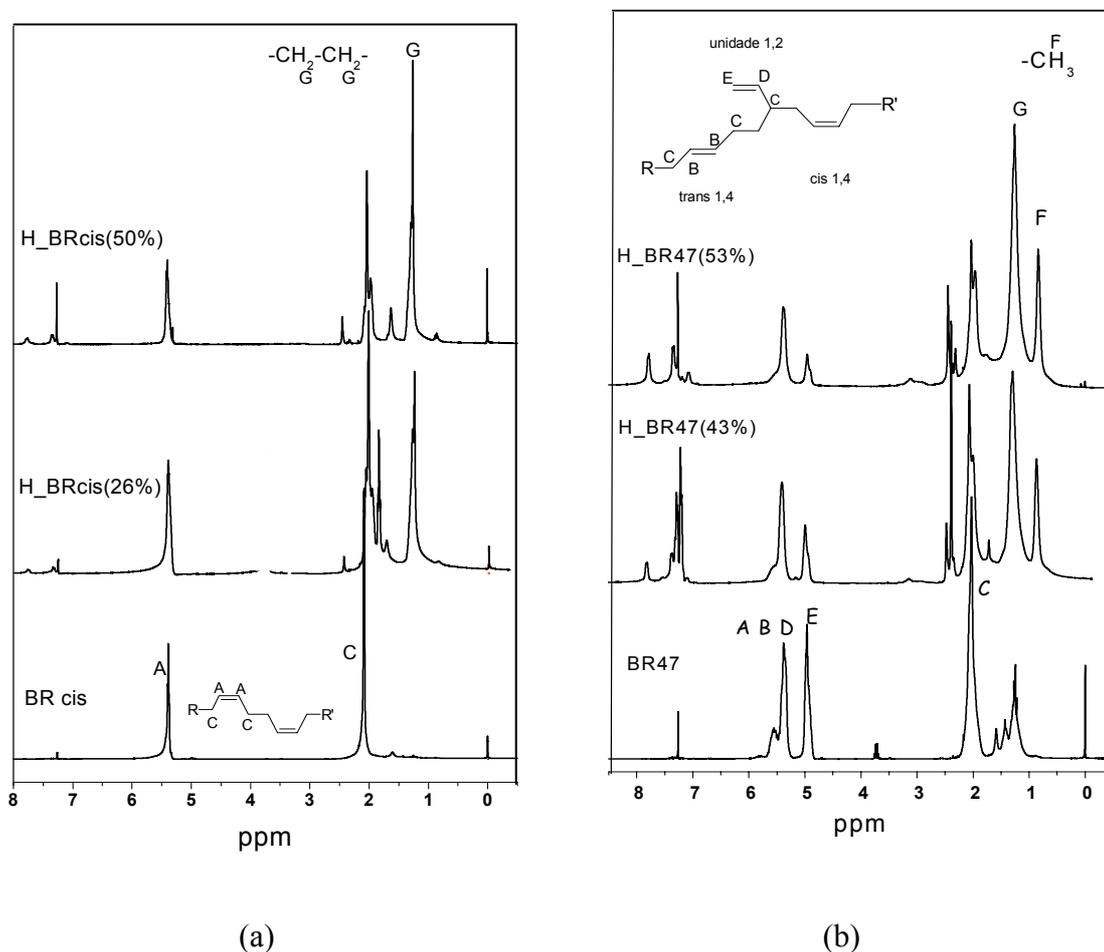


Fig. 4.7: Espectros de RMN ^1H para as amostras (a) BR cis e H_BR cis com graus de hidrogenação de 26% e 50%; (b) BR47 e H_BR47 com graus de hidrogenação de 43% e 53%.

Espectros de RMN de ^1H da SBR32 não hidrogenada e hidrogenada são apresentados na Figura 4.8 (a). Assim como na BR, observa-se a diminuição gradativa da área relativa aos hidrogênios da dupla ligação referente às unidade *cis* -1,4, *trans* -1,4

e 1,2 vinílicas na região a 4,8-5,7 ppm e o aparecimento e aumento gradativo dos picos na região a 0,8 ppm e 1-1,5ppm, relativos aos hidrogênios do grupamento metila e metileno da unidade saturada, respectivamente.

A relação de área dos sinais referentes aos hidrogênios da unidade 1,4 e 1,2 foi usada para determinação do percentual de hidrogenação nas amostras de SBR, item 3.5.2.

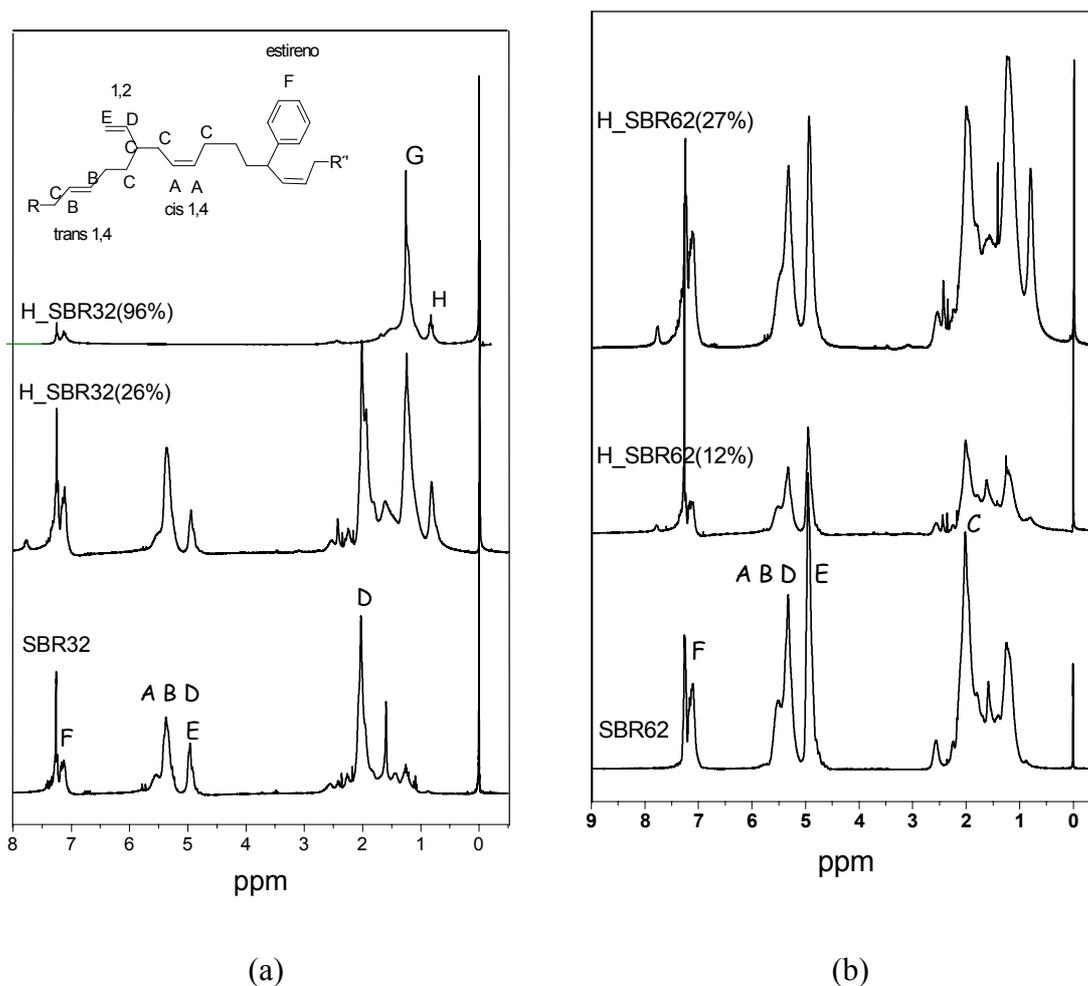


Fig. 4.8: Espectros de RMN ^1H para as amostras (a)SBR32 e H_SBR32 com graus de hidrogenação de 26% e 96%; (b) SBR62 e H_SBR62 com graus de hidrogenação de 12% e 27%.

Analisando os espectros de RMN de ^1H , Figura 4.8 (b), da amostra de SBR62 e suas respectivas amostras hidrogenadas não é possível observar com clareza variações na intensidade dos picos característicos. Isto deve-se primeiramente ao baixo grau de hidrogenação obtido (12 e 27%), cuja reação foi conduzida a uma relação molar TSH/C=C de 0,5/1, aliado ao alto percentual de unidades 1,2 presentes (62%), cujos hidrogênios aparecem na região entre 1 e 2,0 ppm, sobrepondo-se aos hidrogênios relativos as unidades saturadas presentes nas amostras hidrogenadas. O método de

cálculo usando uma relação entre os hidrogênios unitários das unidades 1,4 e hidrogênio do estireno não demonstrou ser eficiente para estas amostras, pois considerando a relação molar usada, um percentual máximo de hidrogenação passível de ser alcançado seria de 50% e ao empregar esta metodologia percentuais superiores foram obtidos, indicando algum erro de atribuições ou, ainda, problemas de solubilização da amostra no solvente usado para análise, conduzindo a erros de detecção. Como complemento, realizou-se a determinação por iodometria, na qual se obtiveram graus coerentes com a relação molar dos reagentes usada. Em vista disto, para as amostras de H_SBR62, passou-se a usar os percentuais determinados por iodometria como os mais aceitáveis.

Sarkar et al ^[84] e Marschall et al ^[33] descrevem a utilização da Equação 19 abaixo, a qual considera os hidrogênios olefinicos residuais (região entre 4,6-5,8 ppm), os hidrogênios da cadeia metilênica (região entre 0,25 a 2,8 ppm) e a fração molar de estireno presente, porém esta também não conduziu a resultados coerentes no caso da SBR62. Para a SBR32 boa concordância foi obtida como pode ser observado na Tabela 4.1.

$$\%Hid = 100 - \frac{[8 - 5Cs][A]/[2 + 4(A/B)][B]}{[1 - Cs]} \times 100 \quad \text{Eq. 19}$$

Onde: A= hidrogênios olefinicos residuais; B = hidrogênios da cadeia metilênica; Cs = fração molar de estireno

Tabela 4.1. Grau de hidrogenação (mol%) obtido a partir da relação entre os hidrogênios unitários das unidades 1,4 e hidrogênio do estireno (designada por RelHid) e pela fórmula (Eq. 19) descrita por Sarkar e colaboradores ^[84] usando dados da análise de RMN de ¹H.

H_SBR32			H_SBR62		
Amostras	RelHid	Fórmula	Amostras	RelHid	Fórmula
Am1	26%	32%	Am1	53	16
Am2	42%	41%	Am2	10	-15
Am3	54%	50%	Am3	15	-6
Am4	79%	79%	Am4	34	16
Am5	97%	100%	Am5	45	-2,71

A Tabela 4.2 apresenta os percentuais obtidos por RMN de ^1H e por iodometria para as diversas amostras em estudo, onde é possível perceber a boa concordância entre os valores obtidos nas diferentes técnicas de análise, podendo-se optar por uma ou outra técnica.

Tabela 4.2. Grau de hidrogenação obtido via titulação iodométrica e via análise por RMN de ^1H (solvente CDCl_3).

Amostra	Grau de Hidrogenação (%)	
	Titulação	RMN de ^1H
NR	40%	37%
	56 %	56%
	75%:	71%
	99%	100%
SBR 32	53%	50%
	77%	79%
	78%	78%
BR cis	38%	33%
	51%	41%
	71%	68%
BR70	45	43%
	61	64%
BR47	43	43%
	55	52%

Amostras de microgéis não foram susceptíveis a determinação do grau de hidrogenação nem por iodometria, nem por RMN de ^1H em solução. Tentativas foram realizadas inchando as amostras no solvente apropriado e submetendo-as as análises, porém, resultados não conclusivos foram encontrados.

A Tabela 4.3 apresenta as análises complementares de CHN (análise elementar) para algumas amostras. Nos cálculos teóricos, considerou-se que as amostras estariam 100% hidrogenadas. Observa-se que, com a hidrogenação, ocorre um aumento no percentual de hidrogênio. Este comportamento também foi descrito por Mango e Lenz ^[12] ao hidrogenarem polibutadienos. As borrachas não hidrogenadas foram submetidas à

análise sem purificação prévia. As amostras de microgéis foram extraídas em acetona, e as amostras hidrogenadas foram purificadas, conforme metodologia de hidrogenação.

Tabela 4.3. Análises de CHN realizada para algumas amostras hidrogenadas.

Amostras	Valor teórico calculado			Valor experimental		
	% C	%H	%O ^b	% C	% H	%O ^c
NR	88,2	11,8	-	86,7	11,3	-
H_NR ^a	85,7	14,3	-	85,1	13,7	-
SBR32	90,2	9,8	-	89,7	10,3	-
H_SBR32 ^a	88,2	11,8	-	87,0	12,9	-
SBR microgel	79,8	9,8	10,5	85,0	9,9	5,1
H_SBR mic ^a	78,1	11,7	10,2	80,8	11,5	7,7
BR cis	88,9	11,1	-	88,1	10,4	-
H_BR cis ^a	84,0	14,3	-	84,3	14,3	-
BR microgel	84,4	10,7	4,9	86,5	11,0	2,5
H_BR mic ^a	81,8	13,4	4,8	84,0	12,3	3,7

a. assumindo 100% de Hidrogenação; b. calculado a partir dos teores de HEMA e TMPTA informados pelo fornecedor; c. calculado por diferença.

A presença de oxigênio pode ser relacionada aos produtos HEMA e TMPTA presentes nos microgéis, os quais possuem em sua estrutura química átomos de oxigênio, cujo percentual não é diretamente determinado na análise de CHN, mas obtido pela subtração dos percentuais de hidrogênio e carbono determinados, visto que as amostras em estudo apresentam em sua composição somente átomos de carbono, hidrogênio e no caso dos microgéis, oxigênio.

Tentativas foram realizadas para determinação do grau de hidrogenação a partir da análise de CHN, porém foram alcançados resultados variados e não conclusivos. A determinação do grau de hidrogenação obtido, a partir da análise de CHN, apresentou dificuldades devido a fatos como: purificação da amostra, presença de subproduto, presença de outros compostos utilizados na obtenção do microgel, como TMPTA, HEMA e DCP, os quais contêm átomos de carbono, hidrogênio ou ainda, oxigênio em sua estrutura.

4.1.3 Caracterização dos subprodutos encontrados nas amostras hidrogenadas

Subprodutos oriundos da hidrogenação não catalítica via TSH foram monitorados conforme descritos no item 3.5. Em amostras de NR não se observou a presença dos subprodutos, investigados por FTIR e RMN¹H. Porém, em amostras de BR e SBR, com determinado teor de unidades 1,2, bandas características dos subprodutos foram evidenciadas tanto nas análises de FTIR como nas análises de RMN¹H.

Amostras de H_BR (cis, BR47 e BR70) e de H_SBR (32% e 62% vinil) apresentaram um aumento gradativo na intensidade das bandas ou picos relativos aos grupamentos do subproduto, o ácido p-toluenosulfínico. Os espectros de FTIR (a) e de RMN de ¹H (b) apresentados na Figura 4.9 comprovam o acima exposto.

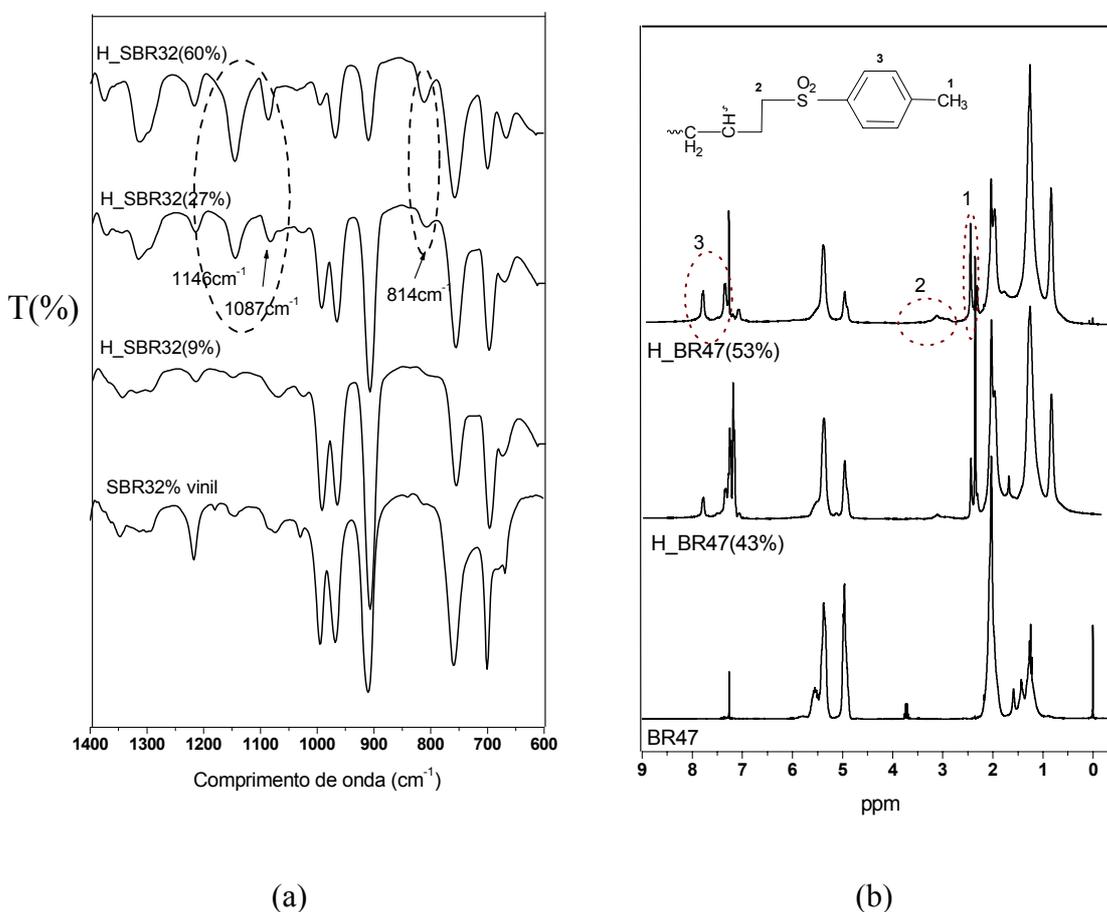


Fig. 4.9: Espectro de (a) FTIR da SBR32 e (b) RMN de ¹H da BR47 e suas amostras hidrogenadas.

A literatura relata ^[34,37,97] que o subproduto pode ligar-se à cadeia polimérica, principalmente quando unidades 1,2 estiverem presentes. Para avaliar, e confirmar que o subproduto estava ligado quimicamente a cadeia polimérica, amostras representativas

foram dissolvidas em tolueno, coaguladas em metanol, extraídas por 24 horas em acetona e secas. As amostras foram novamente analisadas por RMN de ^1H . Como pode ser observado na Figura 4.10, os espectros das amostras extraídas apresentam igualmente os picos característicos dos subprodutos confirmando que o mesmo encontra-se ligado quimicamente a cadeia polimérica.

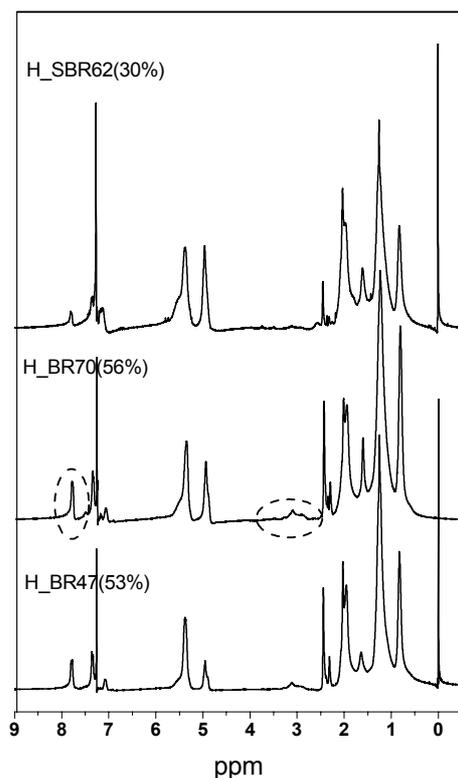


Fig. 4.10: Espectros de RMN de ^1H das amostras H_BR47(53%), H_BR70(56%) e H_SBR62(30%) após procedimento de extração.

Como alternativa para evitar a adição do subproduto à cadeia polimérica, alguns autores ^[37,96] optaram por utilizar um captador de radicais como o Irganox^[97] ou tri-n-propilamina^[37] durante a hidrogenação. Segundo os mesmos, estes diminuem a propensão do ânion p-toluenosulfinato em atacar a cadeia polimérica. Neste trabalho, algumas reações foram realizadas na presença do Irganox 1010, porém, não observou-se efeito do mesmo em evitar a adição do subproduto à cadeia polimérica.

Para avaliar se o subproduto liga-se predominantemente à unidades 1,2 presentes, amostras de BR e SBR com teores vinílicos diferenciados foram submetidas a reação de hidrogenação. Os espectros de RMN de ^1H estão apresentados na Figura 4.11 (a e b) onde se constata a presença do subproduto na região a 7,7 ppm, 3,4 ppm e 2,42

ppm cuja intensidade dos sinais aumenta a medida que o teor de unidades 1,2 aumenta. Esta é uma forte evidencia que o grupo residual liga-se preferencialmente à dupla ligação das unidades 1,2.

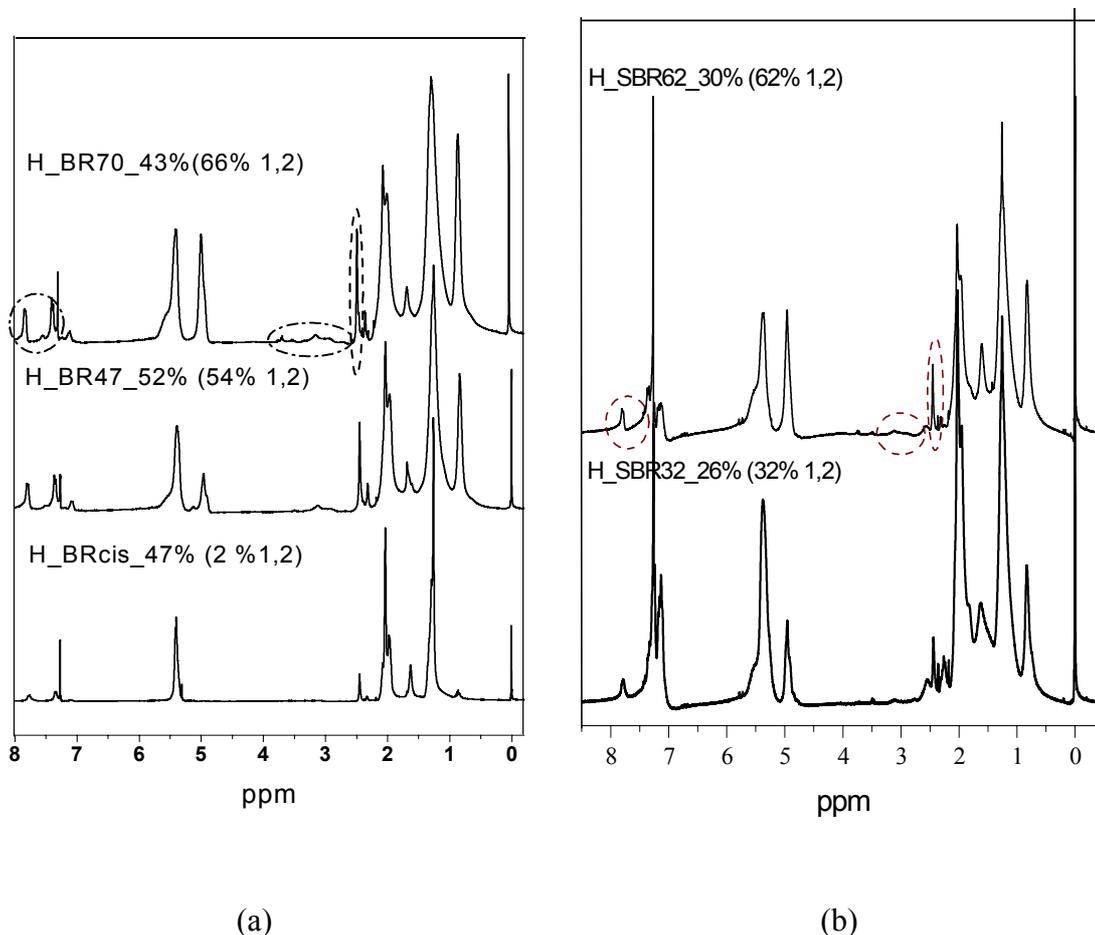


Fig. 4.11: Amostras com diferentes teores de 1,2 hidrogenadas (a) BRcis, BR47 e BR70 e (b) SBR32 e SBR62, evidenciando a tendência do subproduto por unidades 1,2.

A possibilidade de haver sobreposição de bandas no FTIR e picos no RMN de ^1H relacionadas ao grupamento do subproduto e às unidades estruturais do polímero ou outro interferente presente pode prejudicar a análise quantitativa por estas técnicas. Aliado a este fato observamos que a detecção dos hidrogênios do grupamento metileno ligado ao grupo sulfínico na análise de RMN de ^1H não foi sempre possível, dificultando a obtenção de uma relação adequada para o cálculo do percentual de subproduto ligado a cadeia polimérica presente.

Monitorou-se, desta forma, a massa percentual de material decomposto até 320°C na análise termogravimétrica (TGA). Esta temperatura limite foi determinada a partir da análise termogravimétrica do reagente TSH, Figura 4.12 (a), na qual observa-

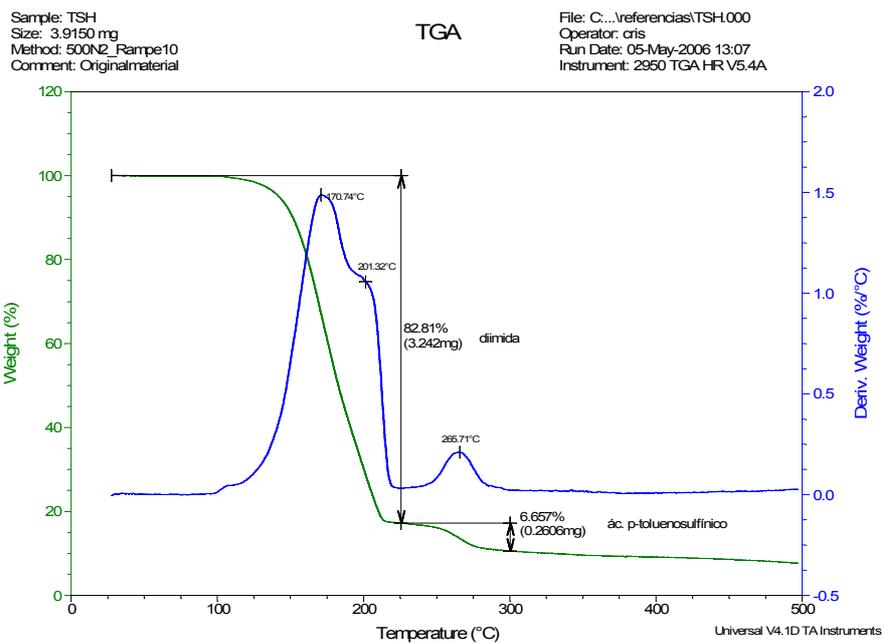
se que nesta temperatura tem-se a decomposição completa do reagente. A partir da curva DTG evidencia-se nitidamente as decomposições existentes.

Conforme a representação esquemática da decomposição do TSH, Fig. 2.6, item 2.2.1., os principais produtos de decomposição do TSH são a diimida e o ácido p-toluenosulfínico, cujas decomposições podem ser visualizadas a 171°C e 266°C na Figura 4.12 (a).

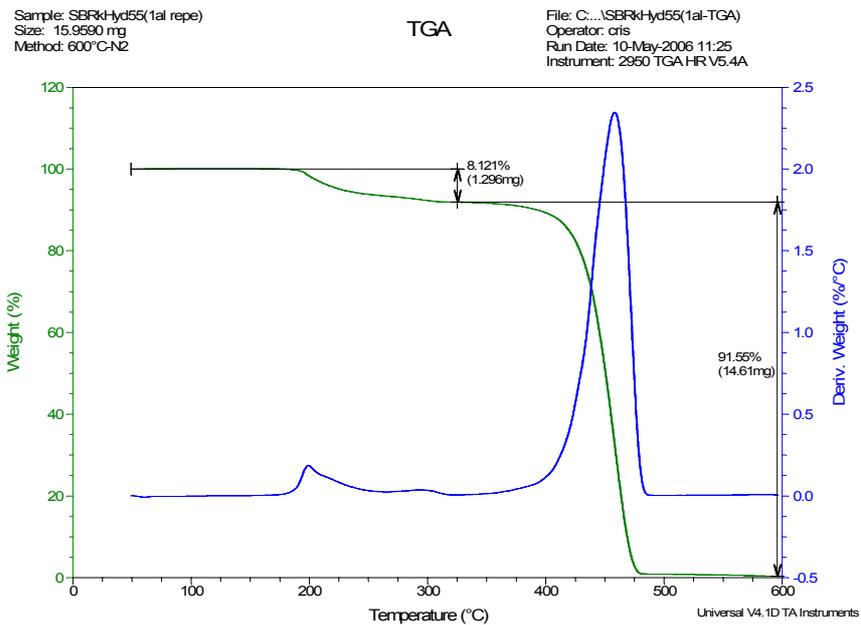
Termogramas, com a curva TG e DTG, do TSH e de uma borracha de SBR32 com teor de hidrogenação de 76% e alto teor de subproduto, estão apresentados na Fig. 4.12 (a) e (b), respectivamente.

Observa-se pela Figura 4.12 (b) um alto percentual de perda de massa até 320°C, a qual, comparando-se com a Figura 4.12 (a), pode ser utilizada como indicativo do teor de subproduto presente na amostra.

Estudos de Mango et al ^[12] e Stephen ^[37] ao investigarem a presença de subproduto em amostras hidrogenadas sob condições extremamente diluídas (2-3% em massa) relatam um percentual de 0,2 a 1,0% de grupos p-toluenosulfínico presentes na cadeia polimérica em relação a 100% de ligações duplas, percentual este determinado através da análise elementar. Neste trabalho, utilizou-se o TGA para avaliar o grau de pureza e qualidade das amostras, assumindo-se um percentual máximo de perda de massa, obtido por TGA, até 320°C, admissível em torno de 1%. Amostras que apresentaram percentuais de perda de massa superiores foram submetidas a nova purificação ou rejeitadas para aplicações posteriores, pois altos percentuais de subprodutos podem provocar reações secundárias e degradação da amostra.



(a)



(b)

Fig.4.12: Curvas TG e DTG (a) p-Toluenosulfonilhidrazina (TSH) e (b) H_SBR(76%) com alto conteúdo de subproduto.

4.1.4 Influência dos Parâmetros Reacionais e da Microestrutura na Hidrogenação por TSH

Para avaliar e estabelecer as melhores condições reacionais foram realizados ensaios empregando diferentes relações molares entre as ligações duplas e o reagente de hidrogenação, assim como, diferentes temperaturas, Tabela 3.3, item 3.3.1.

Amostras dos respectivos microgéis também foram submetidas à avaliação sob diferentes condições reacionais; porém, devido ao fato de que as mesmas não são passíveis de solubilização, não foi possível determinar o grau de hidrogenação obtido através da análise iodométrica ou RMN em solução.

Como a unidade estrutural dos microgéis é igual a das respectivas borrachas, espera-se que o comportamento frente ao grau de hidrogenação, com o tempo, seja similar. Para estas amostras, o aumento do grau de hidrogenação foi monitorado qualitativamente por FTIR (Figuras 4.2(b); 4.3(d) e 4.4(c)), e por uma variação na Tg determinada por DSC.

A evolução do grau de hidrogenação em função do tempo para as borrachas NR, BRcis e SBR32, determinadas através da análise iodométrica e/ou RMN de ^1H , está apresentada nas Figuras 4.13 e 4.14 (a e b).

Analisando a Figura 4.13, amostras de NR ao serem submetidas à reação de hidrogenação, apresentaram, com o tempo, um aumento gradativo do grau de hidrogenação para todas as condições reacionais. Aumentando-se a relação molar TSH/C=C maiores graus de hidrogenação são alcançados.

Ao variar a temperatura reacional de 112°C para 130°C é possível observar um rápido aumento; tendendo a um patamar para tempos reacionais longos.

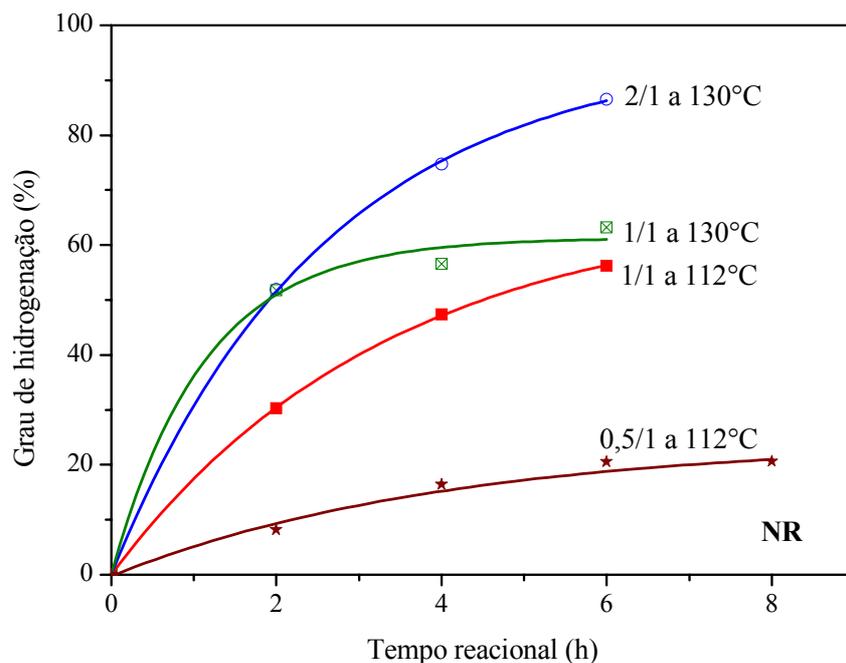
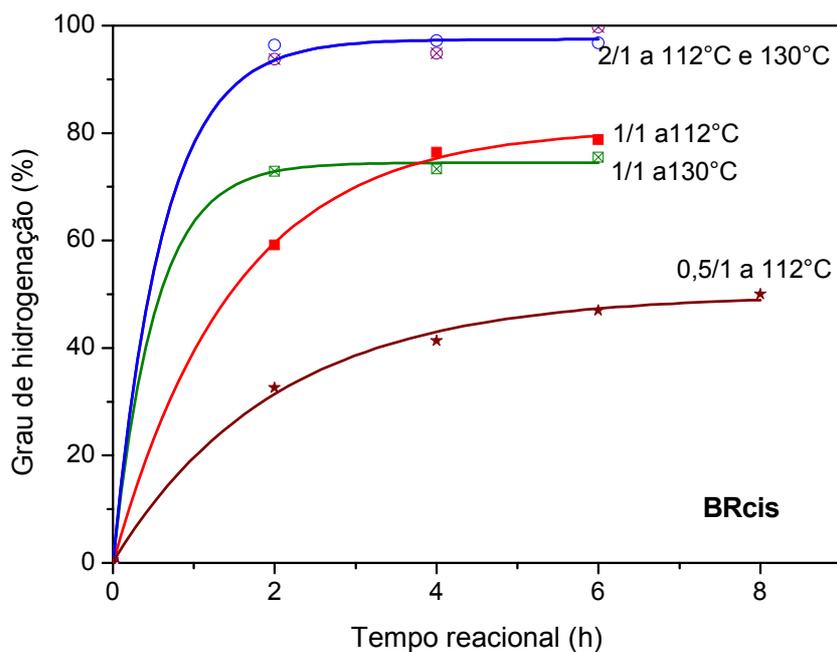


Fig. 4.13: Grau de hidrogenação em função do tempo para NR. Temperatura reacional: 112°C e 130°C; relação molar TSH/C=C: 0,5/1; 1/1 e 2/1. Reagente de hidrog.: TSH

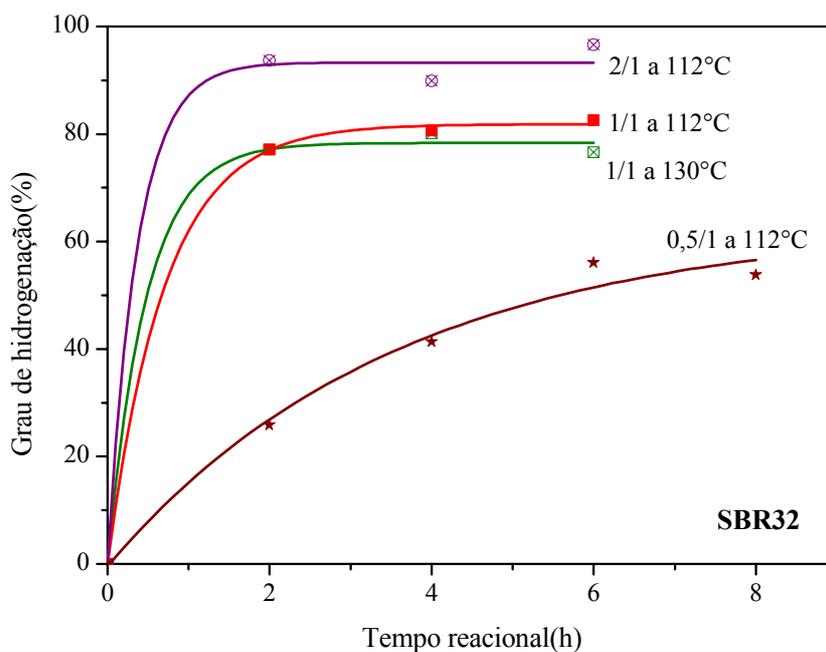
Amostras de BRcis e SBR32, ao serem submetidas à reação de hidrogenação, apresentaram uma rápida hidrogenação, atingindo valores de 70%-90% a curtos tempos reacionais (2h), Figura 4.14 (a e b), dependendo da relação molar usada, seguido por um aumento muito pequeno. Esta tendência do aumento do grau de hidrogenação foi similar para ambas as amostras.

Quando utilizou-se a condição molar mais severa, ou seja 2/1, a influência da temperatura no grau de hidrogenação obtido para a BRcis não foi significativa, Figura 4.14 (b).

A influência da temperatura, bem como da relação molar TSH/C=C em amostras de BRcis e SBR32 foi melhor observada a medida que condições reacionais mais amenas (TSH/C=C 0,5/1 a 112°C) foram aplicadas. Observa-se, ainda, um aumento gradativo do grau com o tempo. Nesta condição é possível, portanto, um melhor controle reacional, conduzindo a um controle do grau de hidrogenação desejado, desde que o grau máximo desejado seja de 50%.



(a) BR cis



(b) SBR32

Fig. 4.14: Grau de hidrogenação em função do tempo para (a) BRcis e (b) SBR32. T: 112°C e 130°C; relação molar TSH/C=C: 0,5/1; 1/1 e 2/1. Reag. de hidrog.: TSH

Comparando-se as amostras de NR, BRcis e SBR32 entre si, para uma mesma condição reacional, observa-se que a NR é a que hidrogena mais lentamente. Segundo a literatura^[38] isto deve-se a alta massa molar da NR, influenciando na sua viscosidade, e à presença do grupo isoprenil, impedindo o ataque da diimida. Para avaliar o efeito da

viscosidade da NR sobre o rendimento da reação de hidrogenação, a NR (Pale Crepe) foi submetida a um trabalho mecânico em cilindro de rolos, reduzindo-se a sua viscosidade Mooney de 93 UM para 64 UM (onde UM= unidade Mooney). Deve ser lembrado que existe uma proporcionalidade entre a viscosidade Mooney e a massa molecular da NR. Reduzir a viscosidade Mooney significa reduzir a massa molecular da NR; a qual caracteriza-se por apresentar quebra de cadeia ao ser submetida a trabalho mecânico. Procedeu-se a reação de hidrogenação, retirando-se alíquotas ao longo do tempo para monitoramento. A análise da viscosidade foi realizada na empresa Pirelli, determinada em um viscosímetro MV2000 Alpha Technologie. Os resultados da hidrogenação em função do tempo estão na Figura 4.15, na qual observa-se que a amostra de borracha natural com menor viscosidade (64 UM) apresentou graus de hidrogenação levemente superiores nos tempos reacionais iniciais. Porém, com o prosseguimento da reação os graus obtidos tendem a se igualar, do qual conclui-se que a viscosidade da borracha natural influencia na hidrogenação via TSH apenas nos tempos reacionais iniciais.

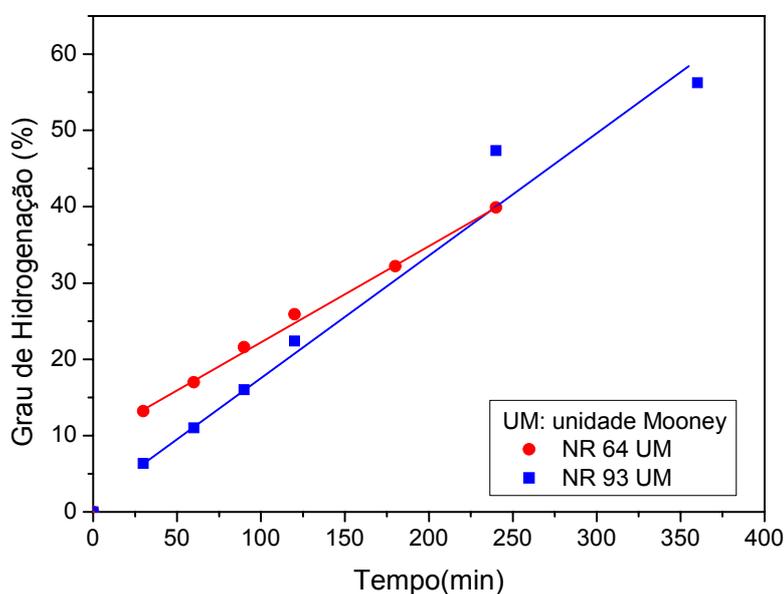


Fig. 4.15: Influência da massa molecular (viscosidade Mooney) de NR sobre o rendimento da hidrogenação. ● NR com 93 Unidades Mooney de viscosidade e ■ NR com 64 Unidades Mooney de viscosidade. Condições reacionais: TSH/C=C 1/1 a 112°C.

Como relatado anteriormente, BRcis e SBR32 são hidrogenadas rapidamente. Se avaliarmos a microestrutura destas, a BR cis é composta exclusivamente por unidades

cis-1,4, acessíveis ao rápido ataque pela diimida. A SBR32 também apresenta tal unidade, porém possui ainda unidades *trans*-1,4 e 1,2 vinil, as quais poderiam dificultar o ataque por impedimento estérico, porém a literatura [85,97] descreve que unidades 1,2 são mais reativas à hidrogenação do que unidades 1,4, tendo-se, então, um comportamento frente à reação de hidrogenação similar para a BR*cis* e SBR32.

Para avaliarmos o efeito do teor de unidades 1,2 em amostras de BR e SBR, alguns experimentos foram realizados cujas amostras apresentam teores de 1,2 diferenciados. A Figura 4.16(a) apresenta o consumo das duplas ligações para amostra de BR*cis*, BR47 e BR70 com teores de 1,2 de 2%, 54% e 66%, respectivamente. Observa-se com clareza a influência do teor de 1,2 presentes, onde um grau de hidrogenação superior é obtido à medida que aumenta o teor de unidades 1,2, considerando um mesmo tempo reacional.

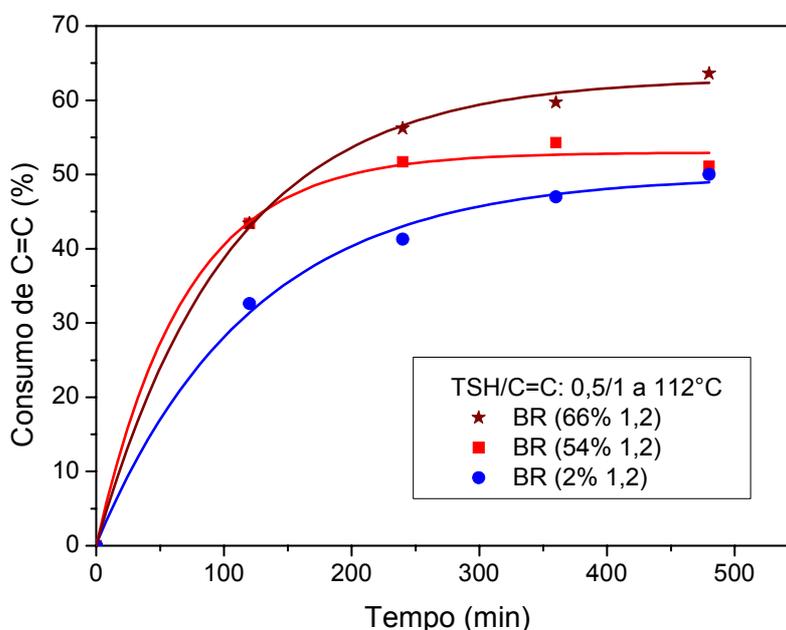


Fig. 4.16: Consumo das ligações duplas versus tempo para amostras de H_BR com 2%, 54% e 66% de 1,2, respectivamente. Relação molar TSH/C=C 0,5/1 a 112°C.

A Figura 4.17 compara a evolução do grau de hidrogenação em amostras de BR e SBR com diferentes percentuais de 1,2. Além de visualizarmos a influência do teor de 1,2, onde as amostras com os maiores percentuais de 1,2 hidrogenaram mais rápido, observamos também que as BRs apresentam graus superiores para um mesmo tempo reacional que as respectivas SBRs, ou seja, são mais rápidas. Atribuímos à presença do estireno, nas amostras de SBR, o qual pode ter provocado algum impedimento estérico, tornando a reação mais lenta.

Comparando-se a BR entre si e a SBR entre si, observamos similaridade no aumento do grau de hidrogenação nos primeiros tempos reacionais. Isto pode ser associado ao consumo das ligações duplas das unidades 1,2. Com o prosseguimento da reação, as ligações duplas restantes, tanto das unidades 1,2 (BR66% e SBR62% de 1,2) quanto das unidades 1,4, irão hidrogenar, ocasionando a diferenciação verificada entre as amostras.

Com a hidrogenação a cadeia polimérica torna-se mais “livre” e o efeito de impedimento provocado pelo estireno presente nas amostras de SBR, não é mais tão pronunciado, facilitando a rápida hidrogenação, agora das unidades 1,4 presentes, como observado na SBR com 62% de unidades 1,2.

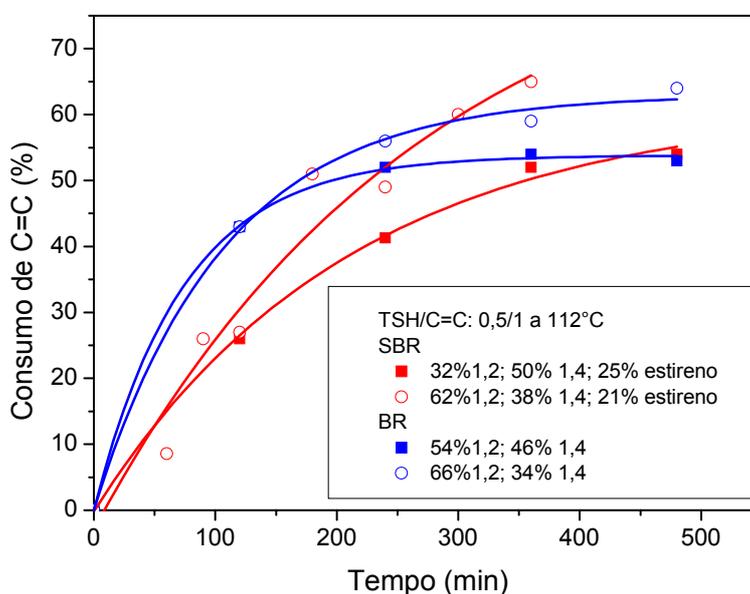


Fig.4.17: Influência da microestrutura no consumo das ligações duplas para amostras de H_BR e H_SBR com diferenciados percentuais de 1,2. Relação molar TSH/C=C 0,5/1 a 112°C.

Pelos resultados obtidos, conclui-se, que tanto a relação molar TSH/C=C quanto a temperatura utilizada influenciam no grau de hidrogenação, além da microestrutura do polímero.

A elevação da temperatura induz à rápida reação de formação “*in situ*” da diimida, com posterior ataque às duplas ligações presentes. Além disto, o tempo reacional também influencia no grau de hidrogenação, que aumenta com o tempo.

4.1.5 Comportamento térmico das amostras hidrogenadas

Hashim [38]; J. Samran [17]; S. Roy [10] e seus colaboradores, em seus estudos sobre a hidrogenação de NR e ENR (borracha natural epoxidada), relatam um aumento da temperatura de transição vítrea e uma melhora da estabilidade térmica, dependente do grau de hidrogenação. Parker e Roberts [43], em seus estudos sobre a hidrogenação de SBR e BR látex, observaram igual comportamento.

4.1.5.1 Transições térmicas

Em nossos estudos com a NR, um “leve” aumento na Tg em função do grau de hidrogenação foi evidenciado, fato este que também foi observado por A. Hashim [38], enquanto amostras de SBR hidrogenadas apresentaram um aumento mais significativo, como demonstrado na Figura 4.18.

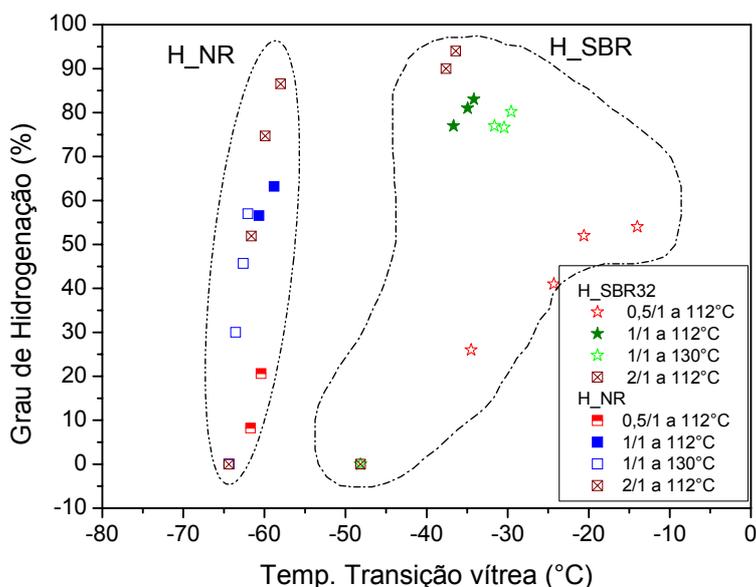


Fig.4.18: Comportamento da Temperatura de transição vítrea observada em amostras de NR e SBR hidrogenadas, em função do grau de hidrogenação a diferentes condições reacionais.

Observa-se, pela Figura 4.18, que a variação na flexibilidade da cadeia em amostras de NR não é influenciada significativamente pela hidrogenação, tendo-se um aumento na Tg muito pequeno, mesmo em condições reacionais severas, onde obteve-se uma variação de 6,3°C para uma amostra 87% hidrogenada. No caso de amostras de SBR, a influência da modificação realizada torna-se mais perceptível e dependente das condições reacionais usadas. Em nossos estudos obtivemos uma variação de 12°C para uma amostra SBR32_94% hidrogenada. Sarkar et al [84] em seus estudos com a SBR

obtiveram uma variação de 13°C na Tg para uma SBR_94% hidrogenada, valor este similar ao encontrado em nossos estudos.

A rápida modificação obtida para a borracha de polibutadieno cis através da reação de hidrogenação também apresentou influência na análise de DSC. Amostras de BRcis apresentaram um brusco aumento, evidenciando-se não mais uma transição vítrea, mas uma transição de primeira ordem atribuída à temperatura de fusão (Tm), a qual está associada à presença de estruturas cristalinas. Este fato também foi constatado nas análises de FTIR onde bandas relativas a grupamentos -CH₂ da fase cristalina foram observados, item 4.1.1. Pelo gráfico da Figura 4.19(a), observa-se que a transição inicial, caracterizada por ser uma transição vítrea (Tg) a -108 °C apresenta uma modificação brusca e, para graus de hidrogenação acima de 50%, já é possível observar picos referentes à temperatura de fusão (Tm), Figura 4.19(b). Este fato foi observado para todas as amostras nas diferentes condições reacionais aplicadas.

Outra observação importante é que, conforme o aumento do grau de hidrogenação, os valores de Tm encontrados vão se aproximando do valor de Tm para o Polietileno de alta densidade (HDPE, 128°C aproximadamente). Desta forma, confirma-se que com a reação de hidrogenação, uma modificação na estrutura está sendo obtida, tendendo a uma estrutura similar à apresentada no polietileno. Importante observar que a amostra 100% hidrogenada apresentou uma Tm de 128°C, Figura 4.19(b), cujo valor é a Tm referenciada para o HDPE, ou seja, a amostra 100% hidrogenada adquiriu características como plástico.

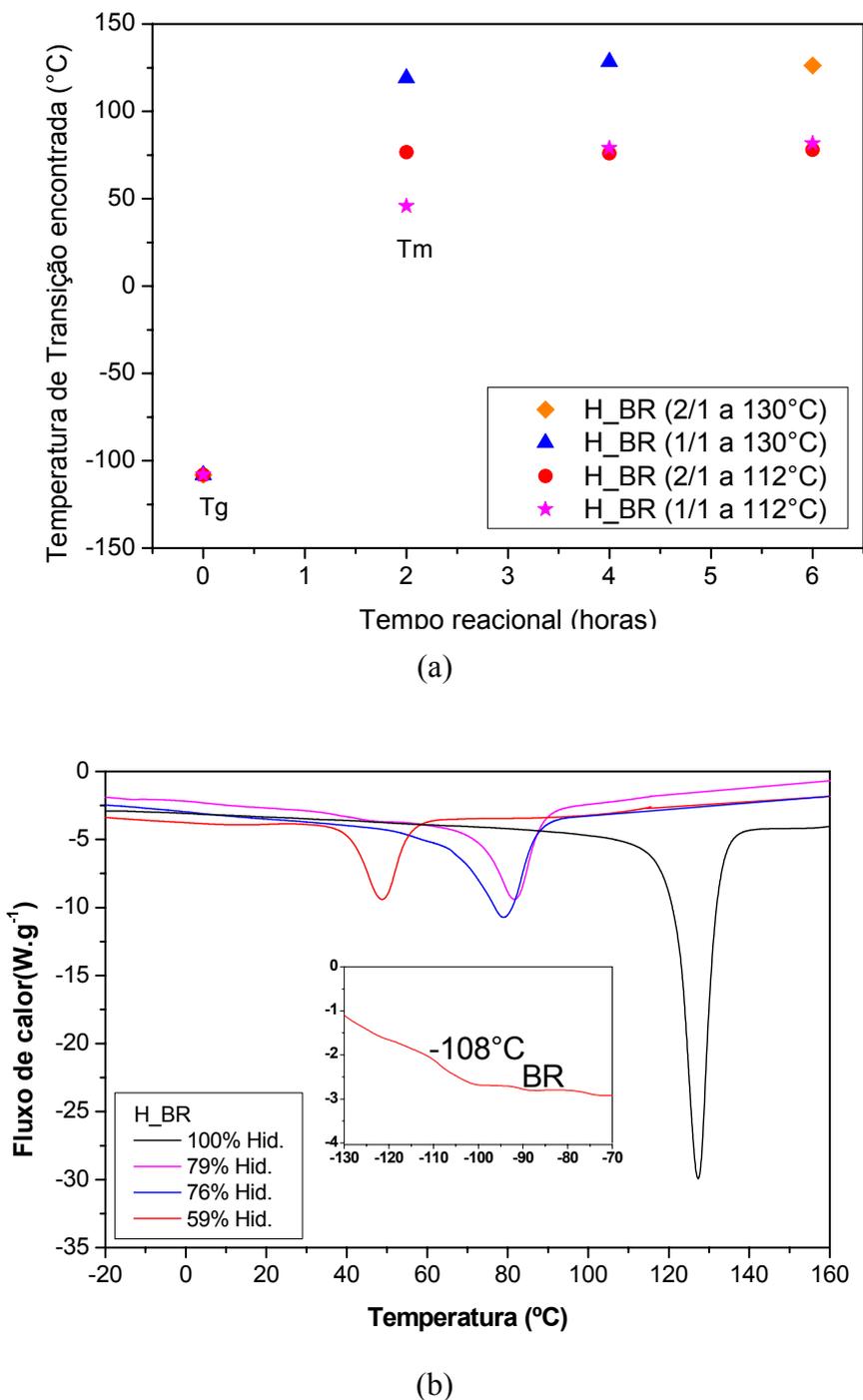
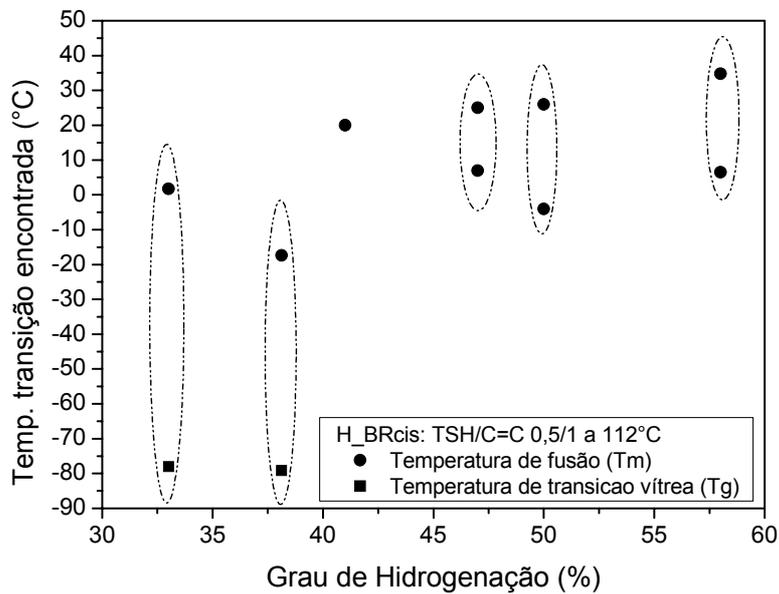


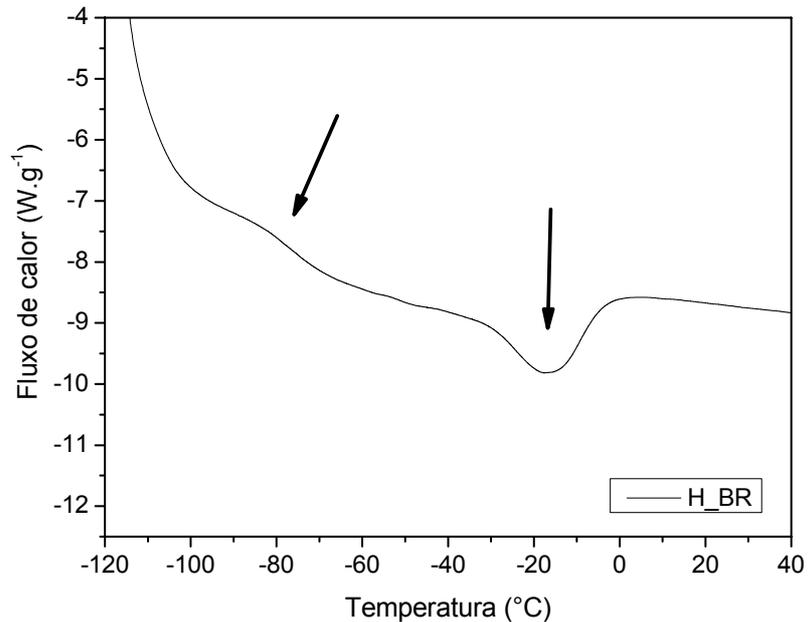
Fig.4.19: (a) Aumento da temperatura de transição (T_m) encontrada com o tempo reacional para as diferentes condições reacionais aplicadas, (b) Termograma de DSC das amostras com graus de hidrogenação de 59%; 76%; 79% e 100%, determinada por iodometria.

Com o objetivo de verificar e monitorar com melhor exatidão o limite do desaparecimento da transição vítrea e o surgimento do fenômeno de cristalização, caracterizado pelo aparecimento de T_m , realizou-se a reação à temperatura de 112°C e

com uma relação molar TSH/C=C de 0,5/1, cujos resultados são apresentados na Figura 4.20.



(a)



(b)

Fig.4.20: (a) Influência do grau de hidrogenação sobre a temperatura de transição (Tg e Tm); (b) Termograma de DSC para uma amostra pouco hidrogenada, apresentando duas transições distintas.

Observa-se, para graus de hidrogenação de 30 a 40%, duas transições distintas: uma relacionada à transição vítrea, e outra à transição relativa à fusão (Tm). Ao

alcançarmos um percentual de 41% de hidrogenação observa-se apenas um pico relativo a T_m do material. Ao prosseguirmos a reação, observou-se o aparecimento de 2 picos de T_m , os quais ficam melhor definidos a medida que aumenta o grau de hidrogenação. Atribuímos este fato a formação de cristalitos com tamanhos variados oriundos de diferentes segmentos de polietileno formados.

Com este estudo, constatou-se que a reação de hidrogenação na borracha de polibutadieno (BR alto cis) utilizando o TSH como reagente de hidrogenação e nas condições reacionais usadas, é extremamente rápida, obtendo-se uma modificação brusca na estrutura molecular da borracha, cujo limiar encontra-se a tempos reacionais baixos, temperatura baixa e relação molar também baixa.

Como discutido, picos endotérmicos, ditos T_m , são observados, e estes são relacionados à presença de cristalitos, podendo-se, a partir destes, obter informações quanto à cristalinidade do material. Para tal, a equação 20 abaixo é utilizada, onde ΔH_{am} é o valor de energia (J/g) obtido a partir da área do pico de T_m da amostra e $\Delta H_{padrão}$ é o valor padrão para o PE 100% cristalino ($\Delta H_{PE} = 293$ J/g)^[99].

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\Delta H_{am}}{\Delta H_{padrao} 100\%} \times 100 \quad \text{Eq. 20}$$

Como medida apenas exploratória, pois o equipamento de DSC utilizado não possui o suporte apropriado para o controle do resfriamento, parâmetro este influente no resultado a ser obtido, o grau de cristalinidade foi calculado para algumas amostras de BRcis hidrogenadas e os resultados encontram-se na Tabela 4.4.

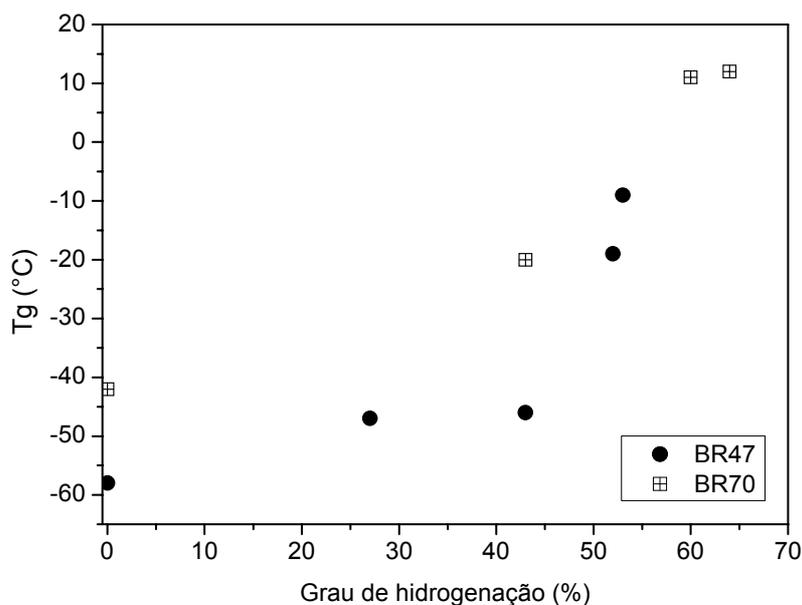
Tabela 4.4. Grau de cristalinidade obtido a partir da análise de DSC. ΔH padrão do PE=293 J/g^[39]. Rampa a 10°C/min; valores obtidos na segunda corrida de DSC.

	Grau de hidrogenação (%)	ΔH am (J/g)	Grau de cristalinidade (%)
H_BR	38	10	3
	59	28	9,6
	73	49	17
	75	54	18
	78	62	21
	95	157	54
HDPE	-----	158	54

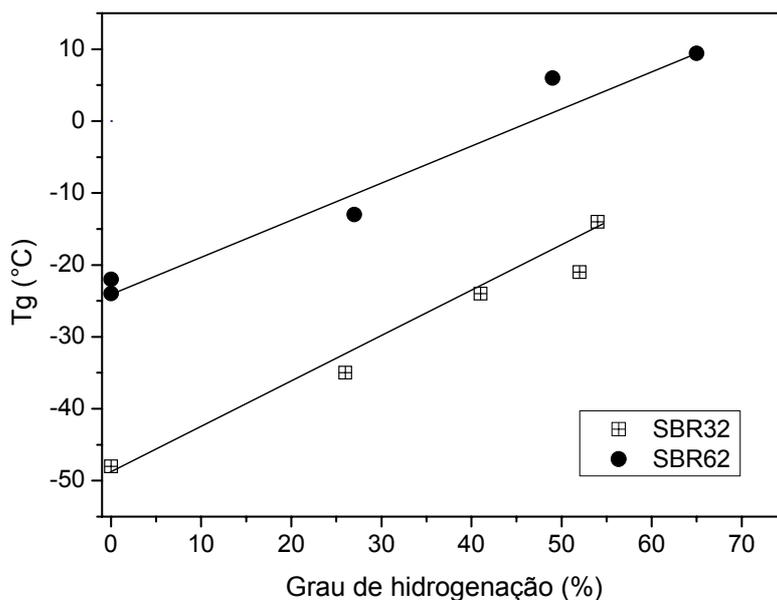
Apesar da metodologia de análise realizada não ter tido o controle de resfriamento apropriado, observa-se um aumento gradativo do percentual de cristalinidade, conforme o aumento do grau de hidrogenação, ou seja, com a formação de segmentos de etileno, há um favorecimento para a formação dos cristalitos, originados a partir de um ordenamento da cadeia polimérica. Outra observação importante é o percentual de cristalinidade obtido para o grau de hidrogenação de 95%, no qual obteve-se igual valor experimental ao da amostra HDPE também calculada. Amostras com graus de hidrogenação similares aos apresentados na Tabela 4.4 foram igualmente analisadas para comparação dos resultados, cujos graus de cristalinidade obtidos ficaram em concordância com os apresentados. Pode-se, desta forma, ter uma idéia da evolução do grau de cristalinidade com o grau de hidrogenação.

Para avaliar a influência da presença de unidades 1,2 no comportamento térmico das amostras BR47(54%1,2), BR70(66%1,2), SBR32(32%1,2) e SBR62(62%1,2) submeteram-se estas amostras à análise por DSC. Pelas análises realizadas apenas transições relativas à Tg foram observadas; não ocorrendo o fenômeno de cristalização evidenciado nas amostras de H_BRcis. Atribuímos este fato à presença de unidades 1,2 na microestrutura polimérica, os quais, segundo a literatura^[81] previnem a cristalização do material, mesmo a altos percentuais de modificação. Aliado a isto, Parker et al^[85] relatam que a presença de estireno em amostras de SBR dificulta a formação dos cristalitos, o que deve ter influenciado para que a amostras de SBR32, cujo percentual de 1,2 é de 32% e de 21% de estireno, não tenha apresentado nenhum fenômeno de cristalização.

Assim como verificado para outras séries de amostras hidrogenadas, a Tg destas amostras aumentou gradativamente com o grau de hidrogenação, Figura 4.21(a e b), tendo-se um aumento de 49°C na Tg da amostra de BR47 com 53% de hidrogenação e de 54°C para a amostra de BR70 com 60% de hidrogenação, ambas na condição TSH/C=C 0,5/1 a 112°C. No caso da amostra de SBR32 obteve-se um aumento de 34°C para a amostra 54% hidrogenada. A amostra SBR62 apresentou um aumento de 30°C para a amostra 49% hidrogenada. Observa-se pela Figura 4.21(a) uma dispersão de valores de Tgs. Esta dispersão pode estar relacionada à presença do subproduto p-toluenosulfínico ligado à cadeia polimérica destas amostras, como já descrito anteriormente, o qual influenciou na flexibilidade das mesmas. Análises de TGA destas amostras apresentaram um percentual de perda de massa até 320°C superior a 1% em massa.



(a)



(b)

Fig.4.21: Tg versus Grau de hidrogenação para as amostras (a) BR47e BR70, (b) SBR32 e SBR62. TSH/C=C 0,5/1 a 112°C

Como observado na Figura 4.21 (a e b) o percentual de unidades 1,2 presente na microestrutura polimérica demonstrou influenciar o comportamento térmico, onde as amostras com os maiores teores de unidades 1,2 apresentaram Tgs superiores. Isto deve-se ao fato dos grupos laterais apresentarem somente dois carbonos e uma disposição planar de seus átomos necessitando, portanto, de um maior volume livre para movimentar-se. O mesmo pode ser dito em relação à presença de estireno, se compararmos as amostras BR70 e SBR62, Figura 4.22, cujos teores de 1,2 são similares, porém a SBR62 tem 21% de estireno contribuindo para que esta tenha valores de Tg superiores.

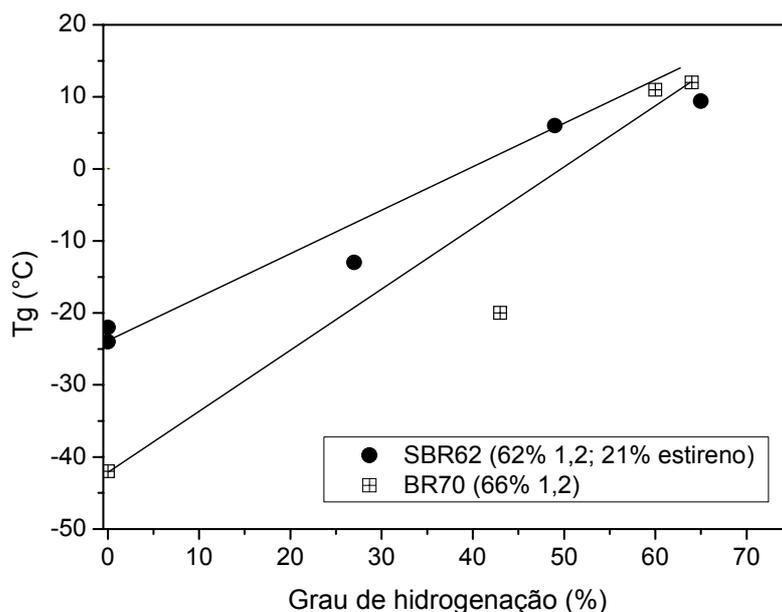
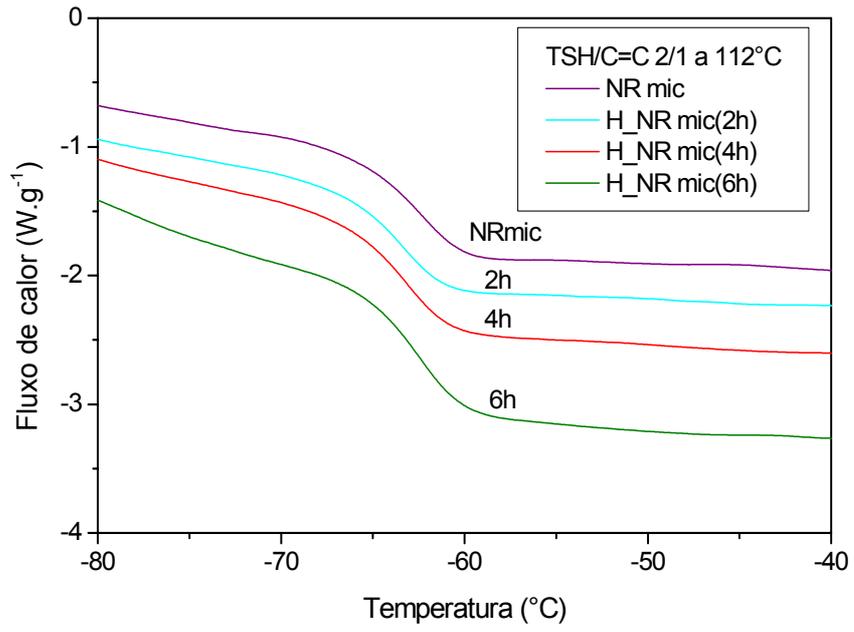


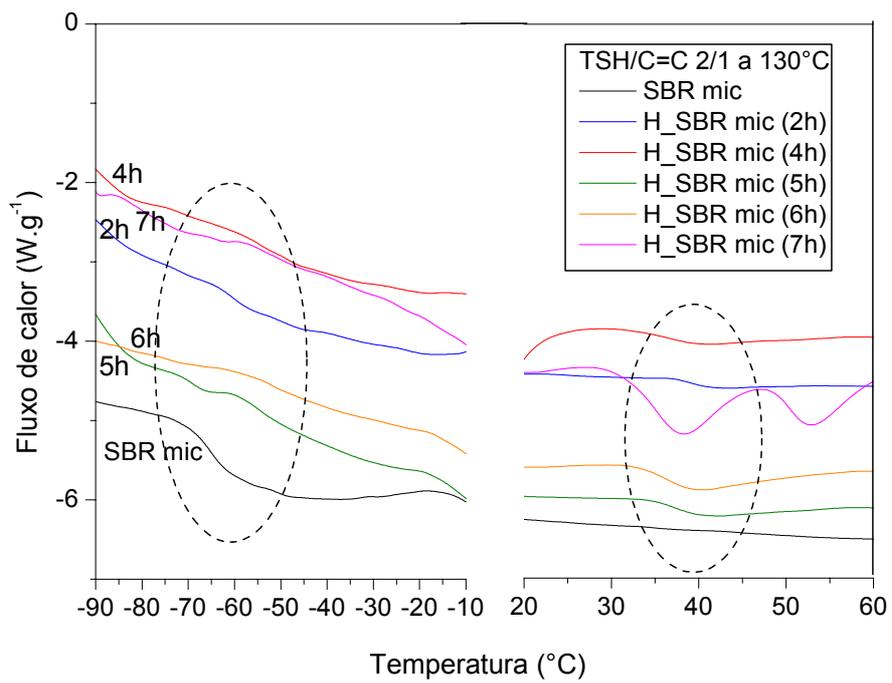
Fig. 4.22: Tg versus Grau de hidrogenação para as amostras SBR62 e BR70, influência do estireno.

Amostras de microgéis de NR, SBR e BR hidrogenadas também foram submetidas à análise por DSC, cujos resultados encontram-se na Figura 4.23 (a, b e c) e na Tabela 4.5. Assim, como observado para as borrachas, os microgéis apresentaram um aumento gradativo da Tg e da Tm, com o grau de hidrogenação. Portanto, variações na estrutura da cadeia polimérica ocorreram, dependendo do percentual de modificação obtido, nas quais maior energia para transpor do estado vítreo para o estado elastomérico foi necessária, tendo-se a cadeia polimérica mais rígida. Novamente, a amostra BR microgel apresentou uma diferença brusca entre a amostra original e suas respectivas amostras hidrogenadas, apresentando Tm. O grau de cristalinidade foi calculado conforme descrito anteriormente obtendo-se valores de 15%, 12% e 6% para as amostras de BR microgel apresentadas na Fig.4.23(c).

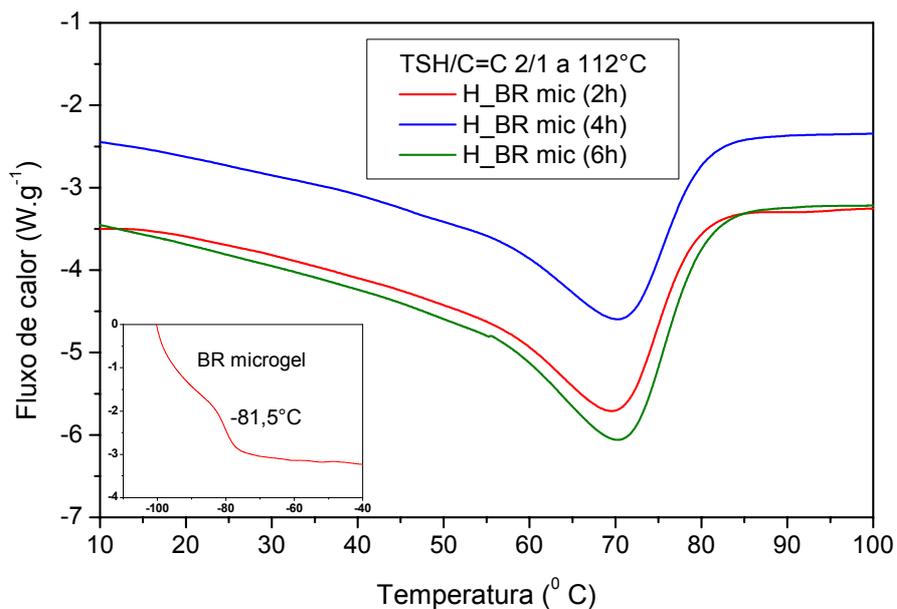
É possível perceber também uma Tm na amostra de SBRmic, Figura 4.24(b), altamente hidrogenada, indicando uma possível cristalização do material. Como descrito no item 3.2, Tabela 3.2, a amostra SBRmic apresenta apenas 8,7% de unidades 1,2, unidades estas que preveniriam o fenômeno de cristalização quando presentes em percentuais superiores a 15%. Neste caso, devido ao baixo percentual de unidades 1,2, a amostra de SBR mic tornou-se passível de cristalização.



(a)



(b)



(c)

Fig.4.23: Termogramas de DSC da (a) NR microgel, (b) SBR microgel e (c) BR microgel e suas amostras hidrogenadas em diferentes tempos reacionais.

Tabela 4.5. Transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) para os microgéis de NR, BR e SBR e suas respectivas amostras hidrogenadas.

	Tempo reacional	T_g (°C)		T_m (°C)
NR mic	-	-62,4	-	-
H_NRmic	2h	-62,6	-	-
	4h	-60,4	-	-
	6h	-59,5	-	-
SBR mic	-	-65,1	-	-
H_SBRmic	2h	-57,5	-	-
	4h	-55,2	-	-
	5h	-52,4	35,1	-
	6h	-51,9	36,4	-
	7h	-	37,6	54,5
BRmic	-	-81,5	-	-
H_BRmic	2	-	-	68,6
	4	-	-	70,3
	6	-	-	70,1

4.1.5.2 Estabilidade das amostras hidrogenadas

A literatura ^[15,11] descreve que, com a hidrogenação, os materiais devem tornar-se mais estáveis termicamente. Para avaliar esta propriedade, a resistência ao calor das borrachas hidrogenadas foi medida por TGA, avaliando-se a variação na temperatura obtida através do máximo da DTG. Termogramas da NR e H_NR a diferentes graus de hidrogenação são mostrados na Figura 4.24.

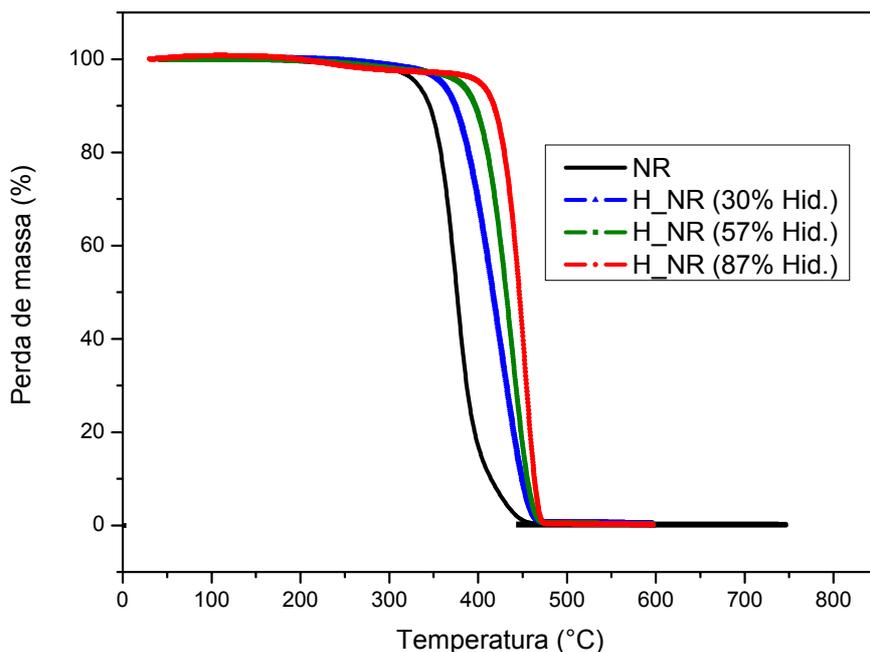


Fig.4.24: Curva TG da amostra de NR e H_NR com diferentes graus de hidrogenação.

A variação no valor da temperatura no máximo da curva DTG, obtido via análise termogravimétrica, com o grau de hidrogenação para os diferentes materiais em estudo está demonstrada na Figura 4.25.

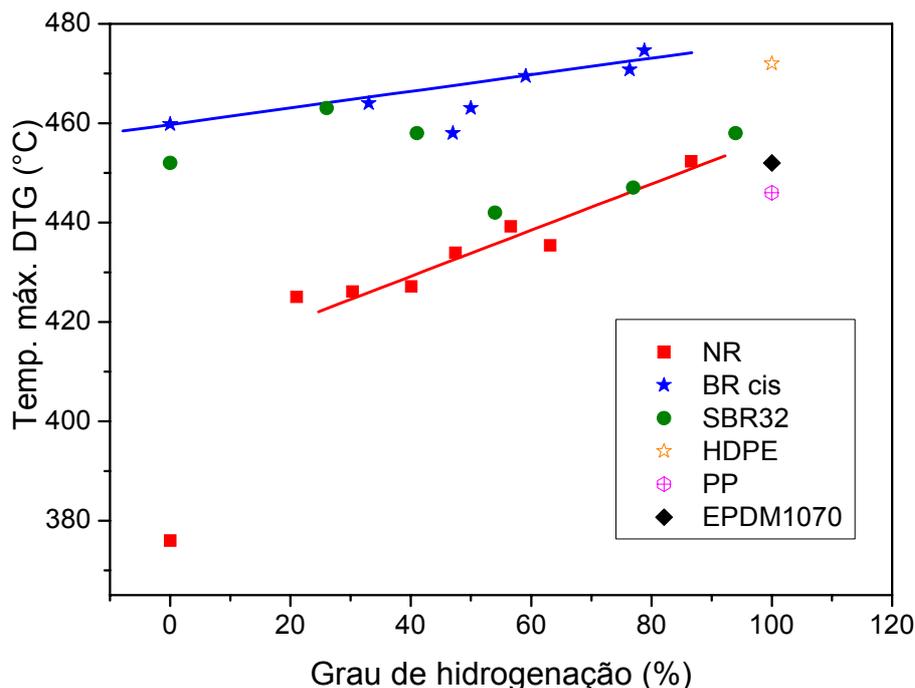


Fig.4.25: Efeito do grau de hidrogenação sobre o valor da temperatura no máximo da curva DTG.

Observa-se um aumento brusco no valor do máximo da DTG entre a amostra NR original e amostra H_NR hidrogenada 30%, seguido por um aumento constante conforme o grau de hidrogenação. Isto vem confirmar o efeito da hidrogenação na melhora da resistência à estabilidade térmica dos materiais. Outra observação importante é que o valor do máximo da DTG obtido para o maior grau hidrogenado (86,6%) foi de 452°C, valor este igual ao obtido para o EPDM1070 de 452°C e próximo ao valor do máximo da DTG obtido para o polipropileno (PP), que foi de 446°C. Tem-se, então, uma nova confirmação da modificação realizada, a partir da qual segmentos de polipropileno são formados na cadeia polimérica da borracha natural. Cabe salientar que não houve perda de flexibilidade, como visto no item 4.1.5.1, mas ganho em estabilidade na hidrogenação da NR, tendo-se, portanto, um elastômero com melhor resistência térmica.

Para o caso das amostras hidrogenadas de BRcis e SBR32, observa-se igualmente um aumento constante, conforme a hidrogenação. O valor do máximo da DTG obtido para a amostra de H_BR com o maior grau de hidrogenação foi de 475°C, o qual está muito próximo do valor do HDPE encontrado experimentalmente (472°C). Esta aproximação vem confirmar a presença de segmentos de polietileno presentes na

cadeia polimérica do material hidrogenado, assim como a característica plástica do mesmo.

Na SBR32 observa-se um decaimento na estabilidade do material. Este fato pode ser relacionado à presença do subproduto (p-toluenosulfínico) o qual pode provocar uma aceleração na pirólise da amostra, tornando-as menos estáveis à temperatura.

Amostras de H_BR47 e H_BR70, hidrogenadas na condição TSH/C=C 0,5/1 a 112°C, também foram analisadas por TGA para verificar a influência do subproduto presente na estabilidade destes materiais, pois, como relatado anteriormente, estas apresentam o mesmo ligado à sua estrutura. Os resultados estão na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Influência do subproduto na estabilidade das amostras de H_BR47 e H_BR70.

BR47			BR70		
% Hid	DTG (°C)	Perda a 320°C	%Hid	DTG (°C)	Perda a 320°C
0	451	0,05%	0	454	0,1%
43	462	0,8%	12	458	0,6%
52	445	1,9 %	43	443	1,9%
53	442	2,4 %	63	452	2,7%

Inicialmente, observa-se um aumento no valor da DTG, porém, em seguida, ocorre um decaimento deste. Monitorando a perda de massa até 320°C, relacionada ao percentual de subproduto presente, item 4.1.3, verificamos que há um aumento nesta enquanto ocorre um decaimento no valor da DTG, cujos efeitos podem estar relacionados.

Amostras dos microgéis hidrogenados também foram submetidas à análise para averiguação de sua estabilidade térmica por TGA. A Figura 4.26 apresenta os resultados obtidos, cujas amostras apresentaram o mesmo comportamento evidenciado para as borrachas com microestruturas análogas, ou seja, um aumento na estabilidade térmica com a hidrogenação, onde o aumento mais pronunciado é visualizado para a NR microgel.

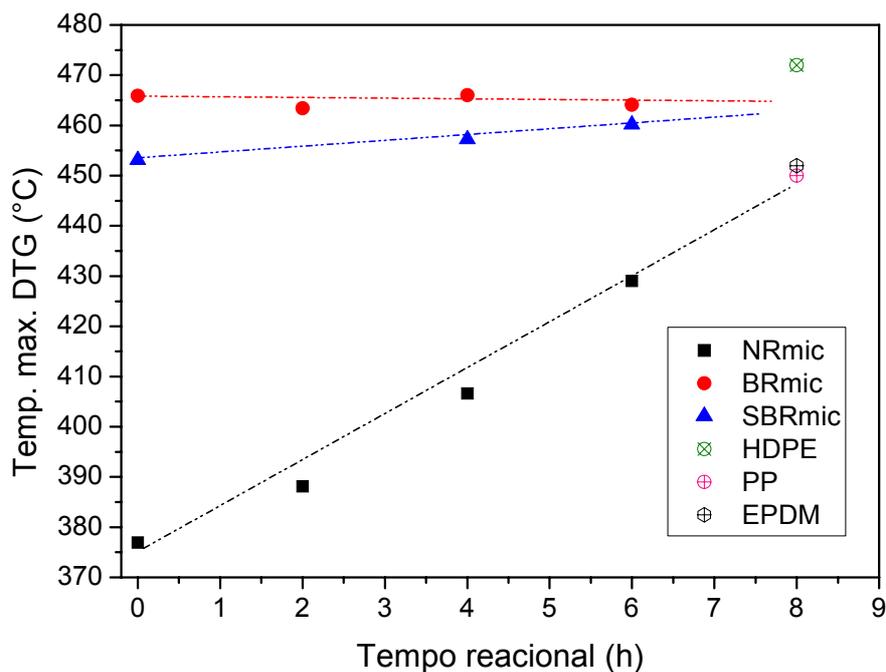


Fig.4.26: Temperatura máxima da DTG obtida para os microgéis hidrogenados.

Como medida exploratória, algumas amostras foram analisadas por Quimiluminescência (CL), cuja análise fornece informações quanto à resistência do material à oxidação através da determinação da OIT (tempo de oxidação induzida). A Figura 4.27 apresenta um cromatograma da amostra de H_BRcis (97%) submetida à análise por CL-OIT. A Tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos por esta técnica.

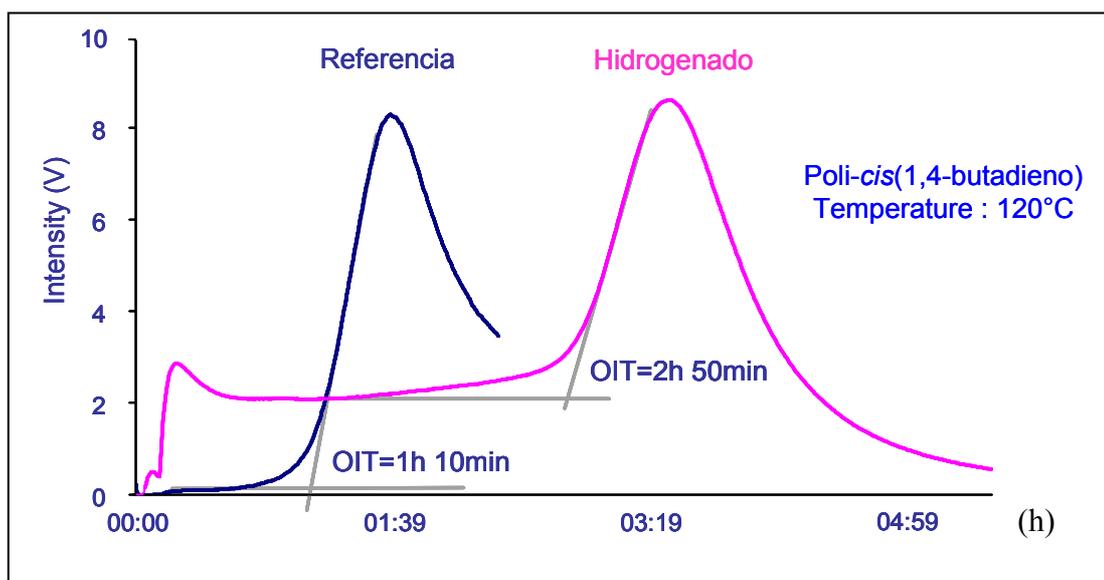


Fig.4.27: Cromatograma obtido na análise de Quimiluminescência para as amostras de BRcis referência e H_BRcis (76%)

Tabela 4.7. Resultados de Quimiluminescência

	Hidrogenação (%)	OIT por Quimiluminescência (min)
NR	-	390
H_NR	37	# ^(a)
H_NR	56	151
H_NR	87	# ^(a)
BR cis	-	68
H_BRcis	59	# ^(a)
H_BRcis	76	169
H_BR cis	97	284
SBR32	-	185
H_SBR32	50	# ^(a)
H_SBR32	79	292

(a) Presença de dois eventos na análise de Quimiluminescência.

Observa-se um aumento no valor da OIT para as amostras de H_BR e H_SBR, ou seja, a resistência destas amostras à oxidação é aumentada com o grau de hidrogenação. Algumas amostras apresentaram dois eventos, como, por exemplo, a H_BRcis(59%), Figura 4.28. Uma explicação para tal poderia ser a presença de uma heterogeneidade na microestrutura destas amostras, englobando regiões amorfas mais susceptíveis à oxidação do que as regiões cristalinas, advindas da hidrogenação parcial desta borracha, distribuídas heterogeneamente. Em algumas amostras os dois eventos não foram claramente separados dificultando ainda mais a determinação da OIT.

A presença do subproduto não foi evidenciada nem por FTIR nem por RMN de ¹H nas amostras que apresentaram dois eventos, excluindo-se, desta forma, ser este o causador de tais eventos.

Um estudo mais detalhado é necessário para melhor compreensão e avaliação da influência da hidrogenação sobre a resistência à oxidação determinada por CL-OIT.

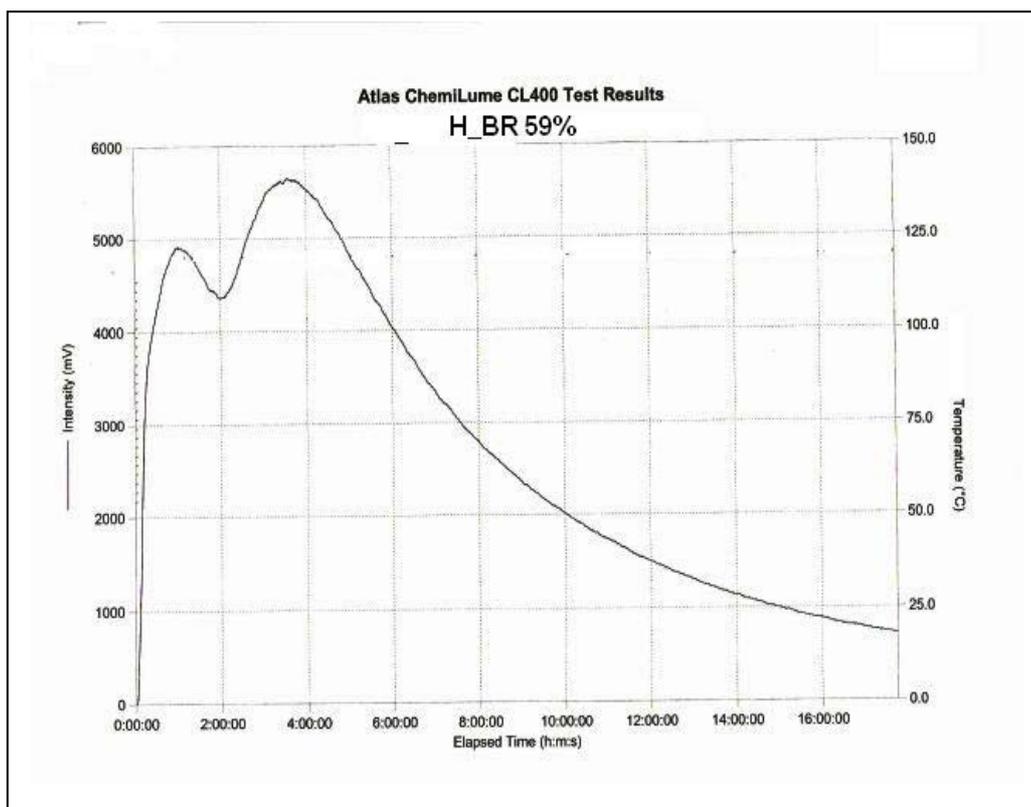


Figura 4.28. Cromatograma obtido na análise de Quimiluminescência para a amostra de H_BRcis (59%) apresentando dois eventos.

4.1.6 Estudo cinético das reações de hidrogenação

A partir da análise das Figuras 4.13, 4.14 (a e b), apresentadas no item 4.1.4, observa-se a influência da concentração do reagente TSH sobre o rendimento da reação. Nota-se, ainda, que no início da reação há um aumento da conversão de ligações duplas em grupamentos metileno, em alguns casos extremamente rápido, e com o decorrer da reação há uma diminuição na velocidade de conversão dessas ligações tendendo a um valor limite. Isto pode ser associado ao fato de que com o decorrer da reação há um decréscimo da concentração de ligações duplas, bem como um decréscimo da concentração de TSH no meio reacional.

Amostras de BRcis e SBR32 apresentaram para a maioria das condições reacionais testadas um aumento extremamente rápido da conversão das duplas tendendo a um patamar tornando difícil a análise cinética destas amostras, visto que amostras a tempos reacionais inferiores às 2h não foram coletadas.

Em vista disto, o tratamento cinético foi aplicado somente às amostras de NR nas condições molares TSH/C=C igual a 1/1 e 0,5/1 a 112°C; SBR32 na condição 0,5/1 a 112°C e SBR62 nas condições 0,15/1 e 0,5/1 a 112°C.

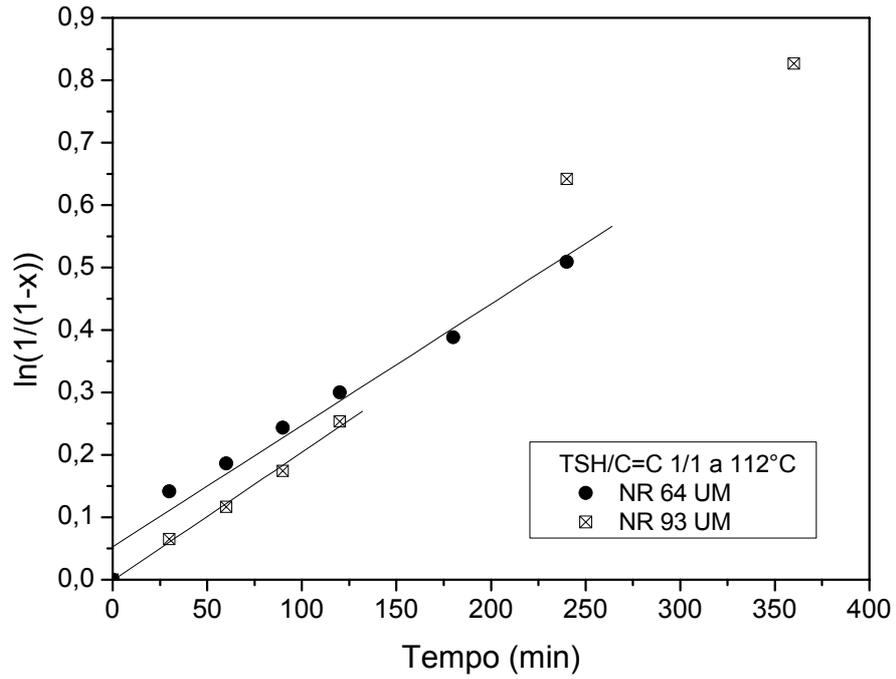
Um tratamento matemático segundo a Equação 7, item 2.2.1.2, resultou nas Figuras 4.29 (a, b e c), onde se tem o decaimento das duplas ligações em função do tempo reacional t para uma cinética de 1ª ordem em relação à $[C=C]$, obtendo-se uma relação linear em função do tempo, nas condições acima descritas. A partir desta linearidade calculou-se a inclinação da reta e, conseqüentemente, obteve-se os valores para a constante de velocidade de 1ª ordem, Tabela 4.8.

Analisando-se, primeiramente, as amostras de NR na condição TSH/C=C 1/1 a 112°C, diferenciadas por sua viscosidade, observa-se que a viscosidade não influencia na velocidade reacional, visto que valores similares para a constante aparente de velocidade foram encontrados.

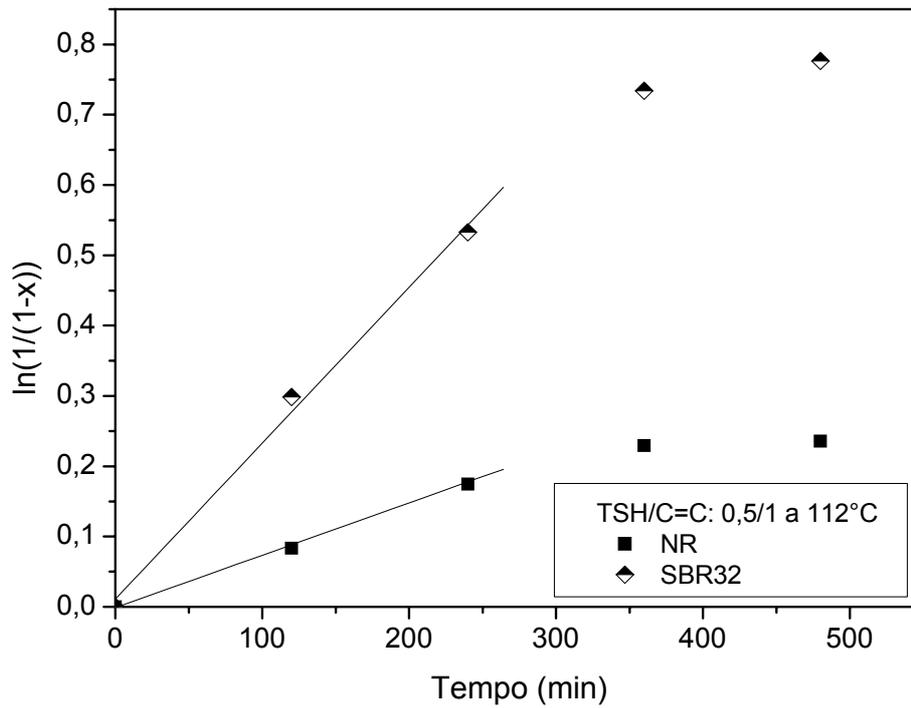
Comparando-se as amostras de SBR62, diferenciadas por sua relação molar TSH/C=C 0,15/1 e 0,5/1 ambas a 112°C, observamos que ocorre um aumento significativo (10 vezes) na velocidade reacional quando uma quantidade maior de TSH, neste caso o dobro, foi utilizada. Esta variação pode ser relacionada a pouca quantidade de TSH presente no meio reacional, o qual necessita ser decomposto gerando a diimida que fornecerá os hidrogênios a serem adicionados à cadeia polimérica. Além disto, a SBR 62 tem 62% de unidades 1,2 e 21% de estireno, unidades estas que podem causar algum impedimento para a adição dos hidrogênios à cadeia polimérica.

Se compararmos as amostras de NR, também diferenciadas por sua relação molar TSH/C=C 0,5/1 e 1/1 ambas a 112°C, também observamos um aumento na velocidade, sendo este praticamente o dobro, quando a quantidade de TSH foi dobrada. Desta forma, fica claro a influencia da concentração do TSH na velocidade reacional

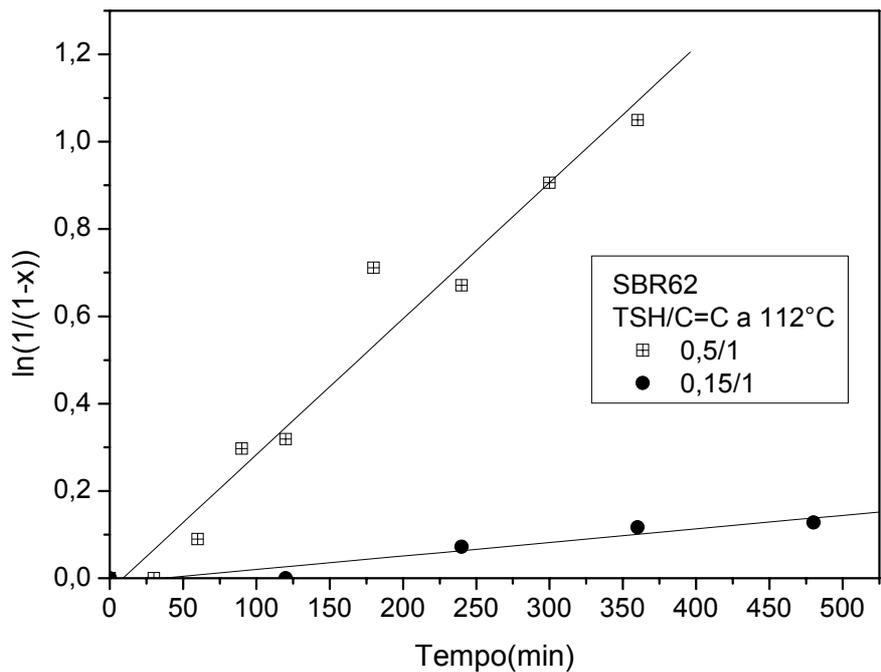
Comparando-se as diferentes borrachas (NR; SBR32 e SBR62) na relação molar TSH/C=C 0,5/1 a 112°C, observa-se que a NR é a mais lenta, e a SBR com mais alto teor de unidades 1,2 (SBR62) é a mais rápida, indicando que unidades 1,2 são extremamente rápidas frente à reação de hidrogenação e, quanto maior o teor, mais rápida é a reação. Observa-se, portanto, que os valores para as constantes de velocidade de reação variam com a microestrutura da borracha em estudo.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.29: Tratamento cinético em função do decaimento das ligações duplas.

Tabela 4.8. Valores das constantes aparentes de velocidade k de 1ª ordem obtidos a partir do gráfico da Figura 4.28.

Experimento/borracha TSH/C=C (mol/mol)	Constante aparente de velocidade k . [N ₂ H ₂] seg ⁻¹
0,15/1 a 112°C	
SBR62	$0,52 \times 10^{-5}$
0,5/1 a 112°C	
NR	$1,24 \times 10^{-5}$
SBR32	$3,70 \times 10^{-5}$
SBR62	$5,18 \times 10^{-5}$
1/1 a 112°C	
NR (viscosidade 93UM)	$3,42 \times 10^{-5}$
NR(viscosidade 64UM)	$3,23 \times 10^{-5}$

UM = unidade Mooney

4.2 EPOXIDAÇÃO

Epoxidação em solução de polidienos como BR e SBR tem sido alvo de pesquisas em nosso laboratório. Com o objetivo de ampliar o conhecimento adquirido na epoxidação de polidienos em solução, aliado as vantagens como minimização de processamento e custo de solventes, bem como proteção ao meio ambiente, pesquisas visando a epoxidação de polidienos na forma látex, principalmente de borracha natural (NR), e de microgéis foram realizadas.

4.2.1 Epoxidação de NR látex

Como descrito anteriormente, pesquisas desenvolvidas [8,13,14] demonstraram que a epoxidação *in situ* via ácido perfórmico é fácil, rápida e eficaz. Além dos fatores citados no item 2.3, ao epoxidar látex, fatores como conteúdo de borracha seca (drc) e surfactante devem ser considerados.

A função do surfactante é promover a estabilidade da micela prevenindo a sua colapso, evidenciada, no caso do NR látex, pela coagulação da mesma, a partir do qual não é possível prosseguir com a reação, resultando em um glúculo de borracha. Os surfactantes variam tanto na sua estrutura química, ou seja, grupos funcionais presentes e tamanho molecular, quanto ao tipo (catiônico, aniônico ou não-iônico) sendo os não iônicos os mais citados na epoxidação de látex de polidienos [92,95,134].

Em nossos estudos realizamos testes preliminares com diferentes surfactantes não-iônicos, diferenciados pelos grupos funcionais que o constituíam. Diferenças quanto à estabilização do látex não foram observadas, desta forma, prosseguimos nossas pesquisas usando o surfactante Tween 20. Quanto a quantidade de surfactante necessária para estabilizar o látex, a literatura [58,92,134], em sua maioria, relata a utilização de 3 phr de surfactante, quantidade esta, segundo os pesquisadores, suficiente para estabilizar o látex. Inicialmente, utilizamos quantidades superiores (cerca de 10phr) para garantir a estabilização do látex e realizar a reação de epoxidação sem coagulação. Após, também constatamos que 3-5 phr de surfactante é o suficiente para estabilizar o látex de NR.

Ao estudarmos a velocidade de agitação do sistema constatamos que a mesma além de influenciar o grau de epoxidação alcançado, promove a formação de coágulo, indesejável em nossas pesquisas. Experimentos realizados com velocidade de cerca de

500-800 rpm (rotações por minuto) apresentaram a formação de coágulo rapidamente. Após diminuiu-se a velocidade para 150-300 rpm, a partir da qual foi possível conservar a solução na forma de látex durante toda a reação sem formação de coágulo.

Além disto, verificamos que o conteúdo de borracha seca (drc) também deve ser monitorado. Em experimentos preliminares constatamos rápida coagulação ao utilizarmos o látex com 63% de drc. Após, diluímos o látex para um teor de 20% de drc, a partir do qual foi possível realizar as reações de epoxidação.

Ao investigarmos a relação molar $H_2O_2/C=C/ HCOOH$ maior eficiência foi obtida com a relação 1/2/1, sendo esta utilizada no prosseguimento do trabalho. Com base nos experimentos preliminares manteve-se constante a relação molar $H_2O_2/C=C/ HCOOH$ igual a 1/2/1; drc de 20%, surfactante Tween20 e velocidade reacional entre 150-250 rpm.

Alguns experimentos para avaliação do método de adição dos reagentes H_2O_2 e $HCOOH$ foram realizados, buscando o melhor método sem coagulação do meio. A Tabela 3.5, item 3.3.2, apresenta as condições reacionais usadas e a Figura 4.30 apresenta os resultados obtidos.

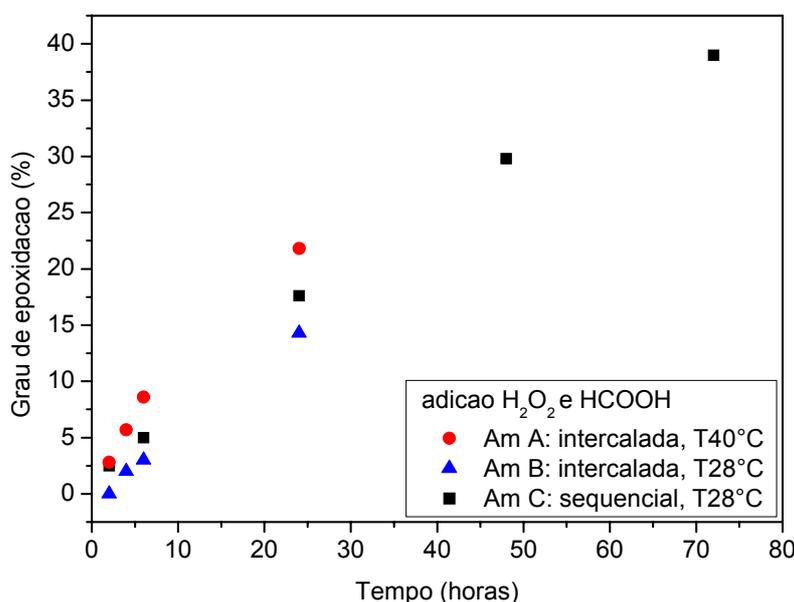


Fig. 4.30: Grau de epoxidação versus tempo da NR látex com diferentes modos de adição dos reagentes.

Comparando-se as amostras A e B, diferenciadas pela temperatura reacional usada, observa-se que um aumento na temperatura reacional induz a um maior grau de epoxidação para um mesmo tempo reacional.

Comparando-se as amostras A e C, cuja diferença está no método de adição dos reagentes, observa-se que ao adicionarmos cada reagente separadamente e de maneira seqüencial um maior grau é obtido. Por outro lado a adição intercalada dos reagentes favorece o controle do meio reacional, sem coagulação do mesmo. Supõe-se que com a adição intercalada um melhor controle do pH do meio seria favorecido, evitando-se a coagulação, resultante de uma concentração instantânea alta de ácido HCOOH. Desta forma concluímos que o método de adição dos reagentes também deve ser controlado.

É possível, portanto, epoxidar através dos diferentes métodos de adição dos reagentes, tendo-se um aumento linear do grau de epoxidação com o tempo como apresentado na Figura 4.30.

Analisando os espectros de FTIR da NR, proveniente do respectivo látex, e suas respectivas amostras epoxidadas, Figura 4.31, observa-se a diminuição da banda a 1600 cm^{-1} , referente às duplas ligações, e da banda a 837 cm^{-1} referente ao grupamento trissubstituído da unidade de isopreno. A banda a 890 cm^{-1} é atribuída à flexão $-\text{CH}$ de grupos metileno terminais proveniente de unidades 3,4 que podem estar presentes. Por outro lado, ocorre o aumento gradativo da banda na região a 871 cm^{-1} atribuída aos grupos *cis*-epóxi^[82]. Além disto, observa-se uma banda larga a 1101 cm^{-1} , característica para vibrações C-O-C em éter.

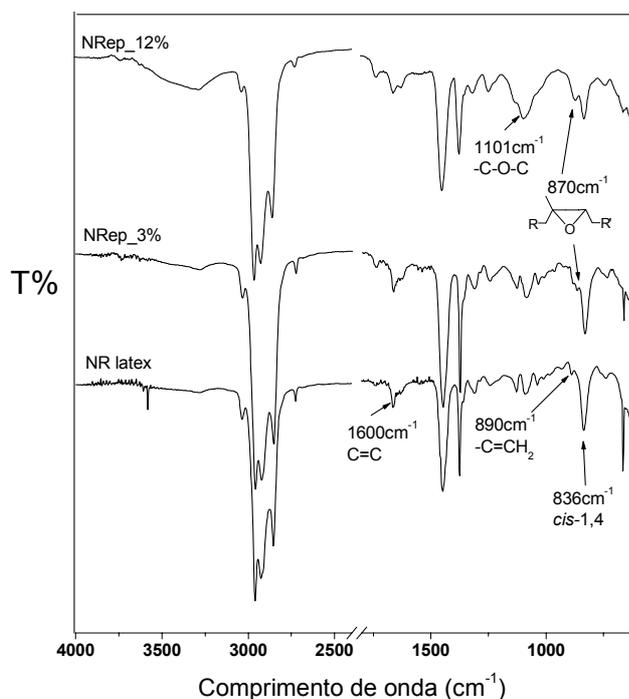


Fig. 4.31: Espectro de FTIR da amostra de NR látex e suas respectivas amostras epoxidadas.

Analisando o RMN de ^1H , Figura 4.32, observa-se o aparecimento do pico a 2,70 ppm atribuído aos hidrogênios da unidade *cis*-epóxi, cuja intensidade aumenta com o grau de epoxidação, bem como do pico a 1,3 ppm atribuído ao hidrogênios do grupamento metila ligado ao anel oxirano ^[82,92], o qual também aumenta com o teor de epóxidos. Por outro lado, ocorre a diminuição do pico a 2,0 ppm referente aos hidrogênios $-\text{CH}_2$ *cis-trans*, e do pico a 5,14 ppm referente aos hidrogênios da ligação dupla ^[58].

Reações de abertura do anel epóxi foram igualmente monitoradas por FTIR e por RMN de ^1H . Dependendo das condições reacionais usadas bandas a 3600 cm^{-1} no FTIR e picos a 3,4-3,6 ppm nas análises por RMN de ^1H podem ser observados. Em nossos estudos, poucas amostras apresentaram tal evidencia, cuja intensidade das bandas e/ou picos era muito pequena. Como trabalhamos com o NR látex “in natura”, devemos considerar em nossa análise a possibilidade da presença de outros componentes advindos do próprio látex, ou de uma ineficiente purificação após o término da reação, que podem igualmente apresentar grupos nas regiões em discussão, dificultando a análise. Como podemos observar pelos espectros da Figura 4.31, é possível epoxidar o NR látex sem a ocorrência de abertura do anel epóxido na condição $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}=\text{C}/\text{HCOOH}$ 1/2/1 a 28°C e também a 40°C .

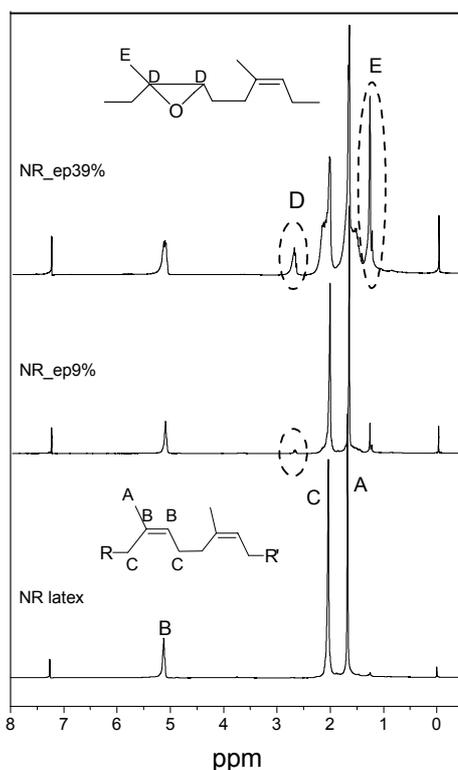


Fig. 4.32: Espectro de RMN de ^1H da amostra de NR látex e suas respectivas amostras epoxidadas.

Análise de DSC das amostras de NR látex epoxidadas demonstrou um aumento gradativo da Tg com o grau de epoxidação, Figura 4.33, causada pela maior interação intermolecular^[82]. Igual comportamento foi descrito por outros pesquisadores ao estudarem a epoxidação de NR em diferentes condições^[58,82,92,94,135].

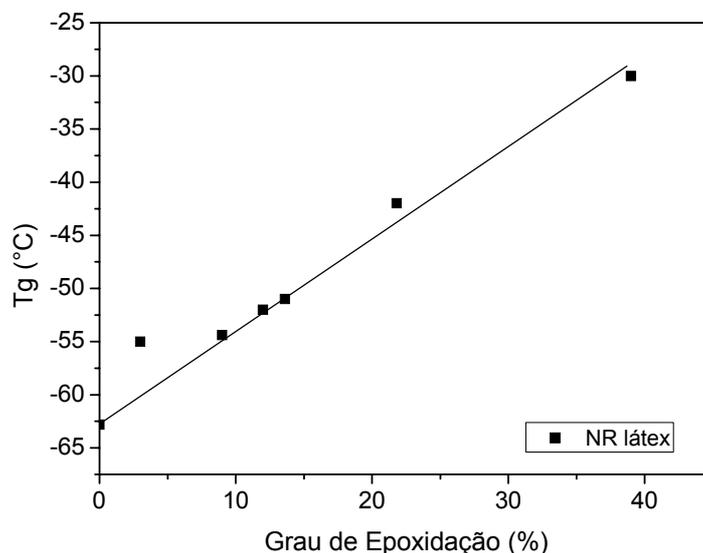


Fig.4.33: Tg versus Grau de Epoxidação.

A partir dos experimentos realizados concluímos que é possível epoxidar NR látex através da formação *in situ* do ácido perfórmico, porém, além do monitoramento das condições reacionais usadas, é necessário o monitoramento do drc, correta estabilização do látex e uso de surfactante.

4.2.2 Epoxidação de microgéis

Como os materiais em estudo englobam borrachas, em solução e em látex, e microgéis, um experimento preliminar foi realizado com o SBR microgel, para verificar a possibilidade e eficiência da epoxidação neste material.

Ao estudar a epoxidação de um microgel, a metodologia utilizando o reagente MCPBA demonstrou maior eficiência do que a metodologia segundo o sistema $H_2O_2/C=C/HCOOH$, provavelmente, porque o reagente MCPBA é extremamente rápido, desde que as condições reacionais sejam favoráveis. Com o sistema $H_2O_2/C=C/HCOOH$, também foi possível observar variações nos resultados, através das análises por FTIR e DSC, os quais indicam que houve epoxidação do material.

Pela análise de FTIR da amostra epoxidada pelo sistema MCPBA, observa-se a diminuição na intensidade das bandas a 907 cm^{-1} relacionada a vibrações das unidades 1,2, *trans*-epóxi e, ainda, 1,2 epóxi e 967 cm^{-1} referente a *trans*-1,4 BR, e o aparecimento de bandas na região a $1040\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$ referente a vibração de grupos éter, e 740 cm^{-1} relativa ao grupamento *cis*-epóxi, Figura 4.34.

Outro indicativo da presença de grupos epóxido é a banda a 1255 cm^{-1} , atribuída ao estiramento e contração em fase do anel epóxido^[135]. A Tabela 3.9, item 3.5.1, apresenta a relação de bandas monitoradas e suas respectivas vibrações.

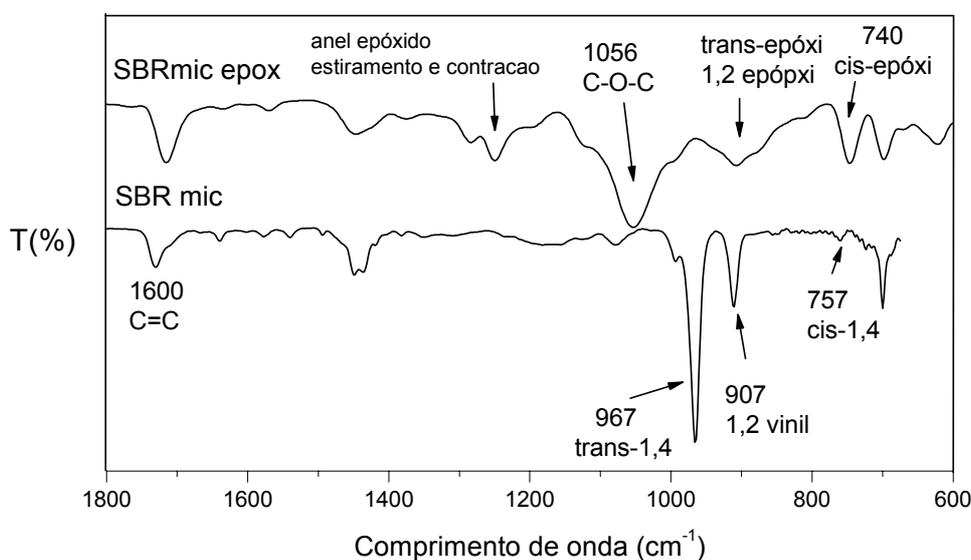


Fig.4.34: Espectro de FTIR expandido da amostra de SBR microgel e sua respectiva amostra epoxidada.

Na análise de DSC observou-se um grande aumento da T_g em relação ao SBR microgel de origem, a qual variou de $-65,1^{\circ}\text{C}$ para $53,1^{\circ}\text{C}$. Este aumento pode ser associado tanto à modificação realizada através da reação de epoxidação como a uma maior reticulação induzida pelo reagente MCPBA através da presença de radicais livres no meio reacional. Além disso, a amostra tornou-se efetivamente muito rígida.

4.3 EPOXIDAÇÃO OU HIDROGENAÇÃO DE BORRACHAS PARCIALMENTE MODIFICADAS

Outro objetivo deste trabalho consistiu em estudar a epoxidação de materiais parcialmente hidrogenados ou a hidrogenação de materiais parcialmente epoxidados.

Como já discutido anteriormente diversos estudos sobre a hidrogenação e epoxidação, separadamente, têm sido relatados [4,7,8,13], mas pouco é discutido sobre as duas modificações, concomitantemente [11], com as quais espera-se alcançar propriedades como melhor estabilidade térmica, permeabilidade e resistência a óleos.

4.3.1 Epoxidação de amostras parcialmente hidrogenadas

Diferentes amostras parcialmente hidrogenadas foram submetidas à reação de epoxidação, visando introduzir um pequeno teor de grupamentos epóxidos à cadeia polimérica. Em vista de que os materiais já se encontram parcialmente hidrogenados e, portanto, restam menos duplas ligações disponíveis para epoxidar, aliada ao baixo custo e metodologia reacional fácil, escolheu-se o sistema $H_2O_2/C=C/HCOOH$ na proporção 3/2/2 e temperatura de 50°C para realização das reações de epoxidação.

A modificação foi monitorada pela análise de FTIR, onde as bandas características de cada grupo funcional, Tabela 3.9, item 3.5.1, presente na estrutura polimérica, foram avaliadas, observando-se o surgimento de novas bandas, bem como a diminuição de outras.

No caso da NR as absorções situam-se a 836 cm^{-1} , atribuída à vibração $-CH_{cis-1,4}$, 870 cm^{-1} referente ao grupo cis -epóxi e 1377 cm^{-1} referente à vibração da metila, além da absorção a 1666 cm^{-1} , referente às duplas ligações. Como as amostras encontram-se parcialmente hidrogenadas, um deslocamento nas absorções foi verificado. Desta forma, as absorções monitoradas foram 1664 cm^{-1} para as duplas ligações, 902 cm^{-1} , como um ombro e 881 cm^{-1} para os grupos epóxi, 796 cm^{-1} para a vibração $-CH$ fora do plano do carbono trissubstituído e 735 cm^{-1} para os grupos $-CH_2$ as quais são apresentadas na Figura 4.35. Observa-se, ainda, uma banda larga a 3400 cm^{-1} atribuída a grupos $-OH$ e uma banda a 1723 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $C=O$ de formiatos, evidenciando a abertura do anel epóxido.

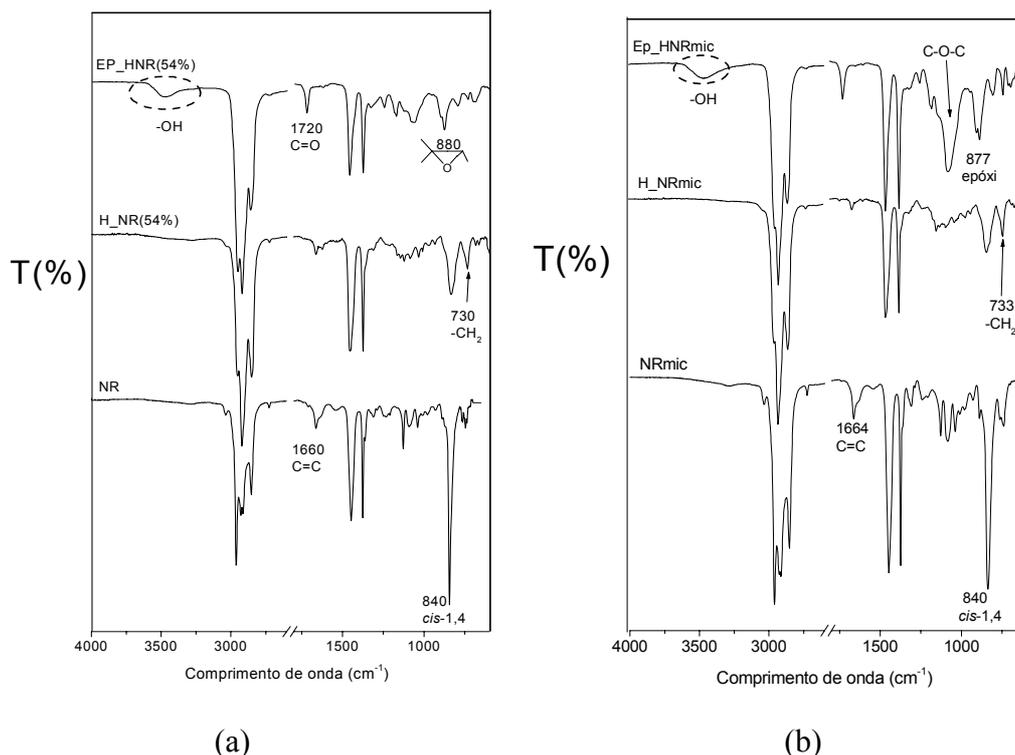


Fig. 4.35: Espectros de ATR-FTIR para as amostras parcialmente hidrogenadas e posteriormente epoxidadas (a) H_NR e (b) H_NR microgel. Os espectros encontram-se na mesma escala.

Amostras de SBR32 e BR, ao serem epoxidadas, Figura 4.36, apresentam absorções características a 966 cm^{-1} referentes aos grupos *trans* -1,4 BR; 761 cm^{-1} referente aos grupos *cis*-1,4 BR e *trans*-1,4 epóxi; 908 cm^{-1} referente a 1,2 vinil, tendo-se o aparecimento das bandas a 891 cm^{-1} , atribuída aos grupos 1,2-epóxi, que aparece como um ombro, e a 730 cm^{-1} , referente a grupos *cis*-epóxi ^[14,66]. A banda a 725 cm^{-1} , referente à vibração “rock” do grupamento CH_2 , presente na amostra hidrogenada, não pode mais ser observada na amostra epoxidada, concluindo-se que os grupamentos -CH_2 presentes se sobrepuseram aos grupamentos *cis*-epóxi formados, sendo visualizados na região a 730 cm^{-1} .

Outra sobreposição que pode ocorrer encontra-se na região a $890\text{-}911\text{ cm}^{-1}$, na qual se tem sobreposição dos grupos epóxidos com os grupos 1,2 vinil presentes, dificultando ainda mais o monitoramento por infravermelho.

Análise térmica foi realizada para as amostras epoxidadas e, quando possível, determinou-se o grau de epoxidação através da titulação direta com HBR. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 4.9. A aproximação dos graus de epoxidação obtidos na amostra H_SBR epoxidada está relacionada à técnica de determinação usada, a qual,

segundo a literatura ^[136,137] está sujeita a desvios para graus de modificação superiores a 10 mol %. Erros operacionais também devem ser considerados.

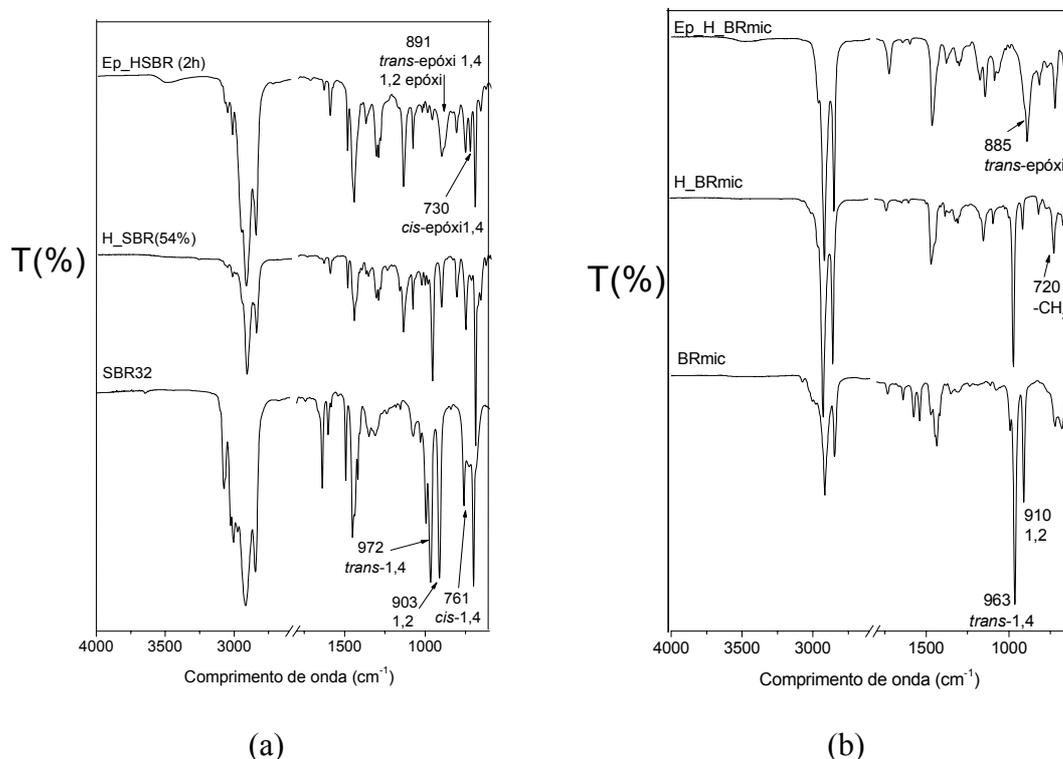


Fig. 4.36: Espectros de ATR-FTIR para as amostras parcialmente hidrogenadas e posteriormente epoxidadas (a) H_SBR32 e (b) H_BR mic. Os espectros encontram-se na mesma escala.

Analisando-se na Tabela 4.9, observa-se que para as amostras H_NR e H_SBR32, inicialmente, ocorre um aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) com a epoxidação. Porém, ao prosseguir-se a reação, para tempos reacionais superiores, ocorre uma diminuição desta. Isto pode estar relacionado à abertura do anel epóxido, formando diois e formiatos, avaliados através da presença de bandas a 3500 cm^{-1} (vibrações de grupos -OH) e a 1723 cm^{-1} (vibrações de C=O em formiatos) observadas nos espectros de FTIR das amostras em discussão.

Segundo Samran et al ^[17], no seu estudo envolvendo o comportamento da NR na forma látex frente à hidrogenação e epoxidação, a abertura do anel epóxi pode ocorrer pela presença do subproduto p-toluenosulfínico, gerado na decomposição do TSH, seguido pelo processo de furanização. O anel epóxido é protonado, seguido pela formação do produto de abertura do anel contendo um carbocátion intermediário. O anel epóxido da unidade adjacente reage com o sítio carbocatiônico formando a unidade furano e a propagação da furanização procede com os outros grupos epóxidos, item

2.2.2, Figura 2.16. Ainda relatam que a possibilidade do ácido p-toluenosulfínico encontrar as unidades epóxido aumenta paralelamente ao grau de epoxidação.

Já para as amostras de microgéis parcialmente hidrogenadas e submetidas à epoxidação, observa-se um aumento gradativo da Tg, e nenhuma banda referente à abertura do anel epóxi foi observada.

Considerando o efeito da epoxidação sobre a resistência à estabilidade térmica, acompanhada pelo valor do máximo da DTG, observa-se uma melhora para as amostras H_NR e H_NRmic após epoxidadas. Porém, um comportamento inverso foi observado nas amostras H_SBR32 e H_BRmic, as quais tiveram uma diminuição neste parâmetro. Estas amostras apresentaram um alto percentual de perda de massa até 320°C. Como discutido no item 4.1.3, relacionamos esta perda ao subproduto advindo da decomposição do TSH, cuja presença também foi verificada nas análises de FTIR, na região a 814 cm⁻¹ e 1145 cm⁻¹.

Tabela 4.9. Resultados complementares obtidos para as amostras parcialmente hidrogenadas submetidas à epoxidação. Sistema reacional H₂O₂/C=C/ HCOOH na proporção 3/2/2 e temperatura de 50°C.

Amostra	Tempo de reação	% Epox. ²	Tg ³ (°C)	Valor do máximo da DTG ⁴ (°C)
H_NR (40%) ¹	-	0	-62,3	427,0
Ep_HNR	2h	-	-14,5	430,0
	4h	28,7	-36,5	429,0
H_SBR32 (54%) ¹	-	0	-18,1	439,4
Ep_HSBR32	2h	21,5	-12,5	429,7
	4h	21,4	-25,7	-
H_NRmic	-	0	-59,4	427,6
Ep_HNRmic	2h	-	-14,7	-
	4h	-	-4,51	431,7
H_BRmic	-	0	-66,6	461,9
Ep_HBRmic	2h	-	-14,3	-
	4h	-	-6,5	452,1

1. Obtido por iodometria; 2 Obtido por titulação direta com HBR. 3. Obtido via análise por DSC; 4 Obtido via análise por TGA

4.3.2 Hidrogenação de amostras parcialmente epoxidadas

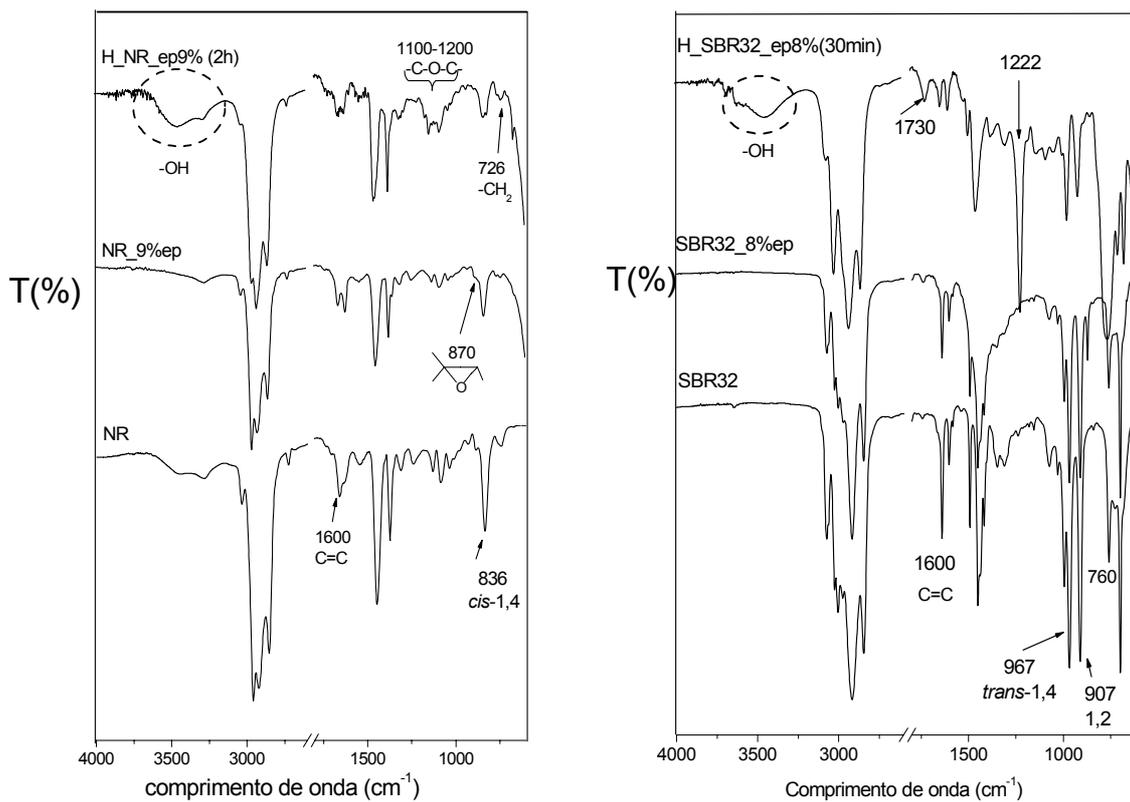
Reações prévias demonstraram que a relação molar TSH/C=C 0,5/1 era mais favorável, pois ao usar uma relação maior as amostras tornaram-se amarelas, farelentas, além de observarmos uma separação de fase durante a reação, e a amostra tornou-se insolúvel em xileno. Provavelmente o teor de epoxidação, de cerca de 30%, influenciou na solubilidade das amostras epoxidadas submetidas à hidrogenação. Como discutido anteriormente, reações de abertura do anel epóxido podem acontecer, promovidas pela presença do ác. p-toluenosulfínico seguida pelo processo de reticulação ^[31], item 2.2.2, conduzindo a produtos que não mais se dissolveram para realização de análises posteriores.

A partir destes dados preliminares, epoxidou-se a NR, SBR32 e BR55 para obtenção de um teor de 8%. Após realizou-se a hidrogenação destas amostras na condição TSH/C=C 0,5/1 a 130°C, em xileno, retirando-se alíquotas a tempos reacionais para posterior análise.

Novamente observou-se o amarelamento das amostras com o avanço da reação. Isto pode ser relacionado ao tempo de exposição das amostras em presença do ácido p-toluenosulfínico à temperatura elevada, conduzindo a uma degradação das mesmas. A degradação de amostras influenciada pela elevação da temperatura do sistema em reações de hidrogenação já foi descrita na literatura ^[97].

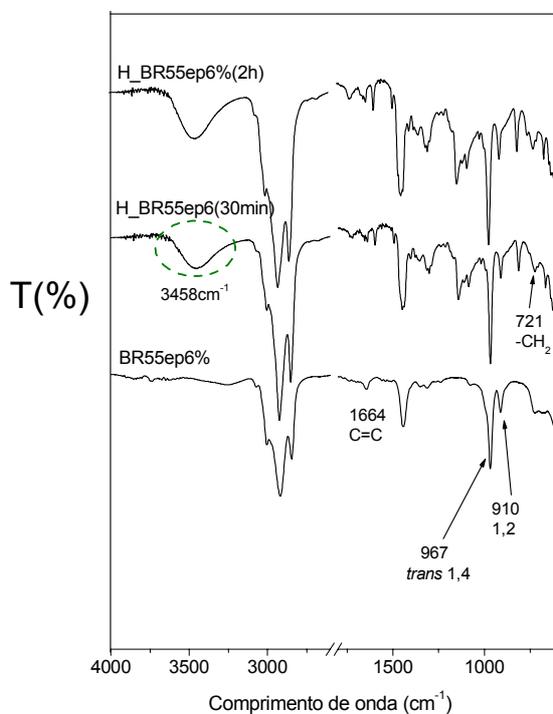
Espectros de FTIR das amostras hidrogenadas de NR_ep9%, SBR32_ep8% e BR55_ep6%, assim como suas respectivas referências estão na Figura 4.37. Devido ao baixo grau de epoxidação das amostras e sobreposição das bandas dos grupos presentes, a análise por FTIR não foi muito conclusiva.

Para a NR_ep9% observa-se a diminuição da banda a 836 cm⁻¹ e aparecimento de uma banda a 726 cm⁻¹. Para a SBR32_ep8% observa-se a diminuição das bandas a 967 cm⁻¹, 907 cm⁻¹ e estreitamento da banda a 760 cm⁻¹ e, para a BR55_ep6% observa-se a diminuição da banda a 967 cm⁻¹ e aparecimento da banda a 721 cm⁻¹. A presença de uma banda larga na região a 3500 cm⁻¹(característica para vibrações de grupos - OH) foi observada em todos os espectros de FTIR. A correlação das bandas e suas vibrações encontram-se na Tabela 3.9, item 3.5.1.



(a) H_NRep9%

(b) H_SBR32ep8%



(c) H_BR55ep6%

Fig.4.37: Espectros de FTIR das amostras parcialmente epoxidadas e posteriormente hidrogenadas (a) H_NRep9%, (b) H_SBR32ep8% e (c) H_BR55ep6%.

Para averiguar com maior clareza a modificação realizada, análises de RMN de ^1H foram realizadas cujos espectros encontram-se na Figura 4.38.

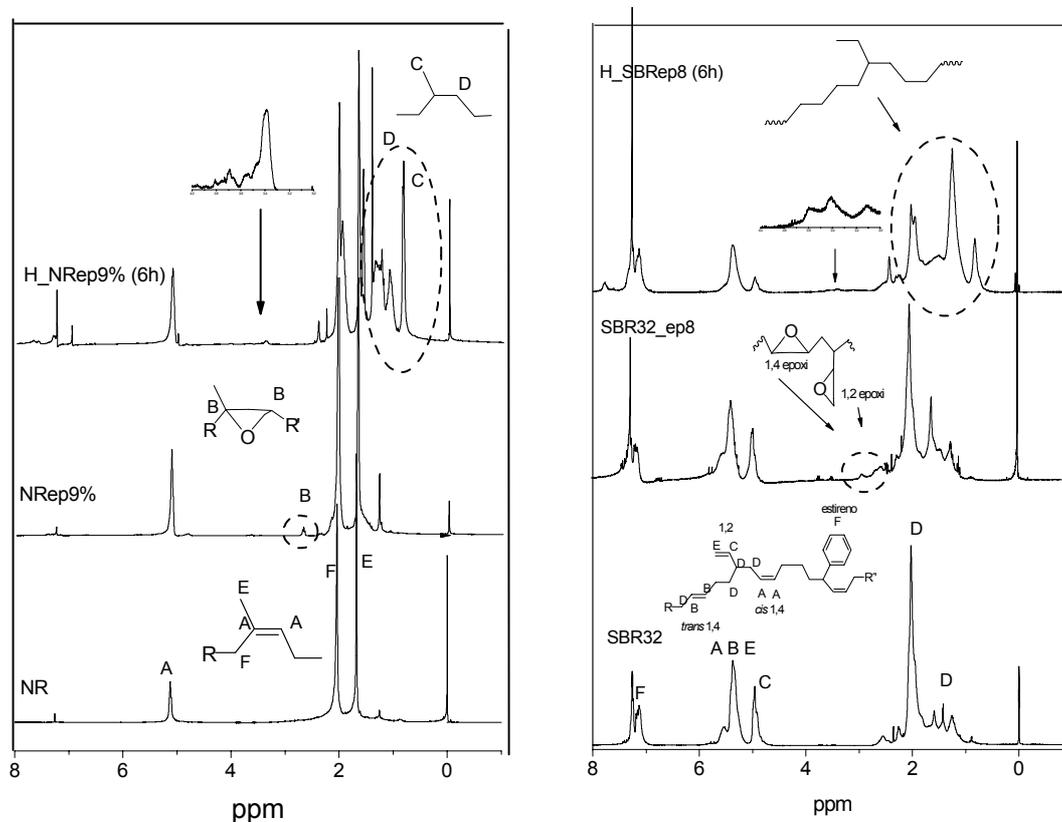


Fig.4.38: Espectros de RMN de ^1H das amostras (a) NR, NR_{ep9%} e H_{NRRep9_3al}, (b) SBR32, SBR32_{ep8%} e H_{SBR32ep8_3al}.

Observa-se que o pico referente ao grupo epóxico, 2,70 ppm para o cis-epóxi e 2,45 ppm para o trans-epóxi, desaparece nas amostras submetidas à hidrogenação. Por outro lado, ocorre o aparecimento de sinais a 3,40 ppm e 3,87 ppm, os quais referem-se ao próton do grupo hidroxil na posição alfa a um próton metínico ^[31], indicando que houve abertura do anel epóxico.

Como poucos grupos epóxidos estavam presentes, reações de abertura do anel epóxico foram evidenciadas logo nas primeiras alíquotas retiradas. A presença do subproduto é visualizada tanto nos espectros de FTIR como no RMN de ^1H , na região a 7,7 ppm.

Espectros de RMN de ^1H obtidos por Samran et al ^[17] ao estudar sistema similar também apresentaram a presença de sinais a 3,40 ppm e 3,87ppm.

Resultados das análises de DSC e TGA para algumas amostras representativas encontram-se na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Resultados de DSC e TGA para as amostras NRep9%, SBRep8% e BRRep6% e suas respectivas amostras hidrogenadas.

Amostra	Tempo de reação	% Hid.	Tg ² (°C)	Valor do máximo da DTG ³ (°C)
NR		0	-64	378
NR_ep9% ¹	-	-	-58	384
H_NRep9%	4h	30	-50	432
SBR32		0	-48	452
SBR32_ep8% ¹	-	-	-41	447
H_SBR32ep8%	4h	50	-11	441
BR55		0	-87	458
BR55_ep6% ¹	-	-	-82	458
H_BR55ep6%	4h		-31	458

1. Obtido por RMN de ¹H; 2. Obtido por DSC; 3. Obtido por TGA.

Observa-se um aumento da Tg à medida que as modificações químicas (hidrogenação e epoxidação) foram sendo realizadas. Se compararmos a NR e a H_NRep9% observa-se um aumento de 14°C na sua Tg. Igualmente comparando a SBR32 com a H_SBR32ep8% e a BR55 com a H_BR55ep6% um aumento na Tg de 30°C e de 56°C, respectivamente, foi verificado.

Primeiramente, com a epoxidação, tem-se um aumento da polarização do meio devido à substituição da ligação dupla por um anel epóxido, que contém um átomo de oxigênio altamente eletronegativo. Intensificam-se as forças de atração intermoleculares, necessitando uma maior energia para que a cadeia polimérica tenha mobilidade. Posteriormente, com a hidrogenação, tem-se a adição de átomos de hidrogênio às ligações duplas restantes, porém, como descrito anteriormente, reações de abertura do anel epóxido ocorreram, gerando subprodutos os quais podem ter influenciado no aumento da Tg verificada ^[54]. Os produtos oriundos destas modificações apresentarão microestruturas diferenciadas dependente do grau de modificação e da microestrutura da amostra de partida.

As amostras SBR32 e BR55 apresentam unidades 1,2, o que não ocorre na NR. Além disto, como descrito anteriormente, observou-se a abertura do anel epóxido, a partir da qual grupos dióis ou furanos podem estar presentes, influenciando na mobilidade da cadeia polimérica, ou seja, na Tg obtida ^[17].

Com relação à estabilidade térmica, analisada através do TGA, observa-se um aumento desta para a NR com as modificações realizadas. Segundo Mahittikul et al ^[35] esta melhora pode ser explicada pela conversão das ligações π fracas, presentes na NR, por exemplo, em fortes ligações σ C-H.

Comparando-se a NR e a H_NRep9% observa-se um aumento de 54°C na DTG para a H_NRep9%. Estudos desenvolvidos por Samran ^[17] e Phinyocheep ^[138] para sistemas similares encontraram variações muito próximas às encontradas em nosso estudo.

Já a SBR32 apresentou uma diminuição na estabilidade com as modificações realizadas, provavelmente, associada à abertura do anel epóxido e presença de subprodutos. Para a BR55 a estabilidade permaneceu constante, não sendo alterada pelas modificações realizadas.

A hidrogenação não catalítica via TSH de amostras parcialmente epoxidadas, com teores baixos de epoxidação, a partir do reagente TSH, demonstrou ser ineficiente, visto que ocorreram reações de abertura do anel epóxido, promovida pelo subproduto gerado pelo TSH. Para verificar se o mesmo ocorre em amostras com teores de epoxidação de 30% um ensaio preliminar foi realizado, cujo espectro de RMN de ¹H está na Figura 4.39.

Observa-se que nem todos os grupamentos epóxidos desaparecem com a realização da hidrogenação, apesar da presença do subproduto a 7,7 ppm. Além disto, não se observa nenhum sinal na região a 3,4 ppm, que caracterizaria a abertura do anel epóxido. Análise de FTIR demonstrou a ausência de bandas características de abertura de anel, bem como, bandas muito pequenas para a presença do subproduto. Calculou-se o grau de epoxidação e de hidrogenação desta amostra depois de realizada a reação, obtendo-se cerca de 30% de hidrogenação e 22% de epoxidação. Observa-se que o teor de epóxidos diminuiu comparado ao teor da amostra de partida (31%). Esta diminuição pode ser devida às reações secundárias passíveis de ocorrer como descrito anteriormente, mas, neste caso, grupos epóxidos foram conservados após a hidrogenação.

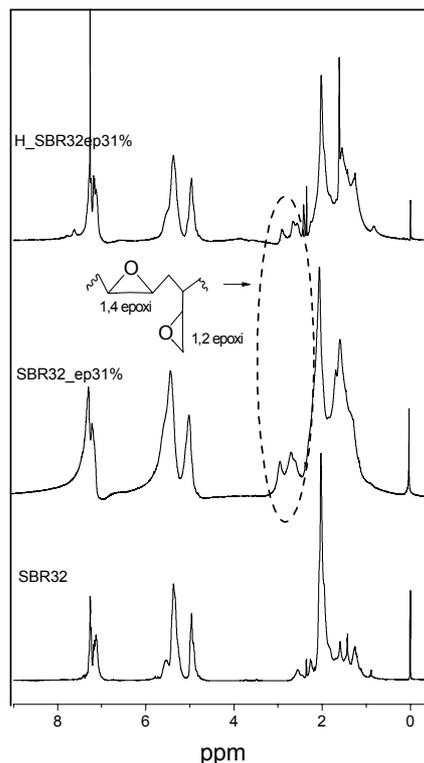


Fig.4.39: Espectro de RMN de ^1H da amostra SBR32_ep31% e sua respectiva amostra hidrogenada.

A partir destes dados observa-se que é possível hidrogenar amostras parcialmente epoxidadas utilizando o reagente TSH, conservando parte dos grupos epóxidos quando amostras com percentuais de epoxidação no mínimo superiores a 10% forem utilizadas. Porém, reações de abertura do anel epóxido ocorrem e são atribuídas à presença do subproduto p-toluenosulfínico.

Um estudo mais detalhado, com diferentes amostras e graus de epoxidação, é necessário para avaliar as influências geradas pela presença do subproduto p-toluenosulfínico no rendimento reacional, bem como a tendência à abertura do anel epóxido.

4.4 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DOS MICROGÉIS

Para avaliar a morfologia dos microgéis cedidos por empresa (BR e SBR, item 3.2) e obtidos no nosso laboratório (NR), não modificados e modificados, extraídos em acetona, amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 4.40. Em todas as micrografias observou-se a presença de aglomerados constituídos por microdomínios. A NR e SBR microgel não apresentaram variação na sua morfologia com as modificações realizadas (hidrogenação e epoxidação). Somente

na BR microgel é possível observar uma variação na morfologia, na amostra H_BRmic epoxidada, na qual não se visualiza mais a presença nítida de microdomínios, mas um aspecto de maior homogeneidade, que pode ser resultado de uma aglutinação das partículas com a formação de uma fase aparentemente contínua. Esta fase poderia ter sido formada por uma fração de borracha não incorporada aos microgéis, que sofreu uma hidrogenação e epoxidação mais eficiente, gerando um plástico, que por sua vez não foi eficientemente extraído pela ação do xileno, a quente, utilizado na preparação da amostra para MEV.

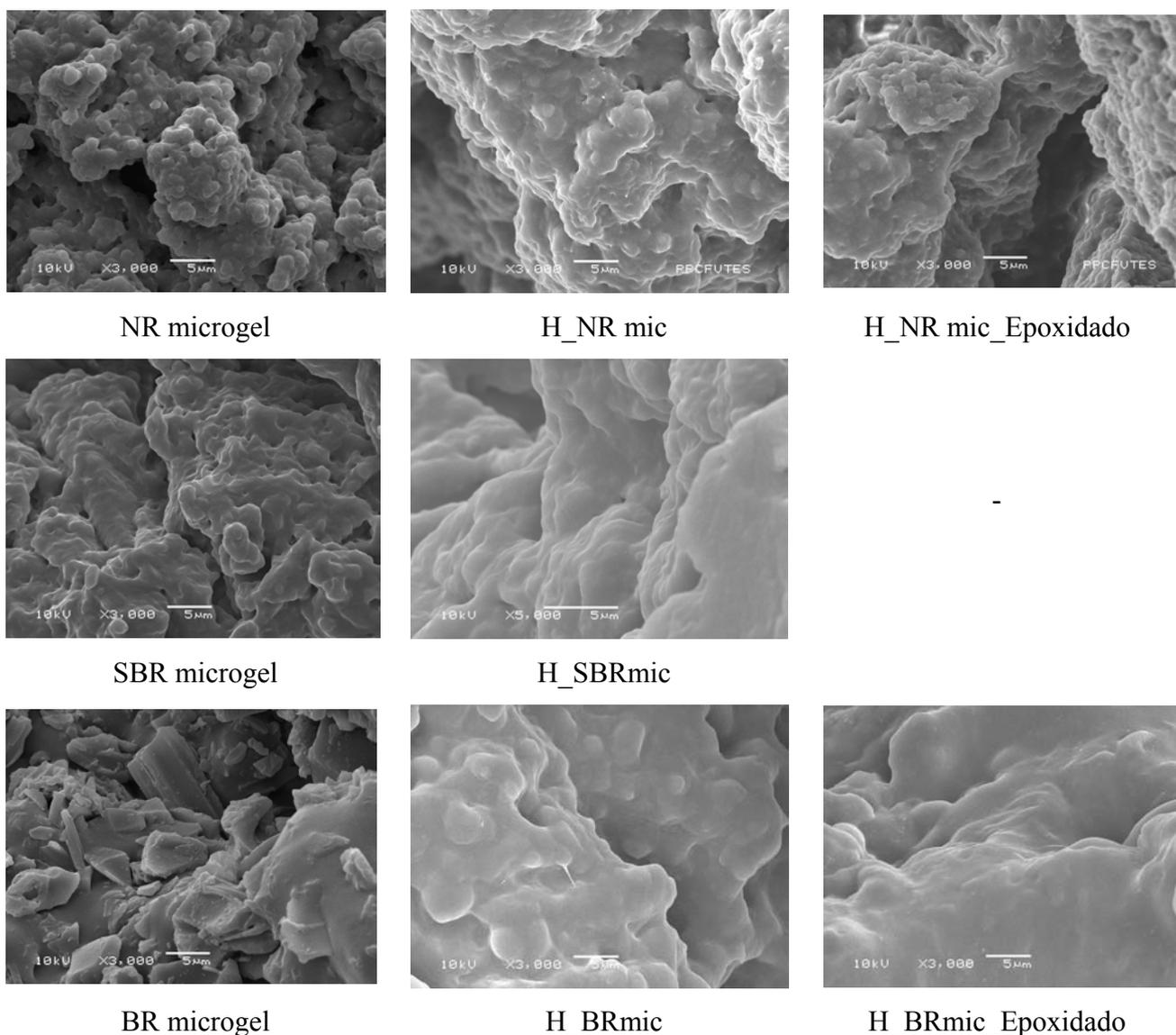
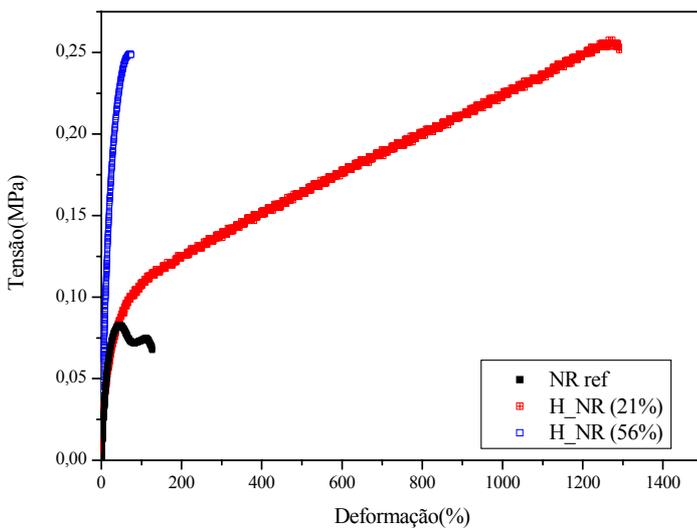


Fig.4.40: Microscopia eletrônica de varredura das amostras de NR microgel, SBR microgel, BR microgel e suas respectivas amostras hidrogenadas e epoxidadas.

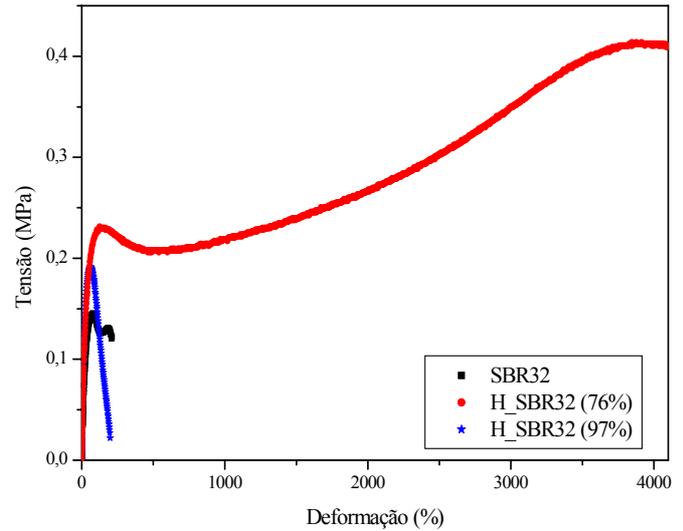
4.5 COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS BORRACHAS HIDROGENADAS

Borrachas parcialmente hidrogenadas foram submetidas ao teste de deformação uniaxial para avaliar a influência da modificação sobre o comportamento mecânico.

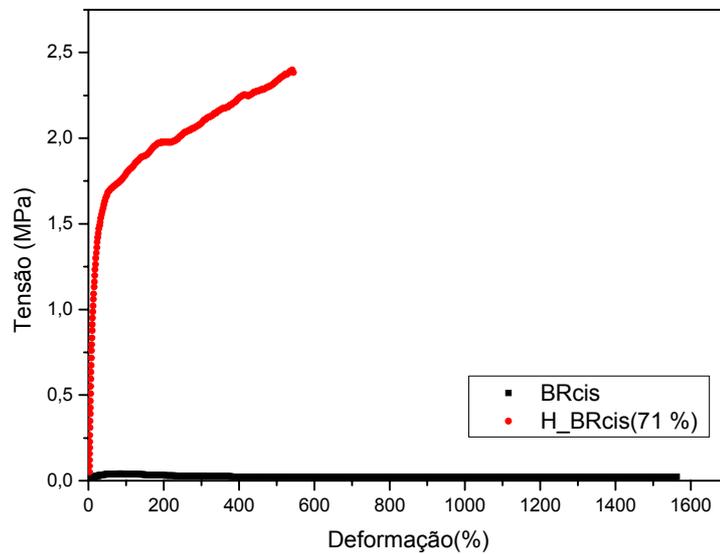
Corpos de prova obtidos segundo metodologia descrita no item 3.6.1.3, foram submetidos ao ensaio. A Figura 4.41 apresenta os respectivos gráficos e a Tabela 4.11 apresenta os respectivos valores e seus desvios.



(a) NR e H_NR (21% e 56% Hid.)



(b) SBR32, H_SBR32 (78% e 96% Hid.)



(c) BRcis, H_BRcis (71% Hid.)

Fig.4.41: Curvas de tensão x deformação das borrachas não modificadas e hidrogenadas de (a) NR e H_NR (20% e 56% Hid), (b) SBR32, H_SBR32 (78% e 96% Hid) e (c) BRcis e H_BRcis (71%).

Analisando, primeiramente, a NR e suas respectivas amostras hidrogenadas, Figura 4.41(a), é possível observar que a amostra 21% hidrogenada apresenta alta alongação na ruptura, porém esta diminui drasticamente quando o teor de hidrogenação passa para 56%, ou seja, com a modificação, a amostra de H_NR56% perdeu parte de suas propriedades elastoméricas.

Analisando a SBR32 e as amostra H_SBR, Figura 4.41(b), observa-se uma alta alongação na ruptura para a amostra 78% hidrogenada, assim como um aumento na sua tensão, a qual decai para a amostra 96% hidrogenada. Diferentemente do comportamento observado para a NR onde uma diminuição no seu alongamento já é observada na amostra 56% hidrogenada. Igual comportamento quanto à diminuição do alongamento é observado para a amostras de BRcis 70% hidrogenada, na qual um aumento na tensão também foi observado.

Tabela 4.11. Valores de tensão e alongamento na ruptura das amostras hidrogenadas submetidas a teste mecânico.

	σ (MPa) ruptura	ϵ (%)
NR ref	$(0,85 \pm 0,02) \times 10^{-1}$	112 ± 21
H_NR (21%)	$(2,1 \pm 0,4) \times 10^{-1}$	1221 ± 116
H_NR (56%)	$(2,2 \pm 0,4) \times 10^{-1}$	83 ± 5
SBR32 ref	$(0,8 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	374 ± 39
H_SBR32 (76%)	$(4,6 \pm 0,5) \times 10^{-1}$	3530 ± 492
H_SBR32 (97%)	$(1,9 \pm 0,4) \times 10^{-1}$	198 ± 5
BRcis ref	-	-
H_BRcis (70%)	$(2,3 \pm 0,2)$	615 ± 59

Analisando, primeiramente, a NR e suas respectivas amostras hidrogenadas, Figura 4.41(a), é possível observar que a amostra 21% hidrogenada apresenta alto alongamento na ruptura, porém esta diminui drasticamente quando o teor de hidrogenação passa para 56%, ou seja, com a modificação, a amostra de H_NR56% perdeu parte de suas propriedades elastoméricas tornando-se mais frágil.

Analisando a SBR32 e as amostra H_SBR, Figura 4.41(b), observa-se um alto alongamento na ruptura ainda para a amostra 78% hidrogenada, assim como um aumento na sua tensão, a qual decai para a amostra 96% hidrogenada. Diferentemente

do comportamento observado para a NR onde uma diminuição no seu alongamento já é observada na amostra 56% hidrogenada. Igual comportamento quanto à diminuição do alongamento é observado para a amostras de BRcis 71% hidrogenada, na qual um aumento na tensão também foi observado.

4.6 AVALIAÇÃO DE MISTURAS: POLIOLEFINAS/BORRACHAS HIDROGENADAS

Com a finalidade de avaliar o potencial dos materiais desenvolvidos como matéria-prima para obtenção de TPE's e blendas, foram realizados estudos preliminares envolvendo misturas destes com poliolefinas, PP e HDPE.

Como descrito anteriormente, através da hidrogenação, segmentos de polipropileno e polietileno são gerados na cadeia polimérica dependendo da microestrutura do material de partida. Pela similaridade dos segmentos presentes na cadeia polimérica, e sabendo-se que, quanto maior for esta similaridade melhor a compatibilidade entre os mesmos, por apresentarem parâmetros de solubilidade mais próximos, optou-se por misturar a NR com PP e a BR e SBR com HDPE.

As misturas foram realizadas conforme descrito no item 3.6, destacando-se que em alguns experimentos, para avaliação e comparação dos resultados, uma pré-mistura do componente elastomérico, NR, com o agente de reticulação (BMI/DCP) foi realizada a 50°C. Esta mistura foi posteriormente incorporada com a poliolefina no estado fundido visando-se estudar a influência do modo de adição do agente de cura.

As misturas foram caracterizadas quanto às suas propriedades mecânicas por medidas de tensão-deformação e quanto à sua dureza, escala Shore A. Medidas de inchamento em óleo IRM903 também foram realizadas para avaliar o comportamento frente a fluídos.

4.6.1 Misturas de NR com PP

O comportamento frente tensão - deformação de amostras de NR, hidrogenadas e não hidrogenadas, não reticulada e reticuladas com BMI/DCP na proporção 3/0,3 phr, encontram-se na Figura 4.42. A Tabela 4.12 apresenta os valores de tensão e alongamento na ruptura, valor do módulo de Young e dureza para as respectivas amostras.

A Figura 4.43 apresenta as fotomicrografias obtidas para as amostras de NR e sua respectiva amostra hidrogenada, misturadas com PP (IF2), na qual se pode observar a morfologia obtida.

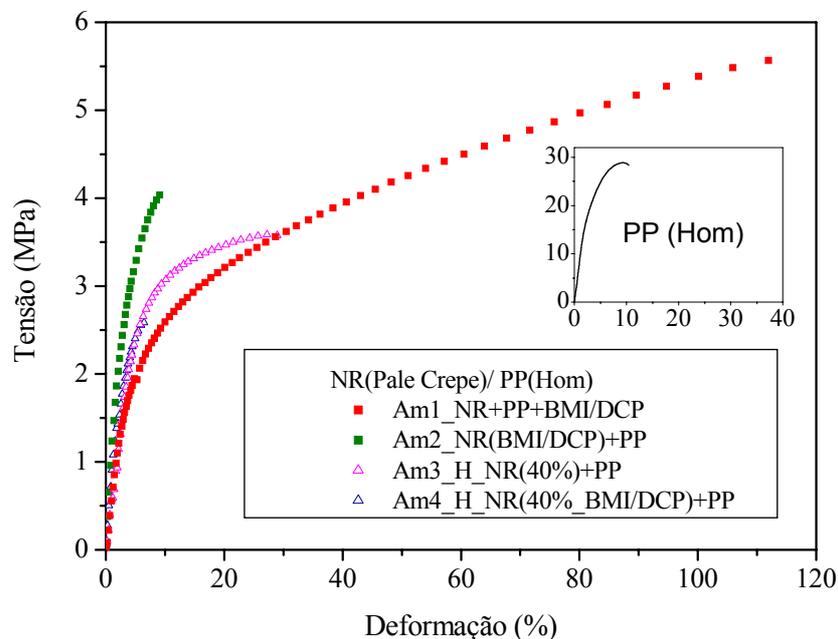


Fig.4.42: Comportamento tensão x deformação para as misturas contendo NR (Pale crepe) ou H_NR (40%) com PP (IF=2) usando como agente de reticulação o sistema BMI/DCP (3/0,3phr).

Tabela 4.12. Valores de tensão de ruptura, alongamento de ruptura e o valor do módulo de Young e dureza das misturas 60/40 de NR/PP (IF2) realizadas.

	Shore A	σ (MPa) ruptura	ϵ (%)	E (MPa)
PP	91	$29,9 \pm 1,9$	10 ± 2	11
Am1_NR + PP + BMI/DCP	86	$4,9 \pm 0,6$	102 ± 16	1,5
Am2_NR (BMI/DCP) + PP	89	$3,9 \pm 0,1$	11 ± 2	2,9
Am3_H_NR (40%)+PP	81	$2,9 \pm 0,4$	25 ± 7	1,5
Am4_H_NR(40%_BMI/DCP) + PP	89	$2,6 \pm 0,2$	6 ± 1	2,2

OBS: σ = tensão na ruptura; ϵ = alongamento na ruptura ; E = módulo de Young; relação BMI/DCP:3/0,3.

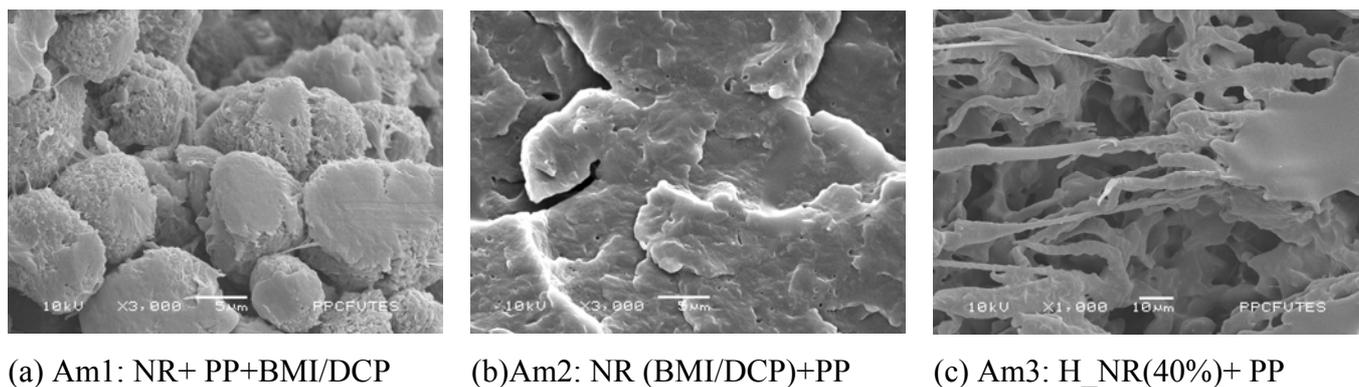


Fig.4.43: Análise de MEV das amostras (a) Am1: NR +PP+BMI/DCP, (b) Am2:NR (BMI/DCP)+PP e (c) Am3:H_NR hidrogenada 40% +PP. **Obs:** Amostra Am2 foi preparada pela metodologia de contraste com tetróxido de Ósmio.

Analisando a Figura 4.42 observa-se que a Am1 apresentou um alongamento significativo e típico de um elastômero, ao mesmo tempo analisando-se a microscopia apresentada na Figura 4.43(a), observa-se a formação de microdomínios de borracha característicos para um TPE_V formados durante a VD. No entanto, após prensagem da amostra, macroscopicamente, constatou-se a presença de um material não dissolvido atribuído a BMI não reagido, podendo ser refletido na densidade de cura do material, resultando em menor resistência à deformação e menor inchamento.

Em vista disto optou-se por fazer uma pré-mistura do elastômero com BMI/DCP, sendo posteriormente adicionada ao PP fundido sob reticulação dinâmica, Am2. Este material apresenta baixo alongamento e maior módulo, Tabela 4.12, indicando que sua densidade de cura foi maior.

Infelizmente não foi possível, através da análise microscópica (MEV), obter-se informações sobre a morfologia deste material, Figura 4.43(b). Pela extração houve a desintegração da amostra e ao tentar-se a metodologia de contraste por Tetróxido de Ósmio (OsO₄) também não se obteve um contraste satisfatório.

Como visto na Tabela 4.12 os valores de módulo, tanto da Am1 quanto da Am2, ficam entre os módulos do PP e de borracha.

Para estudo da influência da reticulação sobre a amostra hidrogenada, compararam-se as propriedades da amostra Am3 (H_NR 40%+ PP) com a Am4 (H_NR 40%_BMI/DCP+ PP). Foi possível observar um menor alongamento e maior módulo de Young (Tabela 4.12) para a amostra reticulada (Am4). Analisando a fotomicrografia da

amostra Am3, Figura 4.43(c), observa-se uma estrutura similar a fibrilas, constituindo uma blenda.

A partir destas informações supõe-se que, ao realizarmos a pré-mistura da borracha com BMI/DCP seguida pela vulcanização dinâmica a 180°C, ocorre rapidamente a cura formando domínios altamente reticulados.

A partir destes ensaios preliminares conclui-se que a adição sequencial do BMI/DCP favorece a formação dos microdomínios de borracha na matriz termoplástica. Em se tratando de misturas contendo borrachas parcialmente hidrogenadas, observou-se um comportamento mais de plástico do que de borracha induzindo a um menor alongamento de ruptura.

Visando melhorar o alongamento do material e também avaliar a influência de características advindas do método de obtenção da NR e, no caso do PP, o fato de ser homo ou copolímero, uma série de ensaios foram realizados variando-se o tipo de NR, Pale Crepe e GEB1(Granulado Escuro Brasileiro nº1), e de PP, homo(IF2) e copo(IF80). Os resultados de tensão-deformação estão demonstrados na Figura 4.44 e a Tabela 4.13 apresenta os valores de tensão e alongamento na ruptura, módulo de Young e dureza para as respectivas amostras. A Figura 4.45 apresenta as fotomicrografias obtidas, em que se observam as morfologias.

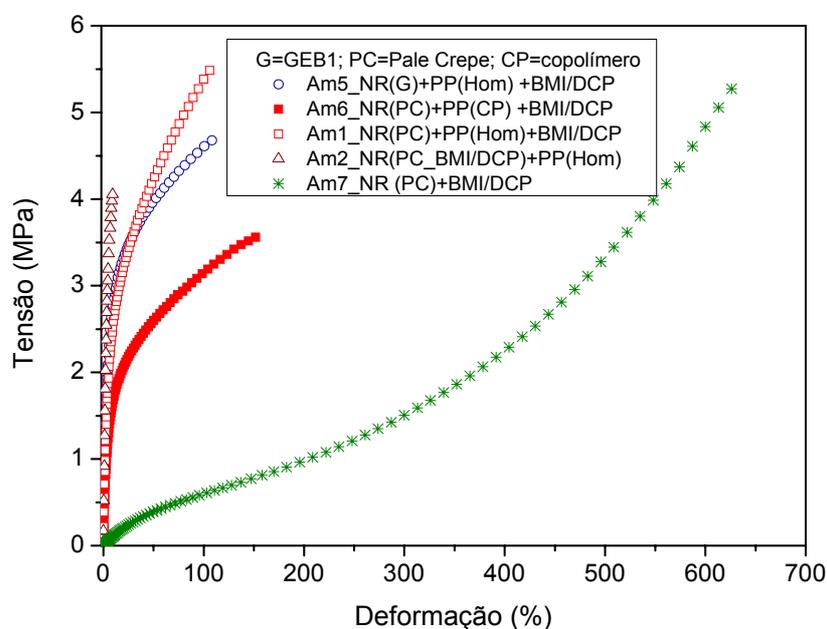
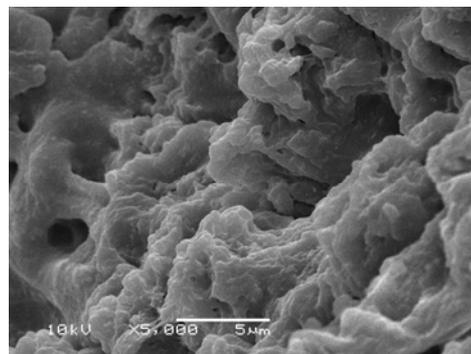
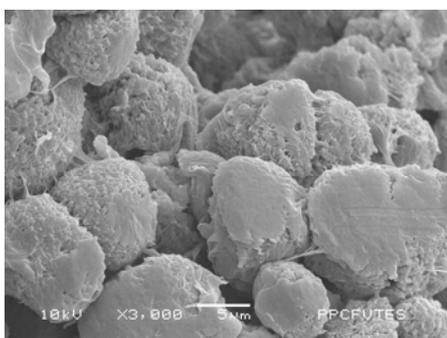


Fig. 4.44: Comportamento tensão x deformação para as misturas contendo NR- Pale Crepe (PC) e GEB1(G) com PP homo (IF2) e PPCopo (IF80) e agente de reticulação BMI/DCP (3/0,3phr).

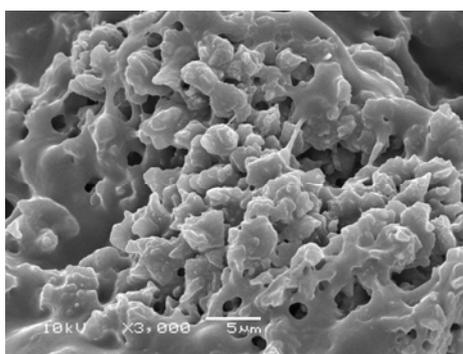
Tabela 4.13. Valores de tensão e alongamento na ruptura, módulo de Young e dureza das misturas 60/40 NR/PP realizadas.

	NR	PP	Shore A	σ (MPa) ruptura	ϵ (%)	E (MPa)
Am_PP	-----	Hom	91	$29,9 \pm 1,9$	10 ± 2	11
Am7_NR + BMI/DCP	PC	-----	27	$5,3 \pm 0,3$	630 ± 30	0,04
Am1_NR + PP + BMI/DCP	PC	Hom	86	$4,9 \pm 0,6$	102 ± 16	1,5
Am5_NR + PP + BMI/DCP	G	Hom	86	$4,5 \pm 0,4$	91 ± 30	2,0
Am6_NR + PP + BMI/DCP	PC	CP	78	$3,5 \pm 0,3$	146 ± 47	0,9
Am2_NR (BMI/DCP)+ PP	PC	Hom	89	$4,1 \pm 0,3$	11 ± 2	2,9

OBS: σ = tensão na ruptura; ϵ = alongamento na ruptura; E = módulo de Young; PC = Pale Crepe; G= Geb1; Hom= Homopolímero IF2; CP= copolímero IF80; BMI/DCP:3/0,3.



(a) Am1: NR(PC)+PP(Hom)+BMI/DCP (b) Am 5: NR(GEB1)+PP(Hom)+BMI/DCP



(c) Am6: NR(PC)+PP(CP)+BMI/DCP

Fig.4.45: Análise de MEV das amostras (a) Am1: NR(PC)+PP(Hom)+BMI/DCP; (b) Am 5: NR(GEB1)+PP(Hom)+BMI/DCP e (c) Am6:NR(PC)+PP(CP)+BMI/DCP

Comparando-se as amostras Am1 e Am6, diferenciadas pelo tipo de PP usado (homopolímero e copolímero, respectivamente), Figura 4.44, observa-se um aumento de 40% na tensão de ruptura ao usarmos o PP homopolímero (IF 2, portanto alta massa

molecular) em relação à mistura contendo o PP copolímero, o qual é menos rígido favorecendo a obtenção de menores tensões e alongamento maiores. Uma menor dureza, assim como menor módulo obtidos para a Am6 confirmam o comportamento menos rígido ao utilizarmos o PP copolímero. Uma diferença também pode ser visualizada na morfologia desta amostra, Figura 4.45 (c).

Amostras Am5 (GEB1) e Am1 (Pale Crepe), diferenciadas pelo tipo de NR, não apresentaram diferenças significativas de dureza, tensão de ruptura e alongamento. Porém quanto ao módulo de Young, a Am5 mostrou-se mais resistente à deformação elástica.

Um comportamento característico de um material frágil pode ser observado na amostra Am2, a qual mostrou-se extremamente rígida, rompendo-se logo que uma força sobre a mesma foi aplicada. Este fato também é confirmado pelo alto valor do módulo de Young e de dureza obtidos.

Fica constatado que a adição seqüencial do sistema BMI/DCP (Am1; Am5 e Am6) durante a mistura induz a obtenção de maiores alongamentos, tendo-se, conseqüentemente, compostos com características similares às evidenciadas em um TPE_V.

A partir destes resultados conclui-se que o PP usado é fator determinante no valor de tensão de ruptura, diferenciando-se de um comportamento típico de elastômero convencional, Am7, a qual contém somente a NR e agente de reticulação, apresentando alto alongamento de ruptura e baixo módulo de Young.

4.6.2 Incorporação de microgéis de NR em matriz termoplástica

Como já descrito, um TPE_V caracteriza-se por apresentar uma morfologia na qual microdomínios de borracha estão inseridos em uma matriz plástica. Esta morfologia é formada durante o processo de mistura VD, depende das condições de VD e determina as propriedades finais do material.

Desta forma, o interesse em nosso estudo nos microgéis, modificados ou não, tem o objetivo de, a partir destes materiais, os quais já estariam com a morfologia formada, obter-se TPE_Vs com a morfologia pré-definida durante sua obtenção.

Misturas preliminares foram realizadas para avaliação do comportamento dos microgéis incorporados em matriz termoplástica. O comportamento destes frente à tensão-deformação está apresentado na Figura 4.46 e a Tabela 4.14 apresenta os valores

de tensão de ruptura, alongamento de ruptura, módulo de Young e dureza para as respectivas amostras.

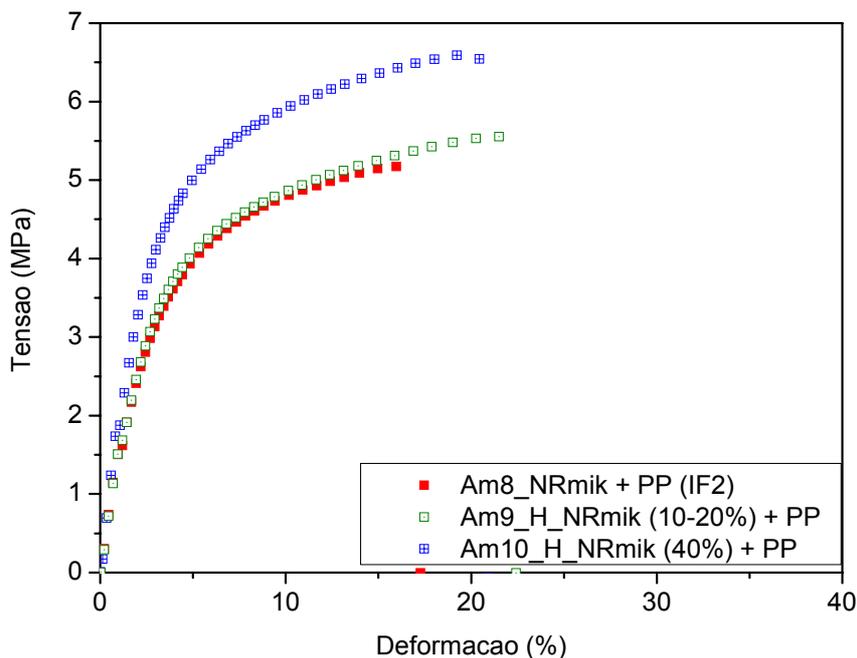


Fig.4.46: Comportamento tensão x deformação para as misturas contendo NR microgel e NR microgel hidrogenada (10-40%) com PP hom (IF2).

Tabela 4.14. Valores de tensão e alongamento na ruptura, valor do módulo de Young e dureza das misturas 60/40 de NR microgel/PP realizadas.

	Shore A	σ (MPa) ruptura	ϵ (%)	E (MPa)
Am8_NRmic + PP	93	5,3 \pm 0,4	21 \pm 6	4,0
Am9_H_NRmic(10-20%)+PP	93	5,1 \pm 0,3	19 \pm 3	4,0
Am10_H_NRmic(40%)+ PP	93	6,3 \pm 0,4	19 \pm 2	5,3

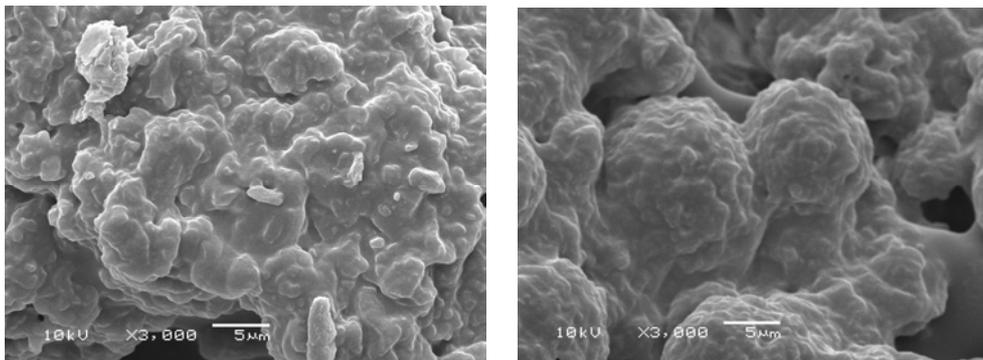
OBS: σ = tensão na ruptura; ϵ = alongamento na ruptura ; E = módulo de Young; BMI/DCP 3/0,3.

Comparando as curvas apresentadas na Figura 4.46 e os dados da Tabela 4.14 observa-se um alongamento na ruptura similar para todas as misturas.

A Am10 apresentou valores de tensão de ruptura e módulo de Young superiores as outras amostras. Este comportamento relaciona-se com a modificação (hidrogenação) anteriormente realizada na NR microgel, pois, como relatado anteriormente no item 4.1.5.1, amostras hidrogenadas apresentaram Tg's superiores às não hidrogenadas, parâmetro que está relacionado com a flexibilidade/rigidez da cadeia polimérica e que influencia nas propriedades mecânicas obtidas.

Cabe salientar que não se verificou variações significativas quanto à tensão na ruptura e módulo de Young entre as misturas Am8 e Am9, contendo esta um grau de hidrogenação estimado entre 10-20%. Isto pode ser explicado devido ao fato da NRmic já estar curada, resultando em um comportamento similar destas propriedades nas amostras em discussão. O baixo grau de hidrogenação da H_NRmic explica a similaridade na Am9, o qual não influenciou nestas propriedades.

A Figura 4.47 apresenta as fotomicrografias obtidas para a amostra NR mic e sua respectiva amostra hidrogenada, ambas misturadas com PP (hom), na qual se observa o aspecto morfológico diferenciado obtido, onde aparentemente a hidrogenação provoca um aumento dos domínios ou a formação de aglomerados de microgel. Deve-se lembrar que neste processo ocorre apenas a mistura de 2 componentes sendo que a morfologia da fase dispersa já esta determinada pelo microgel.



(a) Am8: NRmic + PP

(b) Am9: H_NRmic (10-20%) + PP

Fig. 4.47: Análise de MEV das amostras (a) NRmic +PP e (b) NRmic hidrogenada (10-20%) +PP.

Para compararmos a NR em massa (borracha) e NR na forma de microgel, seja hidrogenada ou não, quanto as suas propriedades mecânicas, apresenta-se a Tabela 4.15.

Tabela 4.15. Quadro comparativo dos valores de tensão e alongamento na ruptura, valor do módulo de Young e dureza das misturas realizada com NR, em massa (borracha) e microgel, hidrogenadas ou não.

	Shore A	σ (MPa)ruptura	ε (%)	E (MPa)
Am1_NR + PP + BMI/DCP	86	4,9 ± 0,6	102 ± 16	1,5
Am8_NRmic + PP	93	5,3 ± 0,4	21 ± 6	4,0
Am3_H_NR(40%)+PP	81	2,9 ± 0,4	25 ± 7	1,5
Am10_H_NRmic(\approx 40%)+PP	93	6,3 ± 0,4	19 ± 2	5,3

Pela Tabela 4.15 observa-se que ao utilizamos a NR microgel, hidrogenada ou não, valores superiores de dureza, tensão na ruptura e módulo de Young são obtidos, gerando-se, portanto, materiais mais rígidos. Da mesma forma, ocorre uma diminuição no alongamento das amostras.

4.6.3 Avaliação da massa molar do PP e sistema de reticulação da fase elastomérica

Para avaliar se a massa molar do PP, refletida no valor do índice de fluidez (IF), influenciaria nas propriedades mecânicas, realizaram-se ensaios de tensão-deformação em amostras nas quais variou-se o PP. Para tal utilizou-se o PP homo (IF 2) e o PP homo (IF10). As curvas de tensão x deformação estão na Figura 4.48.

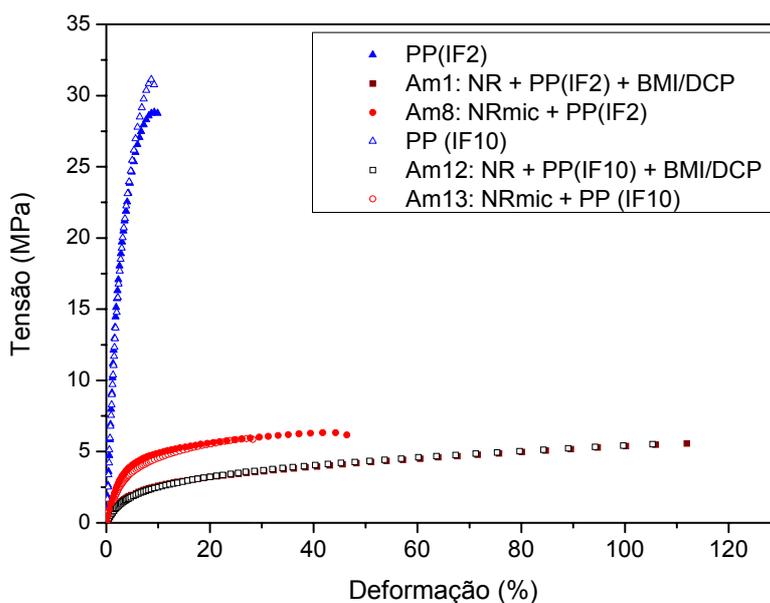


Fig.4.48: Comportamento tensão x deformação para as misturas contendo NR (Pale Crepe) e NRmic com PP homopolímero cujos IF são 2 e 10 . Agente de reticulação BMI/DCP (3/0, 3phr).

Observa-se similaridade nas curvas obtidas, ou seja, a massa molar do PP não influencia nas propriedades de tensão x deformação, e, portanto, não é fator determinante nas propriedades dos TPEs.

Para avaliar o sistema de reticulação BMI/DCP um ensaio preliminar utilizando o sistema de reticulação resina fenólica (SP1045) / SnCl₂ na proporção 5/1 phr^[117] foi realizado. A Figura 4.49 apresenta as medidas de tensão x deformação obtidas.

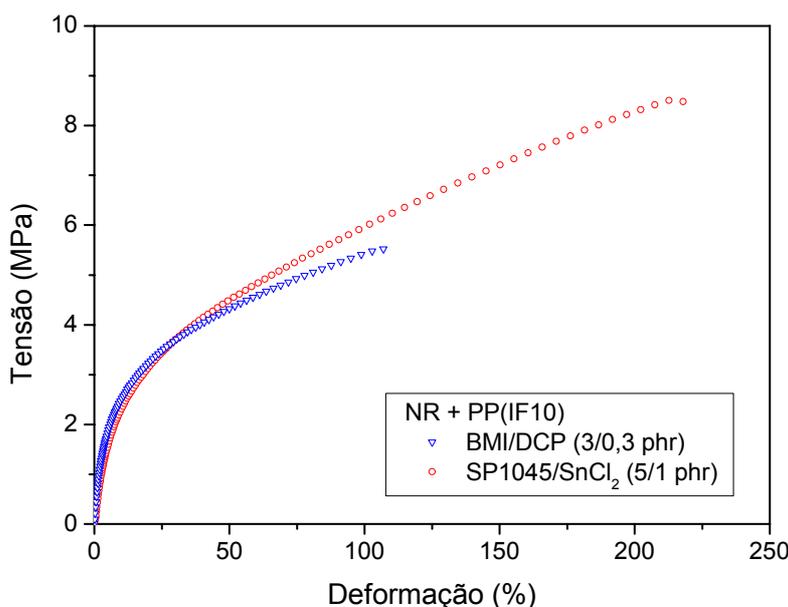


Fig.4.49: Comportamento mecânico de tensão x deformação para as misturas contendo NR (Pale Crepe) com PP variando-se o sistema de reticulação.

Observa-se que ao utilizarmos o sistema de reticulação SP1045/SnCl₂ um maior alongamento (ou deformação) do material é verificado.

4.6.4 Misturas de SBR com HDPE e Incorporação de microgéis de SBR em matriz plástica

Misturas de HDPE contendo SBR borracha e SBR microgel também foram realizadas e os resultados de tensão–deformação são apresentados na Figura 4.50. A Tabela 4.16 apresenta valores de tensão e alongamento de ruptura, módulo de Young e dureza destas amostras.

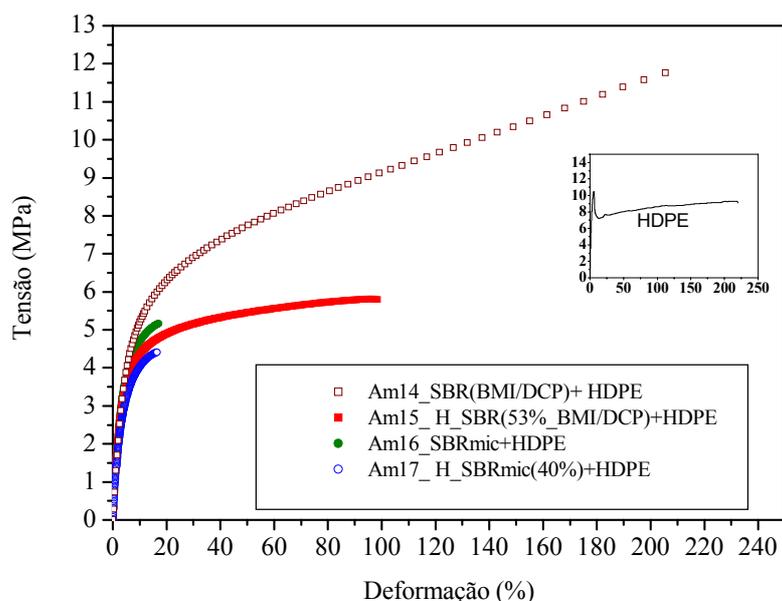


Fig. 4.50: Comportamento tensão x deformação para as misturas contendo SBR microgel, SBR microgel hidrogenado cerca de 40% com HDPE e SBR borracha hidrogenada 53% (pré-misturada com BMI/DCP a 50°C) com HDPE.

Tabela 4.16. Valores de tensão de ruptura, alongamento de ruptura e o valor médio do módulo de Young e dureza das misturas de SBR e SBR microgel realizadas.

	Shore A	σ (MPa) ruptura	ϵ (%)	E (MPa)
HDPE	92	9,5 \pm 0,3	263 \pm 61	4,0
Am14_SBR (BMI/DCP) + HDPE	88	11,4 \pm 0,7	193 \pm 21	3,7
Am15_H_SBR53%(BMI/DCP)+HDPE	85	5,5 \pm 0,2	103 \pm 8	3,3
Am16_SBRmic+HDPE	86	5,0 \pm 0,2	18 \pm 1	3,5
Am17_H_SBRmic(\approx 40%)+HDPE	87	4,5 \pm 0,1	17 \pm 1	3,1

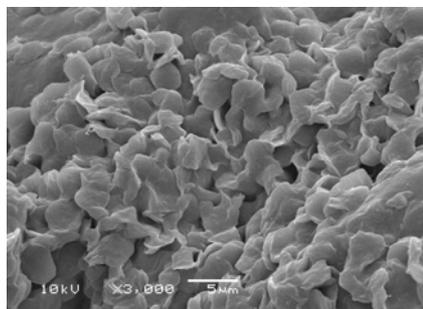
OBS: σ = tensão na ruptura; ϵ = alongamento na ruptura ; E = módulo de Young

Comparando-se as amostras Am14 e Am15, Figura 4.49 e Tabela 4.16, observa-se uma diminuição significativa no alongamento e na tensão de ruptura resultante da hidrogenação da SBR.

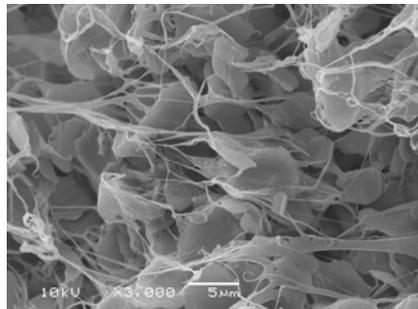
As amostras Am16 e Am17 apresentaram baixo alongamento e, em consequência, baixa tensão de ruptura.

Comparando-se os valores dos módulos de Young de todas as amostras observa-se que as características do HDPE predominaram sobre esta propriedade.

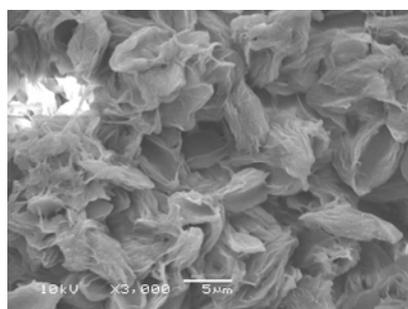
Analisando as fotomicrografias apresentadas na Figura 4.51 observa-se que com a hidrogenação, a formação dos domínios de borrachas ficou mais definida, mas perdeu-se parte da elasticidade do material.



(a) Am16: SBRmic+ HDPE



(b) Am17: H_SBRmic(≈40%)+HDPE



(c) Am15:H_SBR(53%_BMI/DCP)+HDPE

Fig. 4.51: Análise de MEV das amostras (a) Am16: SBRmic + HDPE e (b) Am17: SBRmic hidrogenada cerca de 60% +HDPE e (c) Am15: SBRH53%(BMI/DCP)+HDPE.

4.7 COMPORTAMENTO FRENTE AO INCHAMENTO

4.7.1 Óleo IRM 3

Os testes de inchamento ou expansão em óleo IRM3 foram realizados em algumas misturas para avaliar sua resistência frente a óleo e também avaliar a densidade de reticulação obtida utilizando como agente de reticulação o sistema BMI/DCP na proporção 3/0, 3 phr.

As amostras submetidas ao teste de inchamento e seus respectivos resultados são apresentados na Figuras 4.52 e 4.53. O desvio padrão médio das amostras foi de 4,3%.

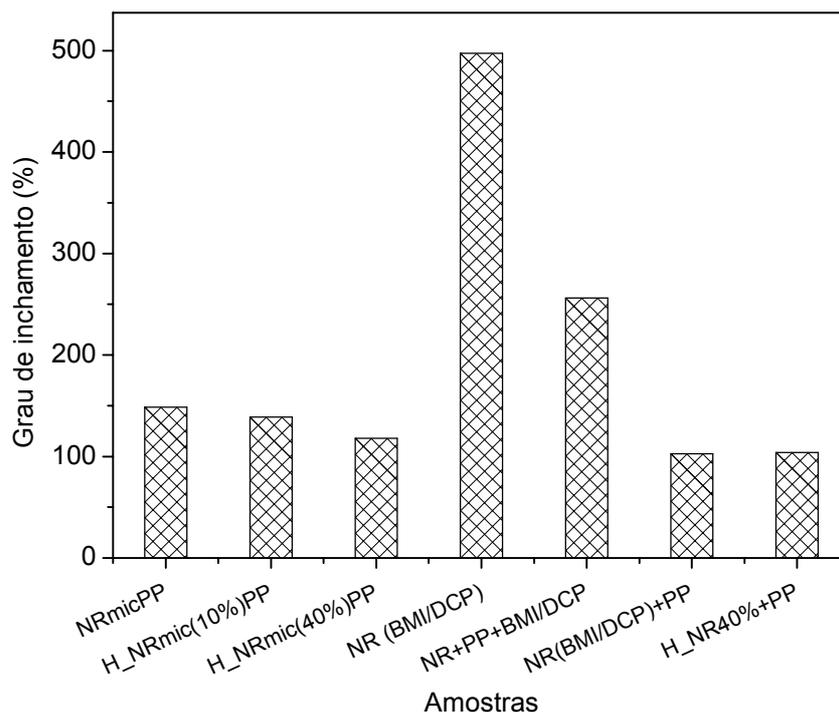


Fig.4.52: Grau de inchamento das misturas 60/40 de NR, H_NR, NRmic e H_NRmic com PP(IF2) frente ao óleo IRM3.

Observa-se um abrupto decréscimo no inchamento da amostras NR (BMI/DCP) para a NR+ PP+ BMI/DCP. Isto pode ser explicado pela presença do PP na mistura e redução do percentual em massa de NR na amostra. Um decréscimo ainda maior é observado para a amostra NR (BMI/DCP)+PP, a qual pode ser associada com a inserção do BMI/DCP realizada em uma pré-mistura seguida pela VD, tendo-se uma reticulação maior da mesma. Com relação à mistura H_NR40%+PP observa-se um grau de inchamento similar à amostra NR (BMI/DCP)+ PP. O efeito da hidrogenação é comparável ao efeito da reticulação, nesta amostra em particular.

Observa-se, também, decréscimo no inchamento em óleo (cerca de 146 %) se compararmos as amostras NR+ PP+ BMI/DCP e H_NR40% + PP, concluindo-se que a resistência à óleo é melhorada através da hidrogenação.

Assim como observado nas amostras de NR (em massa), houve também uma variação no grau de inchamento para as amostras NRmic + PP e H_NRmic + PP. A diminuição observada pode ser relacionada a segmentos de PP formados na cadeia polimérica através da hidrogenação, melhorando a resistência à óleo destas.

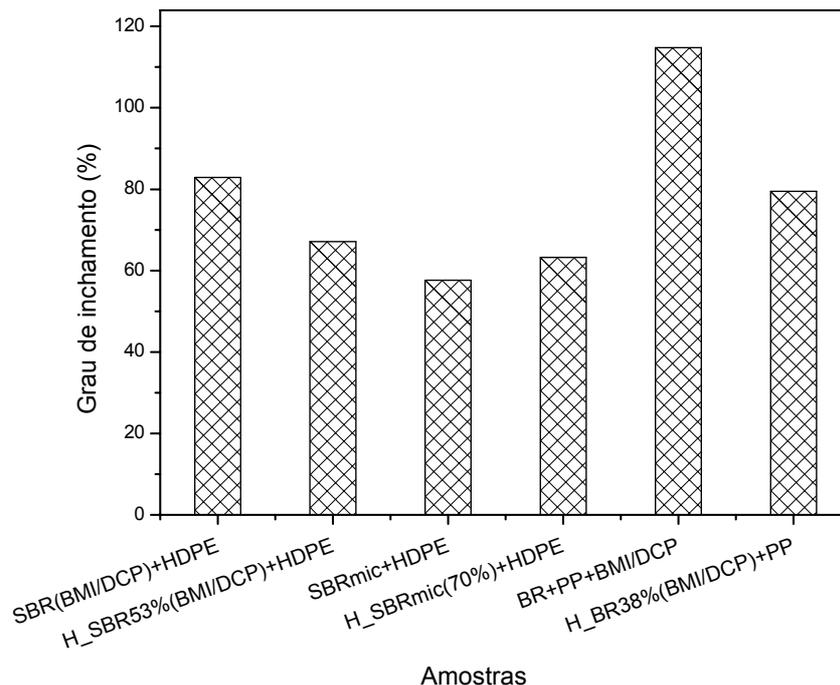


Fig. 4.53: Grau de inchamento das misturas 60/40 de SBR, H_SBR, SBRmic, H_SBRmic com HDPE e 60/40 de BR e H_BR com PP(IF2) frente ao óleo IRM3.

Assim como observado na NR, ocorre um decréscimo no grau de inchamento para as amostras hidrogenadas, tanto no caso da SBR quanto no caso da BR, indicando que há um aumento na resistência a óleo destas amostras com a hidrogenação.

4.7.2 Solvente

Testes de inchamento em solvente foram igualmente realizados em algumas misturas para avaliar sua afinidade. O solvente usado foi tolueno, Figura 4.54.

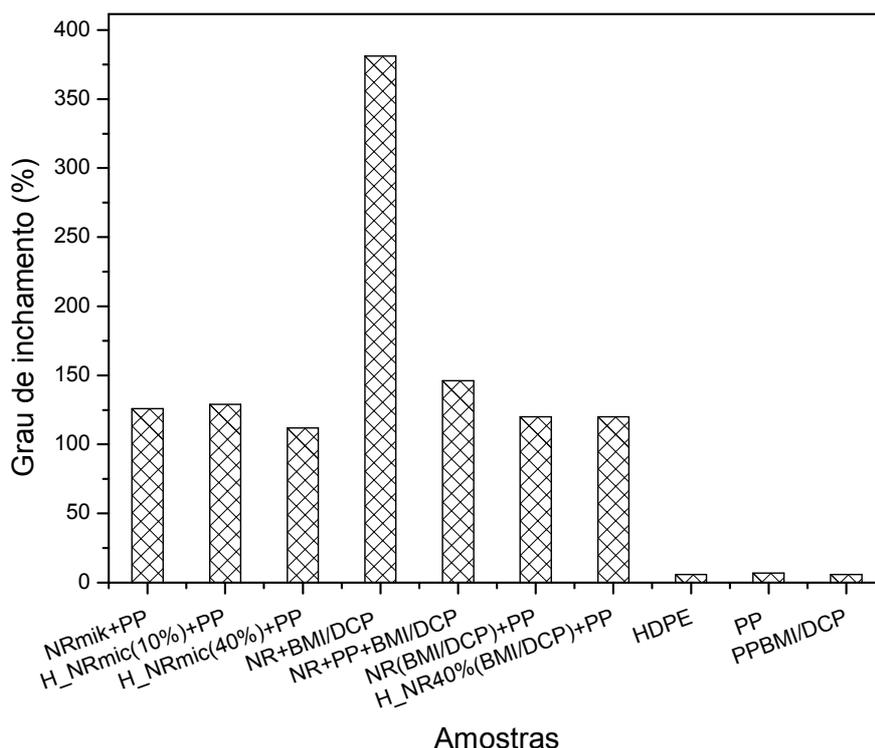


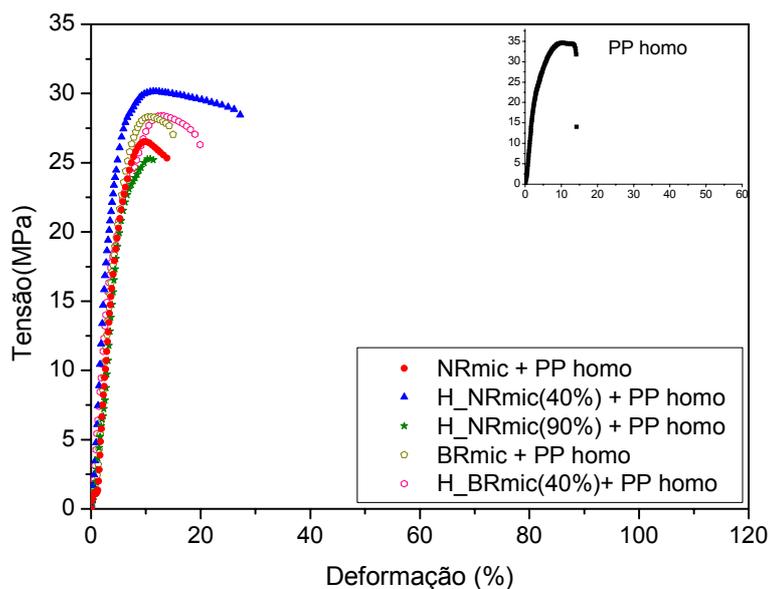
Fig. 4.54: Grau de inchamento das misturas 60/40 de NR, H_NR, NRmic, H_NRmic com PP frente ao solvente Tolueno, assim como das amostras de referência HDPE e PP(IF2).

O comportamento evidenciado para o inchamento em solvente tolueno foi análogo ao observado para o inchamento em óleo IRM3, cujos resultados já foram discutidos no item anterior.

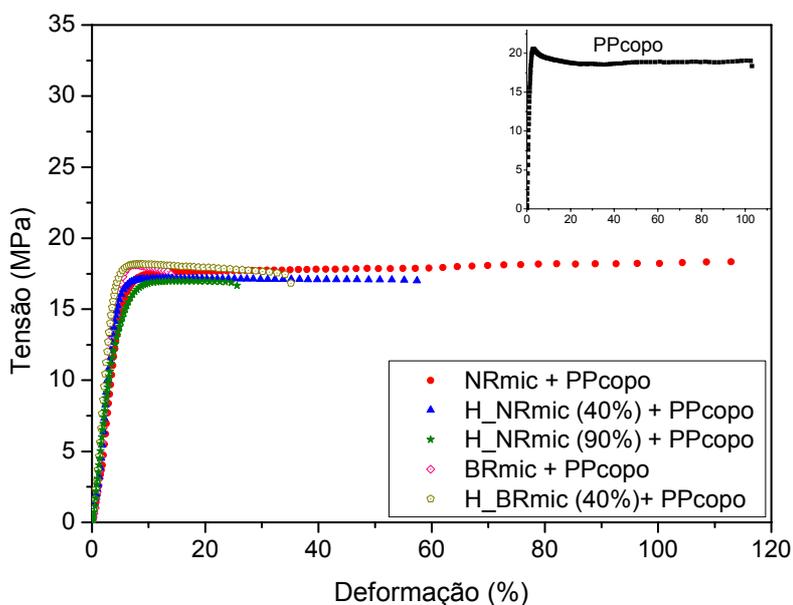
4.8 EXTRUSÃO COMO PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DOS MICROGÉIS

Misturas dos microgéis de NR e de BR com PP (Homo e copolímero) utilizando o processo de extrusão foram realizadas em algumas amostras selecionadas para avaliar a influência do processo de mistura sobre as propriedades mecânicas dos materiais. A composição das misturas foi constante e igual a 5/95 (% em massa) microgel/PP.

Para realização do ensaio de tensão x deformação os corpos de prova foram obtidos de duas maneiras diferentes para comparação dos resultados e avaliação do método de obtenção dos corpos de prova, sendo por compressão em prensa para obtenção de um molde e posterior corte dos corpos de prova, Figura 4.55, ou por injeção cujos corpos de prova são obtidos diretamente no molde, Figura 4.56.



(a)



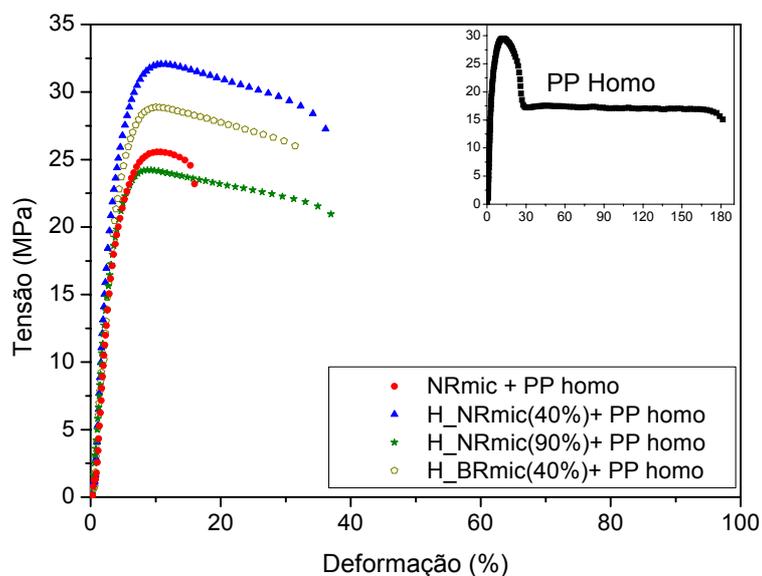
(b)

Fig.4.55: Comportamento tensão x deformação para as misturas 5/95 (% em massa) dos microgéis de NR e BR, hidrogenados ou não, com PP homo e PPcopo, cujos corpos de prova foram obtidos por compressão.

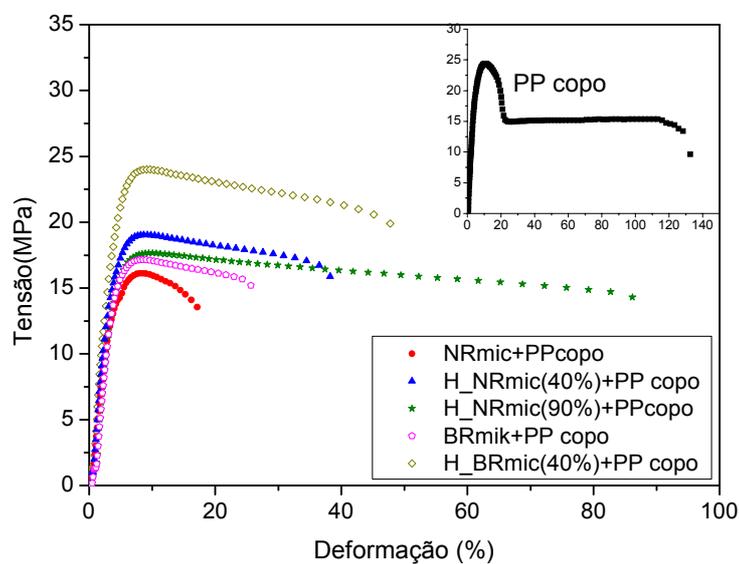
Analisando-se os gráficos da Figura 4.55(a) observou-se uma diferença quanto ao limite de resistência à tração (LRT). Quando comparadas ao PP homopolímero puro (35MPa) todas as amostras apresentaram valores inferiores no LRT e no alongamento. Dentre as amostras, a H_NRmic(40%) foi a que apresentou o maior valor de LRT, cerca de 30MPa. Ao adicionarmos o microgel com um teor de hidrogenação superior, amostra H_NRmic(90%), observou-se um decréscimo ainda maior no LRT. Comparando a

amostra BRmic com a H_BRmic(40%) estas apresentaram valores similares de LRT e de alongamento.

Observou-se que o método de obtenção dos corpos de prova influencia no valor das propriedades mecânicas medidas. Esta diferença pode estar associada ao alinhamento das cadeias decorrentes do processo de injeção, refletindo no comportamento verificado, Figura 4.56.



(a)



(b)

Fig. 4.56: Comportamento tensão x deformação para as misturas 5 /95 (% em massa) dos microgéis de NR e BR, hidrogenados ou não, (a) PP homo e (b) PP copo, cujos corpos de prova foram obtidos por injeção.

Analisando-se os gráficos da Figura 4.56, misturas contendo microgel inseridos na matriz de PP Homo e copo, observou-se uma similaridade no comportamento das amostras quanto ao LRT, mesmo assim, inferiores ao PP puro (PP homo e PP copo). A mistura contendo a H_BRmic (40%) apresentou um valor para o LRT semelhante ao do PP puro. No caso do PP copo, esta similaridade pode ser associada ao fato de que com a hidrogenação a BR apresenta segmentos $-CH_2$ em sua estrutura, segmentos estes presentes também na estrutura do PP.

Quanto ao alongamento na ruptura houve uma diminuição deste para todas as amostras. Porém cabe salientar que tanto o PP homo quanto o PP copo apresentam uma estricção pronunciada, comportamento este não visualizado nas demais amostras.

Com a finalidade de comparar o comportamento mecânico das misturas, cujos corpos de prova foram obtidos por compressão e por injeção, apresenta-se a Tabela 4.17, a qual mostra um comparativo dos valores de resistência à tração no limite máximo (LRT), alongamento na ruptura (ϵ) e módulo de Young (E) das amostras.

Tabela 4.17. Valores médios de resistência à tensão no limite máximo (LRT), alongamento na ruptura (ϵ) e módulo de Young (E) para as amostras 5/95 (% em massa) de NRmicrogel e/ou BRmicrogel misturadas com PP_{Homo} ou PP_{Copo}.

Amostras	LRT (MPa)		ϵ ruptura (%)		E (MPa)	
	Injetados	Compressão	Injetados	Compressão	Injetados	Compressão
PP_{Copo}	28,1 ± 8,3	20,4 ± 0,4	94,6 ± 28	196 ± 104	6,2	10,6
NRmic	16,2 ± 0,4	18,3 ± 1,4	15 ± 2	123 ± 39	4,6	7,9
H_NRmic(40%)	18,4 ± 1,6	17,0 ± 0,4	30 ± 8	47 ± 7	5,0	9,9
H_NRmic(90%)	16,9 ± 0,1	16,5 ± 0,9	65 ± 11	23 ± 3	5,4	6,6
BRmic	16,8 ± 0,2	17,8 ± 0,9	25 ± 3	11 ± 2	4,7	12,2
H_BRmic(40%)	21,9 ± 2,2	17,0 ± 0,4	49 ± 4	47 ± 7	6,3	12,0
PP_{Homo}	28,4 ± 1,1	34,9 ± 1,2	199 ± 22	28 ± 1	7,9	22
NRmic	24,4 ± 0,0	27,0 ± 3,2	15 ± 2	19 ± 5	7,3	10,8
H_NRmic(40%)	32,7 ± 1,1	30,1 ± 0,7	36 ± 3	22 ± 4	9,6	17,2
H_NRmic(90%)	17,2 ± 0,4	23,8 ± 1,3	56 ± 8	10 ± 2	6,9	9,2
BRmic	-	27,6 ± 1,0	-	14 ± 4	-	11,4
H_BRmic(40%)	29,0 ± 0,8	27,9 ± 0,9	27 ± 4	15 ± 4	7,5	14,3

OBS.1: A mistura de BRmic com PP_{Homo} durante o processo de injeção tornou-se extremamente escura e cheia de bolhas, não sendo possível a realização dos testes.

OBS.2: Os valores de módulo foram determinados apenas para a curva representativa do conjunto de corpos de prova, desta forma não se obteve o desvio padrão.

Observa-se pela Tabela 4.17 que os valores obtidos para o LRT são similares para as amostras obtidas por compressão ou por injeção. Uma variação mais significativa entre os valores é verificada no alongamento na ruptura, onde as amostras obtidas por injeção apresentaram um maior alongamento. Uma variação também é observada no módulo, onde as amostras obtidas por compressão apresentaram valores maiores de módulo.

Analisando individualmente os valores do módulo (E) das amostras obtidas por injeção, observou-se, com exceção das amostras H_BRmic(40%) com PP copo e H_NRmic(40%) com PP homo, um decréscimo deste parâmetro, ou seja, são mais flexíveis.

No caso das misturas com PP homopolímero a amostra H_NRmic(90%), obtida por injeção, apresentou a menor rigidez dentre as demais, as quais apresentaram valores de módulo semelhantes ao PP homopolímero puro.

Como complemento, mediu-se a dureza Shore A e resistência ao impacto das amostras injetadas cujos resultados são descritos na Figura 4.57 e os desvios padrões encontram-se na Tabela 4.18.

Analisando-se os dados da Figura 4.57 não se observa mudança significativa quanto à dureza dos materiais, porém variações quanto à resistência ao impacto são verificadas quando da inserção de microgéis à matriz de PP_{Copo} e de PP_{Homo}. A amostra H_BRmic(40%) inserida na matriz do PP copolímero apresenta uma resistência ao impacto cerca de 27% em relação ao PP copolímero puro. Sabe-se que através da hidrogenação da BRmic segmentos de etileno são formados. Considerando a presença destes segmentos em um copolímero heterofásico, como no caso do PP_{Copo} estudado, acredita-se que a melhoria verificada ocorre devido a uma boa interação do microgel hidrogenado com a matriz do PP copolímero. As demais amostras contendo microgéis inseridos na matriz do copolímero também apresentaram melhor resistência ao impacto em relação ao PP_{Copo}, embora inferiores ao H_BRmic(40%).

Considerando as amostras com PP_{Homo}, não observou-se uma mudança significativa da resistência ao impacto, provavelmente porque há uma fraca interação entre o PP_{homo} e os microgéis.

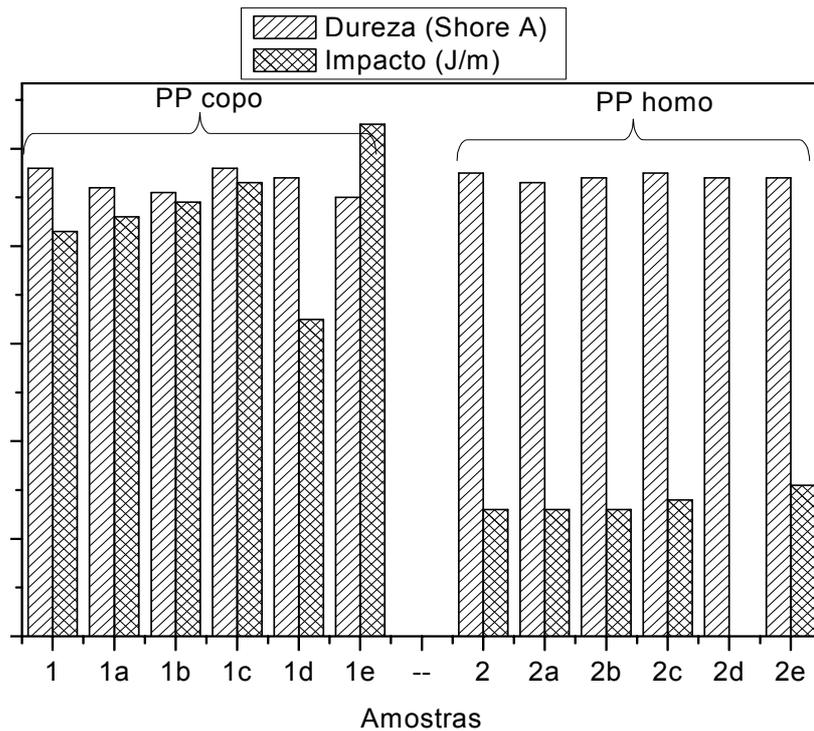


Fig. 4.57: Dureza Shore A e resistência ao Impacto (J/m) das amostras injetadas de NR microgel e BR microgel misturadas com PP_{Copo} e PP_{Homo}, cuja designação está descrita na Tabela 4.18.

Tabela 4.18. Valores de Impacto Izod a 23°C para as amostras 5/95 (% em massa) de NRmicrogel e BRmicrogel misturadas com PP_{Homo} ou PP_{Copo} e seus respectivos desvios padrões médios.

Designação	Amostras	Impacto Izod a 23°C
1	PP copo	83 ± 13
1a	NRmic/PP _{copo}	84 ± 6
1b	H_NRmic(40%)/PP _{copo}	92 ± 8
1c	H_NRmic(90%)/PP _{copo}	93 ± 8
1d	BRmic/PP _{copo}	65 ± 3
1e	H_BRmic(40%)/PP _{copo}	74 ± 3
2	PP homo	25 ± 3
2a	NRmic/PP _{homo}	26 ± 3
2b	H_NRmic(40%)/PP _{homo}	26 ± 3
2c	H_NRmic(90%)/PP _{homo}	26 ± 2
2d	BRmic/PP _{homo}	-
2e	H_BRmic(40%)/PP _{homo}	31 ± 9

Embora um percentual pequeno de microgel (5% em massa) em relação ao PP tenha sido usado, é possível observar uma melhoria na resistência ao impacto, podendo os mesmos atuar como modificadores de impacto em matrizes de PP_{Homo} e PP_{Copo}, melhorando sua resistência.

As observações aqui descritas são testes preliminares e iniciais. Um estudo mais detalhado tanto das condições de extrusão, injeção, testes mecânicos, entre outros, é necessários para uma correta avaliação das propriedades e aplicabilidade dos microgéis em matrizes de PP.

4.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos observamos que produtos hidrogenados apresentam melhor estabilidade térmica e oxidativa quando comparados ao polímero de partida, ampliando o potencial de aplicação destes em artefatos que exijam tais propriedades. Dependendo da estrutura polimérica do material matriz, materiais com propriedades similares a poliolefinas como polietileno, polipropileno e copolímero etileno-propileno foram obtidas, dando a possibilidade de aplicação dos mesmos como agentes compatibilizantes ou como componentes de formulações, agregando suas propriedades elastoméricas e plásticas a composições diferenciadas e não passíveis de obtenção a partir dos materiais disponíveis comercialmente.

Misturas englobando borrachas parcialmente hidrogenadas e polipropileno, quando vulcanizadas dinamicamente, e, em condições de processamento adequadas apresentam um comportamento característico de um elastômero termoplástico. No caso de ter-se apenas uma mistura física destes componentes, embora um comportamento ainda frágil frente à tensão-deformação tenha sido observado, as amostras apresentaram maior tenacidade se comparadas a respectiva poliolefina isolada, podendo-se usar estes materiais para melhorar esta propriedade no polipropileno.

Estudos preliminares envolvendo a incorporação de microgéis de NR e BR, hidrogenados e não-hidrogenados, como carga em matrizes de polipropileno aumentou a energia necessária para a quebra sob impacto, indicativo de que estes materiais tem potencial para serem aplicados como modificadores de impacto em composições termoplásticas.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e descritos anteriormente, pode-se estabelecer que:

1. É possível hidrogenar de maneira controlada, borrachas diênicas, BR, SBR e borracha natural, NR, bem como microgéis pelo método de formação da diimida “*in situ*” a partir do reagente TSH (p-toluenosulfonilhidrazida). As condições reacionais como: relação molar TSH/C=C; temperatura e tempo reacional determinam o grau de hidrogenação. Para o caso das borrachas butadiênicas, para uma determinada condição reacional, a velocidade da reação depende também, da microestrutura da cadeia polimérica, onde a velocidade de hidrogenação das unidades 1,2 é maior do que das unidades *cis-trans* - 1,4. A depender das condições reacionais e da microestrutura da borracha o subproduto advindo da decomposição do TSH, pode adicionar-se à ligação dupla da unidade vinílica, afetando a estabilidade do produto final. A presença do mesmo pode ser monitorada por análises de FTIR e RMN. A hidrogenação diminui a flexibilidade das cadeias refletindo em um aumento da temperatura de transição vítrea, sendo mais evidente na BR e na SBR e pequenos aumentos são observados para a NR. Na hidrogenação da BR com alto teor de *cis*, as unidades etilênicas formadas são capazes de cristalizar, observando-se o surgimento de uma T_m a partir de 30 % de hidrogenação. Para as amostras solúveis em clorofórmio deuterado, o grau de hidrogenação foi determinado tanto por RMN de ^1H quanto por titulação iodométrica obtendo-se boa concordância entre os valores. Na hidrogenação de NR evidenciou-se a ocorrência de isomerização *cis-trans*.

2. Borrachas hidrogenadas apresentaram melhora na estabilidade térmica, assim como à oxidação. Porém, observou-se, principalmente nas borrachas com alto teor de unidades 1,2, uma diminuição na estabilidade, provocada, provavelmente, pela adição do subproduto p-toluenosulfínico à cadeia polimérica.

3. Epoxidação de NR na forma látex a partir do ácido perfórmico pode ser obtida desde que fatores como conteúdo de borracha seca, surfactante, velocidade de agitação e adição dos reagentes sejam devidamente controlados. O grau de epoxidação pode ser determinado por RMN de ^1H ou por titulação direta com HBR e a presença de

subprodutos ou, ainda, a abertura do anel epóxido monitorados por FTIR. Evidenciou-se um aumento linear da temperatura de transição vítrea (T_g) com o aumento do grau de epoxidação.

4. Amostras de microgéis podem ser epoxidadas pelo sistema $H_2O_2/C=C/ HCOOH$, porém estudos preliminares demonstraram que o ácido meta-cloroperbenzóico, MCPBA, é mais eficiente e rápido.

5. Borrachas, parcialmente hidrogenadas, submetidas à epoxidação a partir do sistema $H_2O_2/C=C/ HCOOH$, a $50^\circ C$, sofreram abertura do anel epóxido, provavelmente pela presença do subproduto advindo da reação de hidrogenação, e subsequente reação de reticulação. Para pequenos tempos reacionais, um aumento na T_g das amostras hidrogenadas e epoxidadas pode ser observado, porém, com o avanço da reação, houve novamente um decréscimo da T_g , atribuindo-se este fenômeno às reações secundárias, como a abertura do anel epóxido. A estabilidade térmica aumentou para a H_{NR} e H_{NRmic} após a epoxidação.

6. Amostras com baixos graus de epoxidação, cerca de 8%, ao serem submetidas à hidrogenação pelo sistema TSH, apresentaram a abertura do anel epóxido, detectado por análises de RMN atribuindo-se o fenômeno à presença do subproduto da decomposição do TSH, o ácido p-toluenosulfínico. No caso da SBR 32% epoxidada pode-se, ao final da hidrogenação ainda detectar a presença de grupos epóxidos. Conclui-se que a abertura de anel é uma reação paralela à hidrogenação.

7. A mistura das borrachas parcialmente hidrogenadas com materiais termoplásticos e sua reticulação dinâmica pelo sistema BMI/DCP permite a formação de domínios de borracha na matriz plástica, no entanto suas propriedades finais são mais próximas a de um de plástico do que um elastômero.

8. A estrutura e natureza química da matriz plástica influenciam as propriedades finais das misturas e são fatores determinantes para o valor da tensão de ruptura e módulo de Young. Os valores para o PP copolímero são sempre menores do que para o PP homopolímero.

9. Misturas contendo SBR microgel e HDPE apresentaram um menor alongamento quando comparadas às misturas realizadas com a borracha análoga SBR. As características do HDPE predominaram sobre os valores de módulo de Young e tensão obtidos. Valores de dureza não foram alterados significativamente.

10. A estabilidade química, avaliada pelo inchamento em óleos e solventes apolares, indicam uma melhor resistência para as amostras hidrogenadas.

11. A inserção de microgéis de NR e BR, não hidrogenados e hidrogenados, em matrizes de PP_{Homo} e PP_{Copo} realizadas pelo processo de extrusão diminuiu a rigidez destes materiais demonstrado pelo decréscimo na resistência à tensão (LRT) e módulo de Young (E), refletindo-se, também, em uma maior resistência ao impacto. No entanto, corpos de prova obtidos por compressão apresentaram valores superiores tanto para o LRT, quanto para o módulo se comparados aos obtidos por injeção, mostrando que o método de obtenção dos corpos de prova para o ensaio mecânico influenciou os resultados obtidos.

6. TRABALHOS FUTUROS

Sugestões para trabalhos futuros:

1. Dar continuidade aos estudos da hidrogenação e epoxidação concomitante.
2. Complementar o estudo da estabilidade das borrachas hidrogenadas via Quimiluminescência.
3. Determinar o grau de hidrogenação de borrachas não solúveis em clorofórmio e microgéis por RMN no estado sólido.
4. Estudar o efeito dos microgéis não hidrogenados e hidrogenados como modificadores de impacto de materiais termoplásticos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Schuster , R. H., Angew. Makromol. Chemie **1992**, 202/203,159
2. Rigdahl, M.; Eisenbe, A. Polymer Preprints **1979**, 20(2), 169
3. Mokrini, A. ; Acosta, J.L. Polymer **2001**, 42, 9
4. Sheng, X.L.; Yao, K.D. J. Macrom. Sci. Chem **1990**, A27(2), 167
5. Mitov, Z.; Velichkova, R. Eur. Polym. J. **1993**, 29(4),567
6. Bischoff, A.; Klüppel, M.; Schuster, R.H. Polymer Bulletin **1998**, 40, 283
7. Zuchowska, D.; Polymer **1980**, 21,514
8. Santin, C.”Obtenção e Propriedades de Borrachas de Polibutadieno Epoxidado”. Dissertação de Mestrado, PPGQ, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001
9. Phinyocheep, P., Pasiri, S.; Tavichai, O.; J. Appl. Polym. Sci **2003**, 87, 76-82
10. Roy, S.; Bhattacharjee, S., Gupta, B. R., J. Appl. Polym. Sci **1993**, 49, 375-380
11. Zhou, S.; Bai, H.; Wang, J., J. Appl. Polym. Sci **2004**, 91, 2072-2078.
12. Mango, L. A.; Lenz , R.W. Die Makromolekulare Chemie **1973**; 163; 13-36.
13. Jacobi, M. M., Santin, C. K., Vigânico, E. M., Schuster, R. H. Kautschuk Gummi Kunststoffe. **2004**, 57, 1 - 8.
14. Rocha, T. L. A. C; Jacobi, M. M., Neto, C.P., Schneider, C.G.; Schuster, R. H. Kautschuk Gummi Kunststoffe. **2002** , 11, 590.
15. He, Y., Daniels, E.S.; Klein , A., El-Aasser , M. S.; J. Appl. Polym. Sci. **1997**, 64: 2047-2056
16. Volker, P.”Homogene und Heterogene Hydrierungen na Mikrogelen. Diplomarbeit Universität Hannover 2001.
17. Samran, J.; Phinyocheep, P., Daniel , P., Kittipoom , S.; J. Appl. Polym. Sci. **2005**, 95, 16-27
18. Canevarolo Jr., S.V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora Ltda 2002. 183p.
19. T. Fruh; „Der Einfluß von Funktionalisierten Poly(butadien)-Mikrogelpartikeln auf die Eigenschaften von Zweiphasigen Elastomervulkanisaten“, tese de doutorado Universität Hannover 1996
20. Mano, E.B. Introdução a Polímeros. São Paulo. Ed. Edgard Blücher Ltda.1985,111p.

21. Gherasim, Clara. Apresentado no DIK Seminar. Februar 2005, Hannover
22. Seymour/Carraher's. Polymer Chemistry: An Introduction. New York 4. 1996 Ed. 688p
23. Hofmann, W. Rubber Technology Handbook. Hanser: New York 1989, 611p.
24. Rubber Technology. Production of Rubber. Pag.194
25. K. F. Gazeley; A.D.T. Gorton and T.D. Pandle. Látex concentrates: properties and composition. In: Natural Rubber Science and Technology. A.D. Roberts. Oxford University Press. 1987,1078p.
26. Kawaguchi, H: Prog. Polym. Sci. 2000, 25, 1171-1210
27. Saatweber, D., Vogt-Birnbrich, B. Progress in Organic Coating **1996**, 28, 33-41
28. Graham, N. B., Mão, J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **1996**, 118, 221-220.
29. Routh, A. F., Zimmerman, W. B. Journal of Colloids and Interface Science **2003**, 261, 547-551.
30. A.Bischoff, "Struktur-Wirkungsmechanismen in elastomeren Mehrphasensystemen mit definiert Aufbau" tese de doutorado Universität Hannover 1992
31. Xie, H-Q, Li, X-D; Guo, J-S; J. Appl. Polym. Sci **2003**, 90, 1026-1031
32. Singha, N. K.; Bhattacharjee, S.; Sivaram, S.. Rubber Chem. Technol. **1997**, 70, 309.
33. Marshall, A. J.; Jobe, I.R.; Taylor, C. Rubber Chem. Technol. **1990**, 63, 244-255.
34. Wang, I.C.; Minton, R.J.; McGrath, J. E. Polym. Prep. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. **1983**, 24(2), 28
35. Mahittikul, A.; Prasassarakich, P.; Rempel, G. L.; J. Appl. Polym. Sci. **2007**, 103, 2885.
36. Xingwang Lin. Hydrogenation of Unsaturated Polymers in Latex Form. Dissertação de Doutorado. University of Waterloo, Canadá 2005.
37. Hahn, S., J. Appl. Polym. Sci: Polym. Chem. **1992**, 30, 397
38. Hashim, A.S.; Ong , S.K.; Jessy, R.S.; Natuurrubber **2002**, 28; 4th quarter; 3
39. Schultz, D. N.; Turner , S. R.; Rubber Chem. Technol. **1982**, 55, 809.
40. Luo , Y. J. Appl. Polym. Sci. **1995**; vol.56, 721-737
41. Chen , H.Y.. J. Polym. Sci. Polym. Lett. **1977**, 15, 271.

42. Podesva, J.; Spevacek, J.; Dybal, J. J. Appl. Polym. Sci. **1999**, 74, 3214
43. Parker, D. K.; Roberts, R. F. Rubber Chem. Technol. **1992**, 65, 245-258
44. Rachapudy, H., Smith, G. G., Raju, V. R., Graessley, W. W. J. Polym. Phys. Ed.1979, 17, 1211.
45. Solomons, T.W. G. Organic Chemistry. 1996 6 Ed., cap.4, Topico 4.15, p.165.
46. Pasto, D. J., Chipman, D. M. J.Am. Chem. Soc. **1979**, 101, n9, April 25, 2290.
47. Moller, M.; Cantow, H.J.. Makromolecules **1984**, 17,733
48. Garbish, Jr.; E. W., Schildcrout, S. M., Paterson, D. B.; Sprecher, C. M. J.Am. Chem. Soc. **1965**, 87, n13, 2932.
49. Tamelen, E. E. V., Dewey, R. S., Lease, M. F., Pirkle, W.H.. J.Am. Chem. Soc. **1961**, 83, sep16, 4302.
50. Ratnayake, W. M. N., Grossert, J.S., Ackman, R.G.. J.Am. Oil. Chem. Soc. **1990**, vol67, n12, 940.
51. Wang, I.C., Minton, R.J., McGrath, J.E.. Polym. Prep. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.**1983**, 24(2), 28.
52. Singha, K.; Sivaram, S.; Polymer Bulletin **1995**, 35, 121
53. Gregório, J. R.; Gerbase, A. E.; Martinelli, M.; Holleben, M.L.A, Jacobi, M.A.M.; Freitas, L. L.; Marcoco, P. D.; Macromol. Rapid Commun. **2000**, 21, 7, 401
54. Gan, L-H; NG, S- C; Eur. Polym. J. **1986**, 22, 7, 573
55. Gnecco, S.; Pooley , A.; Krause, M.; Polym. Bull. **1996**, 37, 609
56. Gelling, I.R.; British Patent 2123692 **1984**
57. Udipi, K.; J. Appl. Polym. Sci. **1979**, 23, 3301
58. Burfield, D. R.; Lim, K.-L.; Law, K.-S.; Ng, S.; Polymer **1984**, 125 , 995
59. Bac, N.V.; Terlemezian, L.; Mihailov, M.; J. Appl. Polym. Sci. **1993**, 50, 845
60. Bac, N. V.; Huu, C. C.; Pure Appl. Chem. **1996**, A33(12), 1949
61. Nguyen, V. B., Termelezian, L., Mihailov, M.; J. Appl. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1996**, 34, 1483
62. Gerbase, A. E.; Gregório, J. R.; Martinelli, M., Holleben, M.L.A, Jacobi, M.A.M.; Freitas, L. L.; Calcagno, C. I. W.; Mendes, A. N. F.; Pires, M. L.; Catal. Today **2000**, 57, 241

63. Roy, Sanjoy; Gupta, B. R. e De, S. K. In *Elastomer Technology Handbook*, ed. Nicholas P. Cheremisinoff **1993**, 17, 635
64. Bac, N. V.; Terlemezian, L.; Mihailov, M.; *Eur. Polym. J.* **1990**, 26, 10, 1055
65. Perera, M.C.S.; Elix, J.A.; Bradbury, J.H.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1988**, 26, 637
66. Wang, S.M.; Tsiang, R. C.-C.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1996**, 34, 1483
67. Aguiar, M.; Cabral, S.; Akcelrud, L., *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 3397
68. Hsiue, G. H.; Yang, J. M.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, 29, 1189.
69. Dryuk, V.G.; *Tetrahedron* **1976**, 32, 2855
70. Bach, R. D; Canepa, C.; Winter, E., Blanchette, J.; Blanchette, E.; *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5191
71. Al-Ajlouni, A. M.; Espenson, J. H.; *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3969
72. Koerner, T.; Slebocka-Tilk, H.; Brown, R.S.; *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 196
73. Bartlett, P. D; *Rec. Chem. Progr.* **1950**, 11, 47
74. Bartlett, P. D; *Rec. Chem. Progr.* **1957**, 18, 111
75. Gelling, I. R.; Morrison, N. J.; *Rubber Chem. Technol.* **1985**, 58, 243
76. Schwartz, N. N. ; Blumbergs, J. H.; *J. Org. Chem.* **1976**, 29; 1976
77. Rahman, H. A.; Gelling, I.R.; Freakley, P. K.; *J. Nat. Rubb. Res.*; **1994**, vol.9, 4, 213
78. Lynch, B. M.; Pausacker, K. H.; *J. Chem. Soc.* **1955** , 1525
79. Gemmer, R. V.; Golub, M. A.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1978**; 16, 2985
80. Kwart, H.; Hoffman, D. M.; *J. Org. Chem* **1966** , 31 ,419
81. Ng, S.C.; Gan, L.H; *Eur. Polym. J.* **1986**, 07, 573
- 82 Thomas, G.V.; Nair, M.R.G.; *KGK 50 Jahrgang* **1997**, 5, 398
83. Ranjit, M.; Crivello, J.; *Pure Appl. Chem.* **1997**, A34 (2), 247
84. Sarkar, M. D.; Prajna, P. D.; Bhowmick A. K.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 115.
85. Parker, D. K.; Roberts, R. F.; Schiessl, H. W. *Rubber Chem. Technol* **1994**; 67(2), 288
86. Souza, S. E.; Kee, A.; O'Brien, P.; Watson, S. T.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 387

87. Udipi, K.; J. Appl. Polym. Sci. **1979**, 23, 3311
88. Badran, B.M.; El-Souckary, M.A.; Aggour, SH. Elastomerics **1980**, April, 40.
89. Swern, D. An Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 6, Mark, H. F.; Gaylord, N. G., Eds, Interscience, New York 1967, p85
90. Swern, D.; Chem. Review **1949**, 45, 1
91. Gipstein, E.; Nichik, F.; Offenbach, J. A.; Anal. Chim. Acta **1968**, 43, 129
92. Burfield, D. R.; J. Appl. Polym. Sci, **1984**, vol. 29, 1661
93. Crivello, J. V.; Yang, B.; Pure Appl. Chem. **1994**, A31, 517
94. Heping, Y.; Sidong, L.; Zheng, P.; J. Thermal Analysis and Calorimetry **1999**, vol. 58, 2930
95. Bac, N.V.; Terlemezian, L.; Mihailov, M.; J. Appl. Polym. Sci. **1991**, 42, 2965
96. Phinyocheep, P.; Samran, J.; Danil, P; Derouet, D. 10^o International Seminar on Elastomers 2005
97. Harwood, H. J.; Russel, D,B.; Verthe, J. J. A.; Zymonas, J. Die Makromolekulare Chemie **1973**, 163, 1-12.
98. Bodor, G.; Structural Investigation of Polymer, Ellis Horwood 1991
99. Haines, P. J. Thermal Methods of Analysis. Principles , Applications and Problems. New York: Chapman & Hall 1995.286p
100. Stevens, M. P.; Polymer Chemistry; An Introduction Oxford University Press 1990
101. <http://ps/c.ws/macrog/dsc.htm>. Consulta pela internet em 03.04.08 as 9:10h
102. Gowariker, V.R.; Viswanathan, N.V.; Jayadev, S.; Polymer Science; John Wiley & Sons 1986
103. Mark, J.; Eisenberg, A.; Graessley, W.W.; Mandelkern, L.; Samulski, E. T; Koenig, J.L; Wignall, G.D; Physical Properties of Polymer, ACS Professional Reference Book, American Chemistry Society 1993
104. Hiemenz, P.C. Polymer Chemistry: The Basic Concepts; Marcel Dekker: New York, 1984
105. Lucas, F. E.; Soares, B. G.; Monteiro, E.E.C. Caracterização de Polímeros: determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais Ltda, 2001.366p.

106. Garcíá-Campana, A. M.; Baeyens, W. R. G.; Cuadros-Rodrigués, L.; Alés Barrero, F.; J. M., Bosque-Sendra; Gámiz-Gracia, L. *Current Organic Chemistry* **2001**, 6, 1-20.
107. Forsström, D.; Kron, A.; Mattson, B.; Reitberger, T.; B., Stenberg; Terselius, B. *Rubber Chemistry and Technology* **1992**, 65, 736
108. Zlatkevich, L., Burlett, D. J. *Polymer Degradation and Stability* **1999**, 65, 53-58
109. Mendenhall, G. D. *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 225-232
110. Santoso, M.; Giese, U.; Schuster, R.H. *Rubber Chem. Technol.* **2007**, 80, 1.
111. Sawier, L.C.; Grubb, D.T. *Polymer Microscopy*. New York: Chapman and Hall Ltda. 1987.303p.
112. Coran, A.Y. *Science and Technology of Rubber: Thermoplastic Elastomers: Science, History and Achievements*. University of Akron, USA.
113. Abraham, T.; McMahan, C. *Thermoplastic Elastomers: Fundamentals and Application*. In: *Rubber Compounding: Chemistry and Application*. Taylor & Francis, 2004.
114. ASTM D 1566
115. Coran; AY. *Rubber Chemistry Technology* **1995**; 68, 351
116. Coran AY, Patel RP. *Thermoplastic Elastomers based on dynamically vulcanized elastomer-thermoplastic blends*. In: Holden G; Legge NR; Quirk R; Schroeder HE, editors. *Thermoplastic Elastomers*, 2nd^{Ed}. New York: Hanser; Chapter 7, 1996.p153.
117. Sengupta, P. ; Noordermeer, J. W. M.; *J. Elastomers Plast.* **2004**, 36, 307.
118. Kutz, M. *Handbook of Materials Selection*. New York : John Wiley & Sons, 2002.1437p.
119. Abdou-Sabet , S.; Puydak, R. C.; Rader , C.P.. *Rubber Chem. Technol.* **1996**; 69; 476
120. Rocha, E. C.; Lovison, V.M. H.; Pierozan, N.J. *Tecnologia de Transformação de Elastômeros.2.*^{Ed}. Centro tecnológico de Polímeros SENAI: São Leopoldo, 2003.348p.
121. Machado, A. V.; van Duin; M. *Polymer* **2005**,46,6575
122. Holden; G.; Kricheldorf, H.R.; Quirk, R. P. *Thermoplastic Elastomers*. Hanser Publisher.3^{Ed}. Munich 2004, vol7, 178.
123. Radusch, H. J. In *Micro-and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems*; Harrats, C. Thomas, S. Groeninckx, G.(Edt); Taylor and Francis: Boca Raton, 2005,p 295.

124. Coran, A.Y.. Vulcanization. In: Science and Technology of Rubber. Mark, J.; Erman, B.; Eirich, F.R. New York: Hanser; 2^{Ed}. Chapter 7, 1978. 339-385p
125. Mark, J. E.; Eirich, F., Science and Technology of Rubber 1978, 2^a ed., p339 e 211
126. Saglam, E. S.; Kainak, C; Akovali,G.; Yetmez, M; Akkas, N. Polym. Eng. Sci.**2001**, 41, n3,514.
127. Sperling, L.H. Introduction to Physical Polymer Science.4.Th. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 866p.
128. Sun, S. F. Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues.2Th. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. 534p.
129. Norma ASTM D471-97
130. Norma ASTM D2240
131. Norma ASTM D256-06
- 132, Norma ASTM D412-98a
133. H. Scholz, P. Pötschke, Dresden and H. Michael, G. Mennig. **2002**, KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 55.Jahrgang, Nr. 11, 584-589.
134. Bittencourt, A.M.B.; Lachter, E.R.; Tabak,D.;Costa,V.G. Polymer Bulletin **1998**,40,111-116
135. Thames, S. F.; Poole, P. W.; J. Appl. Polym. Sci. **1993**, 47, 1255
136. Swern , D., Findley, T. W., Billen , G. N.; Scanlan, J. T.; Analyt. Chem. **1947**, 19, 414
137. Jay , R.R.; Analyt. Chem. **1964**, 36, 667
138. Phinyocheep, P.; Boonjairak, K. Apresentado no International Rubber Conference IRC2006, Lion-France, May 16-18
139. Cepeda-Jiménez, C. M., Mercedes, Pastor-Blas, Ferrándiz- Gómez, T.P.; Martín-Martínez, J.M. International Journal of Adhesion & Adhesives. **2001**, 21, 161-172