



IX International Macromolecular  
Colloquium

306628



# 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

## IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001  
Centro de Convenções do Hotel Serrano  
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)

# INFLUÊNCIA DO GRAU DE EPOXIDAÇÃO DA BORRACHA SBR SOBRE AS PROPRIEDADES DOS HÍBRIDOS SBR/TEOS



Maria A. de Luca\*, Marly M. Jacobi, Renan B. Notti, Taís E. Machado

Instituto de Química da UFRGS- [augusta@vortex.ufrgs.br](mailto:augusta@vortex.ufrgs.br)

## *Influence of the SBR epoxidation grade on the hybrid SBR/TEOS properties*

Organic/inorganic hybrid compounds were obtained from silica and epoxidized SBR rubbers of two different grades of epoxidation (68% and 14%). The solutions of SBR rubbers in THF were made to react with TEOS and water and the hydrolysis was carried out under ultrasound. The films obtained were characterized by Scanning Electron Microscopy, Thermal Analysis (TGA and DSC), mechanical analysis and by swelling measurements.

### Introdução

Materiais híbridos produzidos a partir de vidro e polímeros não costumavam ser preparados, por suas grandes diferenças em propriedades e, principalmente, devido às altas temperaturas necessárias para a obtenção de vidros, incompatíveis com a coexistência dos polímeros. Recentemente o surgimento de processos sol-gel alterou radicalmente a tecnologia de obtenção de vidros, especialmente pela capacidade de produção de cerâmicas a frio, através de reações de hidrólise e policondensação de alcóxidos, seguidas das etapas de envelhecimento, gelificação e secagem. Como decorrência, materiais híbridos entre estes vidros e polímeros orgânicos agora podem ser preparados.

O processo sol-gel é conhecido pelos químicos desde o século passado, no entanto foi apenas a partir de 1950 que foi identificado seu potencial para preparar géis inorgânicos altamente homogêneos<sup>1</sup>. Ao mesmo tempo, Iler<sup>2</sup> estudou a química da preparação da sílica pelo processo sol-gel, o que levou ao desenvolvimento de novos materiais cerâmicos, com grandes aplicações em ótica e eletrônica<sup>3</sup>. O processo sol-gel apresenta vantagens sobre as técnicas tradicionais de fusão porque é uma técnica limpa e não necessita de altas temperaturas.

Em trabalhos recentes<sup>4</sup> descreve-se a síntese de materiais híbridos a partir de poliestireno/sílica gel, resultando em um material transparente onde as ligações siloxano tem servido para promover o entrelaçamento das redes, com o produto final disperso, em escala nanométrica. Trabalhos com o objetivo de produzir recobrimentos em materiais tem mostrado o desenvolvimento de híbridos

orgânico/inorgânico a partir de óleo de girassol, semente de linho e silicato de etila<sup>5</sup>; neste caso os dados sugerem que o catalisador ácido promove a dispersão da fase orgânica dentro do sistema inorgânico rígido. Mais recentemente<sup>6</sup>, divulgou-se a obtenção de uma nova classe de compósitos, obtidos a partir da reação que ocorre entre poliimidas e a rede de sílica, com os componentes ligados quimicamente. Esta ligação tem grande efeito sobre as propriedades dos filmes formados, especialmente sobre as propriedades mecânicas. Além dos já acima citados, muitos outros trabalhos envolvem síntese e/ou caracterização de materiais híbridos com sistemas de sílica<sup>7-10</sup>, criando desta forma classes novas de materiais, com propriedades ímpares.

O objetivo deste trabalho foi a obtenção e caracterização de materiais híbridos formados a partir de sílica e borrachas SBR com diferentes graus de epoxidação e TEOS, nas proporções SBR/TEOS de 75/25.

### Experimental

#### *Preparação dos filmes híbridos*

Os filmes híbridos foram preparados utilizando-se proporções de 75% de borracha SBR epoxidada e 25% de TEOS, com borrachas SBR de graus de epoxidação 68% e 14%. Para isso foram preparadas soluções a 10% das borracha SBR epoxidadas; o silicato de etila (TEOS) foi utilizado como precursor sol-gel de sílica. Inicialmente o pH da solução de borracha SBR foi ajustado ao valor 1 pela adição de ácido fórmico. Em seguida foi feita a mistura dos componentes e a reação de hidrólise foi realizada sob ultra-som, em um banho

de ultra-som marca Thornton, modelo T7. As proporções molares de Água/TEOS foram de 2:1, e alguns filmes também foram preparados na proporção de 4:1, (para testes de grau de inchamento). Após as hidrólises os sois formados foram vertidos sobre placas de Petri e os novos materiais assim produzidos foram deixados em repouso para gelificarem e secarem. A secagem foi completada em estufa a vácuo, a 40°C, até peso constante. Os filmes resultantes foram devidamente caracterizados.

#### Análises Termogravimétricas

As análises de TGA foram realizadas num equipamento Universal V2.6D TA Instruments no intervalo de temperatura de 0°C a 800°C, com velocidade de aquecimento de 20°C/minuto em atmosfera de nitrogênio. As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizados em equipamento Polymer Laboratory Thermal em um intervalo de -50 a 220°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C.

#### Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

Os filmes foram fraturados sob nitrogênio líquido, a fratura recoberta com ouro e submetidos à observação no microscópio eletrônico de varredura. As análises foram realizados no Centro de Microscopia da UFRGS.

#### Ensaio Mecânicos

Amostras com dimensões de aproximadamente 30mmx10mmx0,4mm foram submetidas a ensaios de tensão-deformação em uma máquina universal de ensaios WOLPERT TZZ 0,5, a uma velocidade de 10 mm/min, e utilizando-se uma célula de carga de 500N.

#### Índice de Inchamento

O grau de inchamento foi determinado submetendo-se amostras dos filmes aos solventes THF e água em banho termostatizado, a temperatura de 30°C, por pelo menos 48 horas. As massas antes ( $m_0$ ) e após o teste ( $m$ ) foram determinadas e o grau de inchamento calculado de acordo com a seguinte equação<sup>11</sup>

$$Q = (m - m_0) / (m_0 \cdot \rho)$$

Onde:  $\rho$  = densidade do solvente

#### Resultados e Discussão

A observação macroscópica dos filmes mostrou que tanto os filmes obtidos com a borracha SBR com grau de epoxidação de 68% quanto o de 14% são transparentes. O filme híbrido formado com 75% SBR (de grau de epoxidação de 68%) e 25% de TEOS é igualmente transparente, enquanto que o material idêntico produzido com a borracha SBR de grau de epoxidação de 14% apresenta-se leitoso.

A análise térmica por TGA foi realizada para avaliar a estabilidade térmica dos filmes formados e também a proporção de silicato incorporada nos sistemas. A figura 1 apresenta as curvas de TGA obtidas.

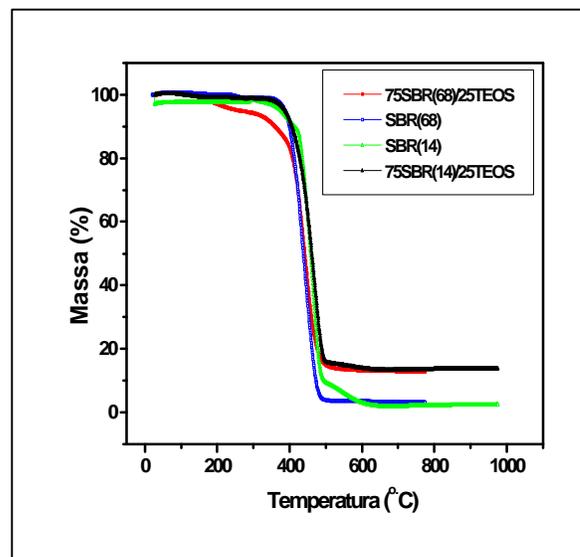


Figura 1. Curva de TGA para as borrachas SBR epoxidadas e para os respectivos híbridos SBR/TEOS.

A borracha epoxidada em 68% apresenta uma pequena perda de massa (~1%) em 219°C e sua grande perda de massa (ca. 95%) começa em 365°C. Observa-se, igualmente um pequeno resíduo de 3,13% para a 68% e 2,3% para a 14% epoxidada. Estes resíduos devem ser oriundos da própria epoxidação. Os filmes, as borrachas puras e os híbridos apresentam a mesma estabilidade térmica. Os filmes híbridos apresentam um resíduo da ordem de 13%, mais precisamente de 13,79% para SBR(14) e de 12,72 para o SBR(68), valor, praticamente, em dobro, do que seria o teórico, admitindo-se que todo o silício, se transformaria em SiO<sub>2</sub>. Resultados semelhantes foram encontrados por Yano et al<sup>12</sup> na análise de filmes híbridos de polivinilacetato (PVAc) e TEOS. Estes autores atribuem o fato a uma incompleta policondensação do TEOS e portanto à presença ainda de grupos silanóis na rede.

As análises por Calorimetria Diferencial de Varredura mostraram, apenas no primeiro aquecimento, a presença de um pico largo, ao redor de aproximadamente 130°C. Este pico pode ser atribuído à saída de água e etanol que, apesar da secagem dos filmes, ainda estavam retidos no material<sup>13</sup>. A figura 2 apresenta uma curva típica obtida para o filme híbrido preparado com a borracha de 14% de epoxidação, e TEOS, nas proporções percentuais de 75/25.

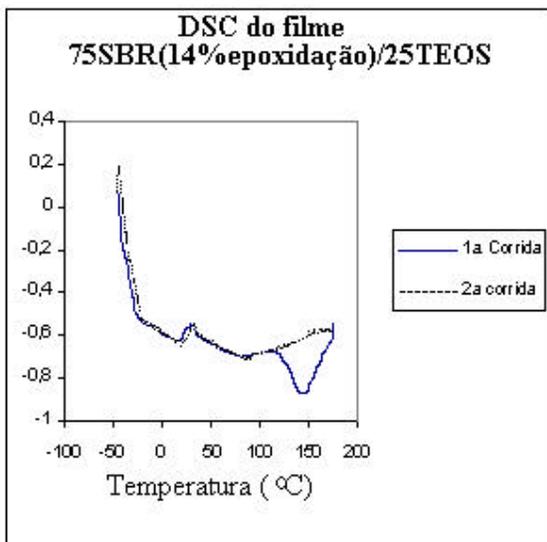


Figura 2. primeira e segunda corrida de DSC para o material filme híbrido SBR75/TEOS 25, preparado com SBR de 14% de grau de epoxidação.

As imagens de MEV obtidas para os sistemas híbridos estão apresentadas nas figuras 3 e 4.

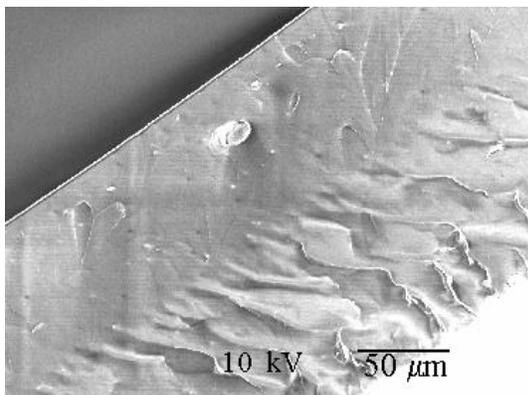


Figura 3. Imagem de MEV do filme formado por 75% SBR (com 68% epoxidação)/25% TEOS.

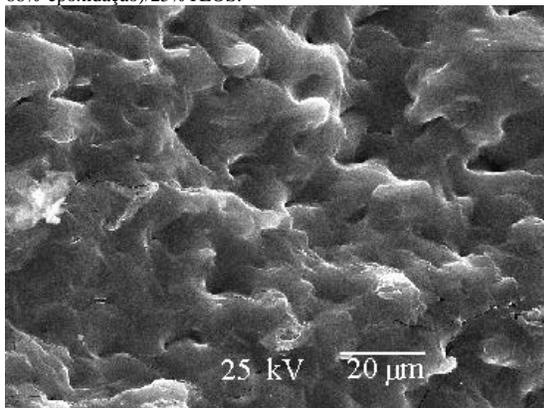


Figura 4. Imagem de MEV do filme formado por 75% SBR (com 14% epoxidação)/25% TEOS.

Observa-se que, para o híbrido formado a partir da borracha com menor grau de epoxidação já se nota

uma pequena separação de fase de sistema, nos aumentos utilizados.

O inchamento, propriedade capaz de avaliar a densidade de reticulação, ou o tamanho da malha interpenetrante que se formou, mostra que o mesmo varia com o grau de epoxidação da borracha. Os valores encontram-se na tabela I. No caso da borracha com grau de epoxidação de 14%, tem-se menos sítios reativos e é de esperar que um menor número de interligações sejam formados, consequentemente, a malha interpenetrante deve ser maior, e o grau de inchamento maior. Estas suposições se confirmam pelos resultados da tabela. Os filmes obtidos com a borracha 14% epoxidada apresentam um grau de inchamento maior do que o dobro do apresentado para os filmes obtidos com borracha 68% epoxidada. Pequena a nenhuma influência teve o relação água/TEOS.

Tabela I. grau de inchamento para materiais obtidos pela reação de SBR epoxidada (em dois diferentes graus de epoxidação) e sílica (com hidrólise do TEOS em duas diferentes razões molares)

Razão H <sub>2</sub> O/TEOS	Grau de epoxidação	
	68%	14%
2:1	2,2	4,9
4:1	1,9	4,9

Os filmes híbridos foram caracterizados quanto às suas propriedades mecânicas. O resultado da deformação uniaxial está na figura 5. Observa-se uma grande diferença no comportamento destes híbridos. Enquanto o filme híbrido obtido a partir da ESBR(68) tem um comportamento de plástico, alta tensão de ruptura e baixa deformação de ruptura, o híbrido obtido a partir da ESBR(14) apresenta comportamento de borracha, baixas tensões de ruptura e altas deformações de ruptura. Apresenta deformação da ordem de 300%, valor muito típico de elastômero.

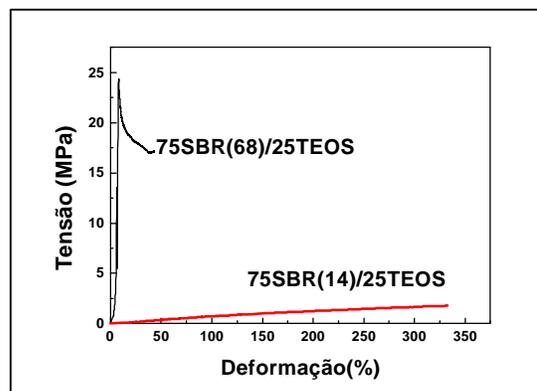


Figura 5. Curvas de tensão-deformação para os híbridos SBR75/TEOS 25 com 68%epoxidação e 14% epoxidação.

## Conclusões

É possível obter filmes híbridos a partir da policondensação do TEOS na presença da borracha SBR epoxidada. As propriedades dos filmes híbridos (inchamento) nos permite concluir que gera-se uma rede interpenetrante, cuja densidade de reticulação depende do grau de epoxidação, mantida a mesma proporção de borracha e TEOS. Os filmes híbridos apresentam estabilidade térmica similar à das borrachas puras. A resistência mecânica aumenta consideravelmente pela incorporação da sílica e é tanto maior quanto maior o grau de epoxidação. Medidas de MEV indicam uma separação de fase para os híbridos formados com a ESBR(14), enquanto o filme com 68%, não se observa essa separação.

## Agradecimentos

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.  
Ao CNPq-PIBIC/UFRGS

## Referências Bibliográficas

1. Roy, R. *J. Am. Ceram. Soc.* 1956, 52, 344.
2. Iler, R. K. *The Chemistry of Sílica*. New York: Wiley, 1979. p. 172-177,312,323-325, 364-372, 415-427.
3. Brinker, C. J. And Scherer, G., W., *Sol-Gel Science*. Academic Press, 1990.
4. Tamaki, R., Chujo, Y., *Chem. Mater.*, 1999, v.11, p. 1719-1726.
5. Ballard, R. L., Tuman, S. J., Fouquette, D. J., Stegmiller, W., Soucek, M. D. *Chem. Mater.*, 1999, v.11, p. 726-735.
6. Chen, Y., Irih, J. *Chem. Mater.*, 1999, v.11, p. 1218-1222.
7. Loy, D. A., Shea, K. J. *Chem. Rev.*, 1995, 95, 1431-42.
8. Smaih, H. A.; Jermoumi, T.; Marignan, J. *Chem. Mater.*, 1995, v.7, No. 12, 2293-9.
9. Ketelson, H. A.; Brook, M. A.; Pelton, R. H. *Chem. Mater.* 1995, v.7, 1376-1383.
10. Deng, Q.; Moore, R. B.; Mauritz, K. A. *Chem. Mater.*, 1995, v.7, No. 12, 2259-2268.
11. Pereira, A. P. V., Vasconcelos, W. L., Oréfice, R. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1999, Out/Dez, 104-109.
12. Yano, S., Nakamura, K., Kodomari, M., Yamauchi, N. *J. Poly. Sci.*, 54, p.163-176, 1994.
13. Zoppi, R. A., Soares, C. G. A., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol X, n.2, p. 70-81.