



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

**Síntese, caracterização e avaliação reológica dos
copolímeros de butadieno e estireno da série 1000**

Manoel Remígio dos Santos

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências (M. Sc.), realizada sob a orientação da Professora Cristina Russi Guimarães Furtado (DPQ/IQ/UERJ)

Rio de Janeiro

Novembro de 2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado: “Síntese, caracterização e avaliação reológica dos copolímeros de butadieno e estireno da série 1000”

Autor: Manoel Remígio dos Santos

Orientadora: Professora Cristina Russi Guimarães Furtado

Data da Apresentação: 28 de novembro de 2005

Aprovado por:

Professora Cristina Russi Guimarães Furtado

IQ/UERJ

Professora Fernanda M. B. Coutinho

IQ/UERJ

Professora Regina Célia Reis Nunes

IMA/UFRJ

RIO DE JANEIRO

2005

S237	<p>Santos, Manoel Remígio Síntese, caracterização e avaliação reológica dos copolímeros de butadieno e estireno da série 1000 / Manoel Remígio dos Santos. – 2005. xiii, 94f.</p> <p>Orientadora: Cristina Russi Guimarães Furtado Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.</p> <p>1. Copolímeros – Teses. 2. Síntese de SBR – Teses. 3. SBRs comerciais – Teses. 4. Propriedades reológicas – Teses. I. Furtado, Cristina Russi Guimarães. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU 541.6</p>
------	--

Agradecimentos

- À minha orientadora Professora Cristina Russi Guimarães Furtado pela paciência na orientação, competência e amizade.
- À Petroflex Ind. e Com. S.A. pelo incentivo e apoio para a realização desta Dissertação de Mestrado.
- A todos os meus familiares, especialmente à minha esposa Rosarejane e aos meus filhos Albert e Rejane, pelo amor e incentivo.
- A todos os meus colegas da Petroflex pela ajuda na realização da síntese e caracterização dos copolímeros.
- A todos os meus colegas do Curso de Mestrado pela amizade e convivência.
- À UERJ e a todos os professores do curso de mestrado pelo apoio e amizade.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciência (M. Sc.).

Síntese, caracterização e avaliação reológica dos copolímeros de butadieno e estireno da série 1000

Manoel Remígio dos Santos

Novembro 2005

Orientadora: Prof^a Cristina Russi Guimarães Furtado

Neste estudo foram sintetizados copolímeros de butadieno e estireno (SBR) através do processo de polimerização em emulsão a quente. Foi avaliada a influência das condições reacionais sobre as principais propriedades dos copolímeros, como grau de encolhimento no moinho, massas molares numérica média (M_n) e ponderal média (M_w), distribuição de massa molar (M_w/M_n) e propriedades reológicas das diferentes SBRs. Os copolímeros obtidos foram avaliados quanto aos módulos elástico (G') e viscoso (G'') e tangente delta pelo equipamento Analisador de Processamento de Borracha (RPA) e pelo viscosímetro Mooney MV 2000. Foi verificado no copolímero obtido a influência da adição do agente de reticulação, em que pequena variação da quantidade adicionada do mesmo ao sistema de polimerização, proporcionou grande alteração nas propriedades do copolímero. Os copolímeros obtidos a diferentes conversões da reação de polimerização apresentaram aumento da viscosidade Mooney e massas molares numérica e ponderal médias com o aumento da conversão. A avaliação reológica pelo equipamento RPA de copolímeros comerciais confirmou os resultados obtidos pelo viscosímetro Mooney MV 2000 no teste de relaxação de tensão.

Abstract of Dissertation presented to the Programa de Pós-graduação em Química of Instituto de Química at Universidade do Estado do Rio de Janeiro, as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.).

Synthesis, characterization and rheological evaluation of the butadiene and styrene copolymers from 1000 series

Manoel Remígio dos Santos

November 2005

Dissertation Supervisor: Prof. Cristina Russi Guimarães Furtado

In this study copolymers of butadiene and styrene were synthesized by a hot emulsion polymerization process. The influence of the reaction conditions was evaluated on the main properties of the copolymers, as degree of shrinkage in the mill, number (M_n) and weight-average (M_w) molecular weight, molecular weight distribution (M_w/M_n) and the rheological properties of the copolymers. The copolymers were evaluated by the elastic (G') and viscous (G'') modulus and tan delta by the Rubber Process Analyser (RPA) and Mooney viscosimeter MV 2000. It was verified that the addition of small quantities of crosslinking agent in the copolymer has a higher influence on its properties. The Mooney viscosity and the number and weight-average molecular weight increased as polymerization conversion increased. The rheological evaluation by the RPA of several commercial copolymers has confirmed the results obtained by the Mooney viscosimeter MV 2000 during the stress relaxation test.

Índice

1. Introdução.....	14
2. Revisão bibliográfica.....	16
2.1. Copolímero de butadieno e estireno (SBR).....	16
2.2. Aspectos da polimerização em emulsão de butadieno e estireno.....	17
2.3. Aspectos da polimerização em solução de SBR.....	18
2.4. SBR obtida por polimerização em emulsão a quente.....	21
2.4.1. SBR 1006.....	28
2.4.2. SBR 1009.....	29
2.4.3. SBR 1011.....	29
2.4.4. SBRs 1027 e 1028 (<i>hot</i> -SBR's grau alimentício).....	29
2.4.5. Comparação entre <i>hot</i> -ESBR e <i>cold</i> -ESBR.....	29
2.5. Reologia e viscoelasticidade	33
2.5.1. Sólido elástico ideal.....	34
2.5.2. Fluido viscoso ideal	35
2.5.3. Fluido viscoelástico.....	36
2.5.4. Descrição do RPA 2000 (Rubber Process Analyzer).....	40
2.5.4.1. Possibilidades de testes no RPA.....	42
3 – Objetivos.....	44
4. Materiais e Métodos.....	45
4.1. Produtos químicos.....	45
4.2. Equipamentos.....	47
4.3. Procedimentos.....	48

4.3.1. Preparo da batelada de emulsificante.....	48
4.3.2. Preparo da batelada do agente de transferência de cadeia.....	48
4.3.3. Preparo da batelada de iniciador.....	48
4.3.4. Preparo da batelada de agente terminador.....	49
4.3.5. Síntese dos copolímeros.....	49
4.3.6. Coagulação e secagem dos copolímeros.....	50
4.3.7. Determinação do teor de sólidos totais do látex.....	51
4.3.8. Determinação do teor de ácido orgânico do copolímero de ESBR.....	51
4.3.9. Determinação do teor de sabão do copolímero de ESBR.....	52
4.3.10. Determinação do teor de matéria volátil do copolímero de ESBR.....	53
4.3.11. Determinação do teor de cinzas do copolímero de ESBR.....	54
4.3.12. Determinação do teor de estireno incorporado no copolímero de ESBR.....	54
4.3.13. Determinação do grau de encolhimento no moinho do copolímero de ESBR.....	55
4.3.14. Determinação da massa molar e da distribuição da massa molar do copolímero ESBR.....	56
4.3.15. Determinação da viscosidade Mooney do copolímero de ESBR.....	56
4.3.16. Determinação da viscosidade Brookfield em solução do copolímero de ESBR.....	57
4.3.17. Determinação dos módulos elástico e viscoso e da tan delta dos copolímeros.....	57
4.3.17.1. Teste de varredura de frequência, com temperatura e ângulo de deformação constantes.....	58

4.3.17.2. Teste de varredura sob altas deformações, com temperatura e frequência constantes.....	58
4.3.17.3. Teste de varredura de deformação, com temperatura e frequência constantes.....	59
4.3.18. Teste de relaxação de tensão.....	59
5. Resultados e discussão	61
5.1. Avaliação da influência das condições reacionais sobre as propriedades dos copolímeros de SBR obtidos através de polimerização em emulsão a quente.....	61
5.1.1. Influência do teor do agente de reticulação sobre as propriedades do copolímero de SBR obtido por polimerização em emulsão a quente.....	61
5.1.2. Influência da conversão da reação de polimerização sobre as propriedades do copolímero de SBR obtido por polimerização em emulsão a quente.....	66
5.1.3. Influência dos teores dos agentes terminador e modificador sobre as propriedades do copolímero de SBR obtido por polimerização em emulsão a quente.....	70
5.2. Avaliação reológica das SBRs comerciais 1006, 1009, 1011 e 1502.....	74
5.2.1. Avaliação reológica das SBRs 1006 e 1009 em varredura de deformação.....	75
5.2.2. Avaliação reológica das SBRs comerciais 1006, 1009 e 1502...78	
5.2.3. Avaliação reológica das SBRs comerciais 1006, 1011 e 1502...83	
6 . Conclusões.....	86
7. Sugestões.....	88
8. Referências bibliográficas.....	89

Índice de figuras

Figura 1 – Representação do copolímero de butadieno e estireno (SBR).....	16
Figura 2 – Representação esquemática do processo de produção do látex de SBR via polimerização em emulsão em processo contínuo.....	22
Figura 3 – Representação esquemática do processo contínuo de coagulação da SBR usando o sistema salmoura e ácido sulfúrico.....	23
Figura 4 – Representação esquemática do processo de secagem e empacotamento dos fardos de SBR.....	24
Figura 5 – Efeito do teor de mercaptan no processo de polimerização sobre a viscosidade Mooney do polímero de SBR obtido via polimerização em emulsão por 12 horas a 50°C.....	26
Figura 6 – Efeito da temperatura de polimerização sobre a resistência à tração do composto vulcanizado de SBR (série 1000) com 50 partes de negro de fumo por 100 partes de borracha.....	31
Figura 7 – Efeito da temperatura de polimerização na microestrutura do polibutadieno obtido via polimerização em emulsão.....	32
Figura 8 – Variação da temperatura de transição vítrea de copolímeros de SBR (série 1000) (obtidos via polimerização em emulsão) com o teor de estireno presente no copolímero.....	33
Figura 9 - Representação da deformação de um sólido elástico ideal em função do tempo.....	34
Figura 10 – Representação da deformação de um fluido viscoso ideal em função do tempo.....	35
Figura 11 – Representação da deformação de um fluido viscoelástico em função do tempo.....	36
Figura 12 – Vista do equipamento RPA 2000 acoplado ao computador.....	40
Figura 13 – Cavidade selada do RPA.....	41
Figura 14 – Cavidade do RPA mostrando as ranhuras.....	42
Figura 15 – Influência do teor de DVB sobre o grau de encolhimento no moinho em uma série de SBRs.....	62

Figura 16 – Influência do teor de DVB adicionado ao sistema de polimerização sobre o <i>slope</i> em uma série de SBRs.....	63
Figura 17 – Influência do teor de DVB sobre a viscosidade da solução em uma série de SBRs.....	63
Figura 18 - Relação entre a quantidade de DVB adicionada ao sistema de polimerização e a viscosidade Mooney em uma série de SBRs.....	64
Figura 19 – Influência do teor de DVB na tan delta de uma série de SBRs submetidas ao ensaio do RPA em varredura de frequência.....	65
Figura 20 - Curvas de distribuição de massa molar dos copolímeros de SBR obtidos em diferentes conversões da reação de polimerização.....	67
Figura 21 – Influência da conversão da polimerização sobre a massa molar numérica média de uma série de SBRs.....	68
Figura 22 – Influência da conversão da polimerização sobre a massa molar ponderal média de uma série de SBRs.....	68
Figura 23 – Influência da conversão da polimerização sobre a viscosidade Mooney de uma série de SBRs.....	69
Figura 24 - Variação de tan delta em varredura de frequência para as SBRs obtidas em diferentes conversões da reação de polimerização.....	70
Figura 25 – Variação da viscosidade Mooney do copolímero de SBR em função do teor de agente modificador adicionado ao sistema de polimerização.....	71
Figura 26 – Variação de tan delta em varredura de frequência para os copolímeros obtidos com diferentes teores de agente modificador.....	72
Figura 27 - Variação de tan delta em varredura de frequência para os três copolímeros obtidos com diferentes teores de agente terminador.....	74
Figura 28 – Variação do torque elástico de uma SBR 1006 comercial submetida a varredura de deformação.....	76
Figura 29 – Variação do torque elástico de uma SBR 1009 comercial submetida a varredura de deformação.....	77
Figura 30 - Variação da viscosidade Mooney com o tempo para as SBRs 1006, 1009 e 1502.....	79

Figura 31 – Variação da viscosidade Mooney com o tempo, em escala logarítmica, para as SBRs 1006, 1009 e 1502.....	81
Figura 32 - Resposta de tan delta em varredura de frequência para as SBRs comerciais 1006, 1009 e 1502.....	82
Figura 33 - Resposta do módulo viscoso (G'') em função do ângulo de deformação para as SBRs 1006, 1011 e 1502.....	84
Figura 34 - Resposta do módulo elástico (G') em função do ângulo de deformação para as SBRs 1006, 1011 e 1502.....	84
Figura 35 - Resposta de tan delta em função do ângulo de deformação para as SBRs 1006, 1011 e 1502.....	85

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Produtores de SBR em solução	19
Tabela 2 – Características dos polímeros de SBR obtidos por processos de polimerização em emulsão (ESBR) e em solução (SSBR).....	20
Tabela 3 – Produtores de ESBR, membros da IISRP (<i>International Institute of Synthetic Rubber Producers</i>) e suas capacidades.....	27
Tabela 4 - Sistema de classificação das ESBRs.....	28
Tabela 5 - Formulações típicas para copolimerização de estireno e butadieno em emulsão a frio e a quente.....	30
Tabela 6 - Características dos copolímeros obtidos em função do teor do agente de reticulação adicionado ao sistema de polimerização.....	61
Tabela 7 - Características dos copolímeros obtidos em diferentes conversões da reação de polimerização.....	66
Tabela 8 - Condições reacionais para a síntese dos copolímeros e suas características.....	71
Tabela 9 - Características das borrachas comerciais.....	75
Tabela 10 - Valores de viscosidade Mooney em função do tempo no teste de relaxação de tensão para as SBRs 1502, 1006 e 1009.....	78
Tabela 11 - Valores de relaxação de tensão, <i>slope</i> e coeficiente de correlação para as SBR 1502, 1006 e 1009.....	80

1. Introdução

As borrachas de SBRs (copolímeros de butadieno e estireno) podem ser obtidas por processos de polimerização em emulsão ou solução. Os processos de polimerização em emulsão podem ser conduzidos a frio (cerca de 10°C) ou a quente (cerca de 50°C). O número de identificação das borrachas varia de acordo com o processo de obtenção, sendo que as borrachas dos processos a quente são classificadas como SBRs da série 1000. Assim, tem-se SBR 1006, 1009, 1011, etc. Devido a temperatura relativamente alta do processo de obtenção, as SBRs (a quente) são polímeros ramificados, com propriedades diferenciadas das SBRs (a frio). Estas borrachas são usadas em composições para adesivos, selantes, solados e como goma base para chicletes, que é o caso das SBRs Grau Alimentício 1027 e 1028.

Até o início do século dezenove a utilização de elastômeros era incipiente. A partir de então, alguns pesquisadores passaram a observar que esse material possuía características próprias, como flexibilidade, elasticidade, impermeabilidade à água e ao ar. Entre os que tentaram aplicações em ampla variedade de usos estão MacIntosh e Hancock na Inglaterra e Charles Goodyear nos Estados Unidos. Todavia, existiam dois grandes problemas: a borracha ficava rígida e dura no frio e mole e pegajosa no calor (Morton, 1995; Furtado, 1996).

Em 1839, Goodyear descobriu que, quando a borracha era aquecida com enxofre, suas propriedades mudavam drasticamente. Não ficava endurecida no frio e nem amolecida em água fervente. Quase ao mesmo tempo, e de forma independente, a mesma descoberta foi feita por Hancock na Inglaterra. Esses pesquisadores também desenvolveram métodos para tornar a borracha crua macia o suficiente para incorporação de enxofre e cargas. Essas descobertas constituíram os fundamentos da indústria da borracha (Morton, 1995).

As borrachas sintéticas mais importantes são, como a borracha natural, de estrutura polidiênica e são obtidas por poliadição. Podem ser homopolímeros, como o polibutadieno (BR), o poliisopreno (IR) e o policloropreno (CR), ou copolímeros, como o copolímero de butadieno e estireno (SBR), o copolímero de butadieno e acrilonitrila (NBR), o copolímero de isobutileno e isopreno (IIR), o copolímero de etileno, propileno e dieno não-conjugado (EPDM), o copolímero de fluoreto de vinilideno e hexafluoropropileno (FPM). Os elastômeros obtidos por policondensação são produtos de características especiais e de uso limitado, entre eles podem ser citados os polissiloxanos e os polissulfetos. Os poliuretanos

(PU), obtidos por poliadição em etapas, são bastante versáteis e utilizados como elastômeros, plásticos ou fibras (Mano, 1999).

Os copolímeros de butadieno-estireno obtidos por polimerização em emulsão a quente, cujo consumo mundial corresponde a cerca de 2 % do consumo total das SBRs, não são muito estudados atualmente e, portanto, não são encontrados muitos dados na literatura. Porém, essas SBRs apresentam maior valor agregado, já que são utilizadas em aplicações especiais. Em função dessas características, essas SBRs foram escolhidas para estudo nesta Dissertação de Mestrado.

Desse modo, esta Dissertação apresenta como objetivo geral a avaliação das propriedades reológicas de diferentes copolímeros de butadieno-estireno obtidos através de reação de polimerização em emulsão a quente.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Copolímero de butadieno e estireno (SBR)

Copolimerização é a polimerização simultânea de dois ou mais monômeros. O copolímero possui pelo menos dois tipos de unidades monoméricas incorporadas na cadeia macromolecular, ao passo que o homopolímero possui apenas um tipo de unidade monomérica na cadeia (Canevarolo, 2002). A Figura 1 representa a estrutura simplificada do copolímero de butadieno e estireno (Mano, 1999).

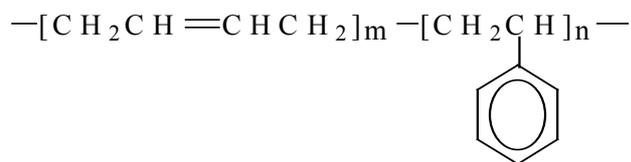


Figura 12 – Representação do copolímero de butadieno e estireno (SBR) (Mano, 1999)

No início da década de 30, pesquisadores alemães foram bem sucedidos no campo da polimerização em emulsão, fato que levou ao desenvolvimento da Buna S e Buna N, copolímeros de butadieno com estireno e com acrilonitrila, respectivamente. (Morton, 1995).

A partir de então, as grandes empresas americanas se interessaram pela borracha sintética e investiram grandes somas em programas de pesquisa e desenvolvimento com o objetivo de obter uma borracha sintética com propriedades superiores às da borracha natural. No final dos anos 30, algumas empresas viabilizaram em escala piloto a produção de borrachas sintéticas resistentes a óleo (Morton, 1995).

Devido aos conflitos da Segunda Guerra Mundial, os americanos reconheceram a importância vital de proteger seus fornecedores de borracha, principalmente após o ataque japonês a Pearl Harbor, onde navios ingleses que carregavam borracha com destino aos Estados Unidos foram atacados. Em 1941, foi aprovada a construção de quatro fábricas de borracha nos Estados Unidos com capacidade anual de 40.000 toneladas e, em maio de 1942, ocorreu a primeira produção de borracha sintética em plantas do governo. A capacidade de

produção aumentou bastante devido a incentivos governamentais para produção de borrachas sintéticas e de suas matérias-primas (Morton, 1995).

2.2. Aspectos da copolimerização em emulsão de butadieno e estireno

A polimerização em emulsão é um tipo de processo empregado para polimerização em cadeia via radicais livres. Esse processo de polimerização também encontra aplicações quando se deseja ter o produto disperso em água, como tintas à base de látex, certos adesivos, polidores, etc (Morton, 1995; Odian, 1970; Williams, 1971).

O meio reacional no início da polimerização em emulsão apresenta uma fase contínua, constituída geralmente por água, onde estão dissolvidos o iniciador e alguns outros reagentes, traços dos compostos orgânicos e o agente emulsificante em quantidade superior à CMC (concentração micelar crítica). O agente emulsificante se agrupa formando micelas que contêm em seu interior os compostos orgânicos envolvidos na reação (monômeros, agente de transferência de cadeia e iniciador) e uma fase dispersa, constituída pelas macrogotas de monômeros, denominada de reservatório de monômeros. Deste modo, o monômero é encontrado em três locais no sistema de polimerização: nos reservatórios de monômeros (95% do total), solubilizado dentro das micelas e na fase aquosa (O dian, 1970; Williams, 1971; Asua, 2003).

O processo de polimerização em emulsão ocorre em três estágios. No **Estágio I**, os radicais livres gerados na fase aquosa são capturados pelas micelas, onde se inicia o processo de polimerização dos monômeros presentes nas micelas. Nesse estágio, também chamado de nucleação, a velocidade de polimerização aumenta com o tempo e a conversão máxima é de cerca de 15 %. No **Estágio II**, ocorre o crescimento constante da cadeia polimérica com o tempo. As macrogotas de monômeros, por difusão através da fase aquosa, mantêm as partículas poliméricas saturadas com monômeros. Ao final desse estágio, a conversão é de cerca de 60 % e os reservatórios de monômeros desaparecem. No **Estágio III**, a concentração de monômeros dentro das partículas de polímero diminui, já que não existem mais os reservatórios de monômeros; e a velocidade de polimerização decresce devido ao decréscimo da concentração de monômero. O término da reação é assegurado pela adição de agentes

terminadores de cadeia, no ponto de conversão desejado (O dian, 1970; Asua, 2003; Leiza, 2004).

O homopolímero de butadieno (BR) obtido por polimerização em cadeia via radicais livres também é um material borrachoso, contudo possui propriedades mecânicas inferiores, tais como resistência à tração, à abrasão, à fadiga e a solventes. A incorporação de cerca de 25% de estireno na estrutura da cadeia proporciona uma melhora em todas essas propriedades, em maior ou menor grau, devido à maior rigidez promovida pelos segmentos estirênicos. A microestrutura das unidades repetitivas de butadieno no copolímero consiste de cerca de 68% de unidades 1,4-trans, 14% de unidades 1,4-cis e 18% de unidades 1,2-vinila. As principais áreas de aplicação dos SBRs obtidos por polimerização em emulsão (ESBRs) são nas indústrias de pneumáticos e de calçados (Morton, 1995; Kennedy, 1968; Bhowmick, 2001).

2.3. Aspectos da polimerização em solução de SBR

No processo em solução, os monômeros, o polímero e as espécies que iniciam a reação são todos solúveis no meio reacional, ou seja, o sistema é homogêneo. A viscosidade do meio reacional aumenta à medida que a reação progride. A seleção do solvente é importante, já que este pode influenciar na velocidade da propagação ou da transferência de cadeia. Após o término da polimerização, o polímero é seco e o solvente é recuperado, retornando ao processo. Por essa razão, o solvente escolhido deve ser de fácil recuperação e atóxico (O dian, 1970; Williams, 1971).

Os polímeros de SBR obtidos pelo processo de polimerização em solução tornaram-se disponíveis comercialmente a partir do início da década de 70, quando a empresa Firestone introduziu a série Stereon (Brantley, 1986).

Como já citado, a polimerização de SBR em emulsão era, até recentemente, o método principal de produção dessa borracha sintética. Os polímeros produzidos por esse método geralmente apresentam polidispersão larga e alto grau de ramificações (Brantley, 1986; McGrath, 1981).

O processo de produção de copolímeros de butadieno e estireno em solução utiliza compostos organo-lítio como iniciadores. Esses copolímeros aleatórios são conhecidos na

indústria como SBR em solução, ou SSBR. Polimerizações aniônicas vivas podem ser usadas para preparar tais polímeros, já que se podem controlar a microestrutura, a distribuição das seqüências de estireno e a distribuição de massa molar (McGrath, 1981).

Os SBRs em emulsão contêm quantidades significativas de resíduos de sabão e, em alguns casos, alta concentração de gel. Por essa razão não encontram aplicação adequada na indústria de plásticos. Por outro lado, a SBR obtida por polimerização em solução (SSBR) com polidispersão estreita, livre de gel e alta pureza, pode ser usada não apenas na indústria de pneumáticos como também na indústria de plásticos (Brantley, 1986; McGrath, 1981).

As SBRs em solução são produzidas em todo o mundo, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Produtores de SBR em solução (Brantley, 1986)

Indústria	País
Petroflex Ind. E Com. S/A	Brasil
Firestone Synthetic Rubber & Látex Co.	Estados Unidos
Asahi Chemical Industry Co., Ltd	Japão
Bayer AG	Alemanha
Karbochem (Pty) Ltd	África do Sul
Eni Chemical S/A	Suíça
Negromex S/A	México
Calatrava Petroquímica S/A	Espanha
Shell Chemical Company	Estados Unidos
Goodyear Tire & Rubber Co.	Estados Unidos
Finaprene B.V.	Bélgica

O fato da SSBR ser produzida em um sistema vivo de polimerização possibilita a funcionalização da extremidade viva da cadeia e a posterior reação de acoplamento. Pode-se, por exemplo, fazer a reação de acoplamento com óxido de etileno ou tetracloreto de estanho entre outros, de forma a se obter borrachas com propriedades especiais (Brantley, 1986; McGrath, 1981).

A Tabela 2 apresenta os valores de massa molar, microestrutura e Tg dos polímeros de SBR obtidos por processos de polimerização em emulsão e em solução. A microestrutura é determinada pelo tipo de modificador, relação modificador-iniciador e temperatura de polimerização (Lira, 2000).

Tabela 2 – Características dos polímeros de SBR obtidos por processos de polimerização em emulsão (ESBR) e em solução (SSBR). (Brantley, 1986)

Propriedade	ESBR	SSBR
\bar{M}_n (g/mol)	$1,4 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$
\bar{M}_w (g/mol)	$7,4 \times 10^5$	$5,8 \times 10^5$
Estireno combinado (%)	26,1	21,2
Teor de butadieno 1,4-cis (%)	9,3	29,5
Teor de butadieno 1,4-trans (%)	61,0	48,4
Teor de vinila (%)	16,6	11,5
Tg (°C)	-50,6	-69,7

Para um dado teor de estireno na borracha, a SSBR geralmente apresenta uma Tg ligeiramente mais baixa do que a ESBR, pois as cadeias de butadieno da SSBR possuem um teor mais baixo de estruturas 1,2 vinila (estruturas que tendem a aumentar a Tg) e um teor mais alto de estruturas 1,4-cis (Lira, 2000; Brantley, 1986; McGrath, 1981; Saltman, 1977).

As SBRs obtidas por processo de polimerização em solução possuem distribuição de massa molar estreita, enquanto as obtidas por processo de polimerização em emulsão apresentam polidispersão mais larga. A presença de moléculas de baixa massa molar nos copolímeros obtidos por processo em emulsão facilita o processamento. Quando analisadas por SEC (cromatografia de exclusão por tamanho), as SSBRs apresentam um pico estreito, com apenas uma pequena fração de massa molar elevada (McGrath, 1981).

2.4. SBR obtida por polimerização em emulsão a quente

As borrachas a quente (*hot SBR*) são assim chamadas porque o processo de polimerização em emulsão ocorre em temperatura ao redor de 50°C, relativamente elevada se comparada ao processo a frio, que ocorre na faixa de 5-10°C. Essas borrachas também são designadas SBRs da série 1000 e, embora a designação varie entre os produtores, os nomes comerciais mais comuns são SBRs 1006, 1009, 1011, 1012, 1018, 1027 e 1028 (Lovell, 1998; Ramirez, 2004).

Como a temperatura de polimerização é relativamente elevada, a transferência de cadeia é favorecida, tornando o polímero ramificado e, portanto, com maior massa molar para o mesmo tamanho da cadeia principal, se comparado ao polímero produzido em emulsão a 5°C. A distribuição da massa molar (polidispersão) nas SBRs a quente também é maior (Morton, 1995). Essas diferenças conferem a essas borrachas características especiais, podendo ser utilizadas em formulações para adesivos, revestimentos, pisos e até mesmo como goma base para chicletes, onde são usadas as SBRs 1027 e 1028 (Morton, 1995; Lovell, 1998).

As borrachas de butadieno e estireno produzidas por processo em emulsão (ESBR) a quente requerem, em princípio, a mesma planta utilizada para a produção das ESBR's a frio, com equipamentos similares. Os primeiros processos de polimerização em emulsão para obtenção de borrachas de butadieno e estireno foram realizados a quente (*hot polymerization*), a temperatura de 50°C. A produção de copolímero com 23,5 % de estireno e 76,5 % de butadieno teve início em 1942 (Lovell, 1998; Bhowmick, 2001).

As matérias-primas necessárias para a produção de ESBR são os monômeros (butadieno e estireno), água, emulsificante, sistema de iniciação, modificador de cadeia, terminador e sistema de estabilização. As primeiras reações de polimerização foram realizadas em batelada. Nesse processo, todos os ingredientes eram adicionados ao reator e a polimerização era conduzida na temperatura adequada, até que a conversão desejada fosse atingida, quando, então, se adicionava o terminador. No processo contínuo, ocorre a polimerização em uma série de reatores até a conversão desejada, quando então se adiciona o terminador da reação. A Figura 2 mostra o fluxograma de uma planta típica de polimerização de SBR em emulsão em processo contínuo. Nos processos de polimerização a quente,

normalmente o persulfato de potássio é utilizado como o iniciador da reação (Ramirez, 2004; Lynch, 2001; Lovell, 1998).

Os monômeros (butadieno e estireno) são alimentados ao processo a partir da área de armazenagem. Antes de ser adicionado ao processo, o butadieno passa por uma lavagem cáustica, de forma a remover o inibidor que foi adicionado para evitar polimerização prematura. Os componentes do processo de polimerização estireno, butadieno, modificador, emulsificante, água e iniciador são alimentados continuamente no primeiro reator. A reação de polimerização ocorre na série de reatores e é terminada, na conversão desejada, com a adição do terminador na saída do último reator da série.

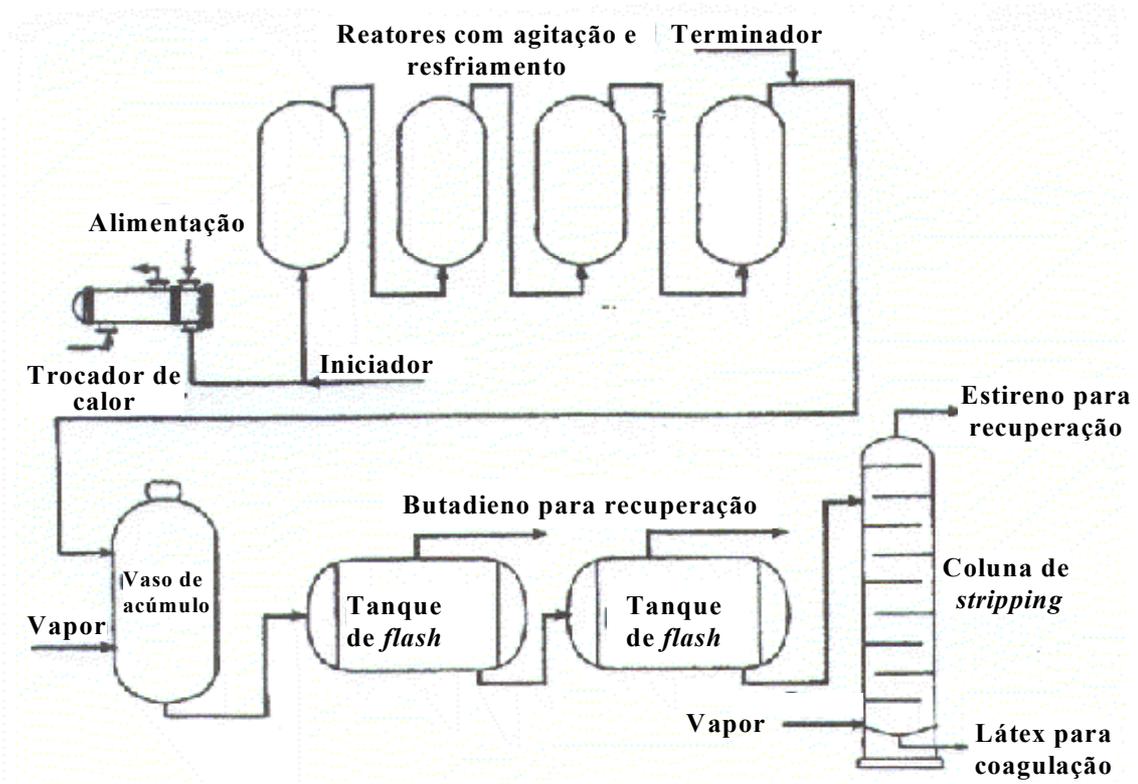


Figura 13 – Representação esquemática do processo de produção do látex de SBR via polimerização em emulsão em processo contínuo (Lynch, 2001)

O látex, com os monômeros não reagidos, é enviado para os vasos de *flash*, onde primeiro se recupera o butadieno, e depois enviado para a coluna de *stripping*, onde se

recupera o estireno. O látex, praticamente isento dos monômeros não reagidos, é enviado para o processo de coagulação (Lynch, 2001).

A Figura 3 mostra a representação esquemática do processo de coagulação do látex, onde se adiciona, ao tanque de coagulação, ácido sulfúrico diluído e uma solução aquosa de cloreto de sódio (salmoura).

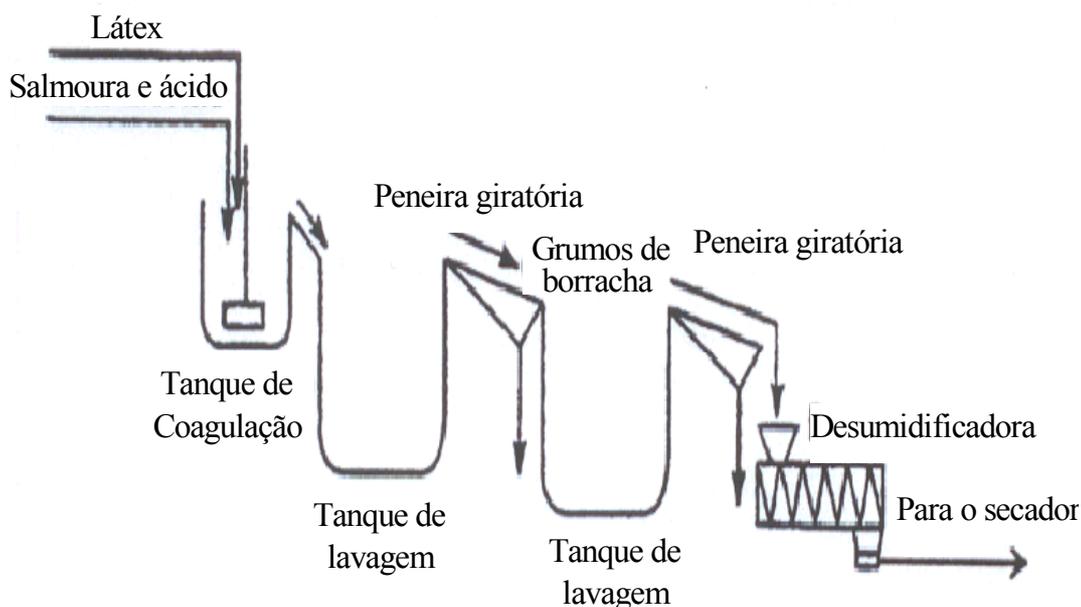


Figura 14 – Representação esquemática do processo contínuo de coagulação da SBR usando o sistema salmoura e ácido sulfúrico (Lynch, 2001)

A mistura, salmoura e ácido sulfúrico, quebra a emulsão, transformando o látex em grumos, que são separados da água, em duas etapas, através de peneiras giratórias. O processo de lavagem para remoção das impurezas provenientes dos componentes utilizados no processo de polimerização, ocorre pela adição de água no segundo tanque de lavagem.

Os grumos de borracha úmidos passam por uma desumidificadora, onde são prensados para retirar a maior parte da água presente nos grumos. Em seguida, os grumos são enviados para o processo de secagem (Figura 4) (Lynch, 2001).

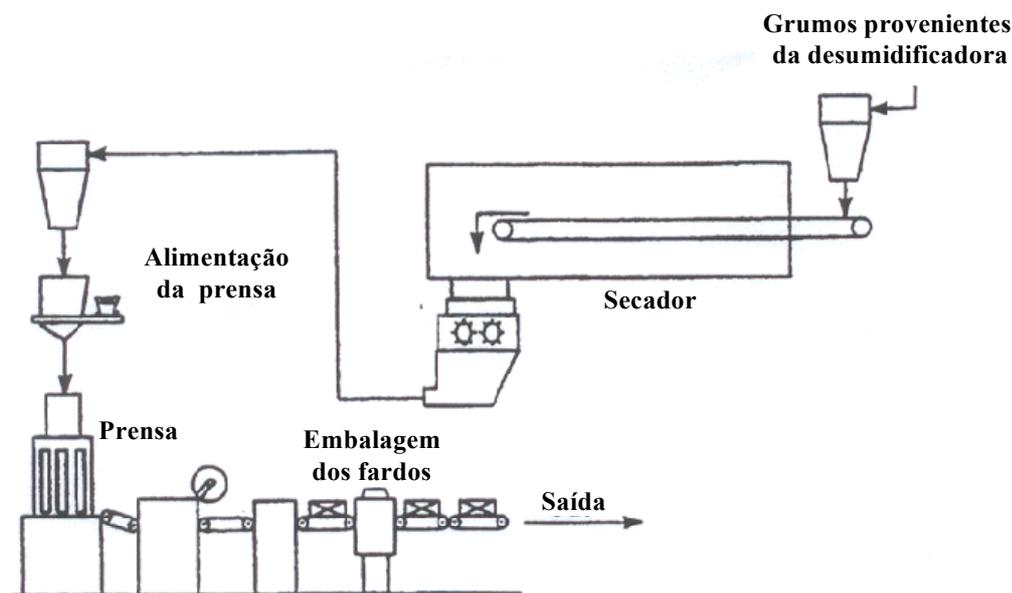


Figura 15 – Representação esquemática do processo de secagem e empacotamento dos fardos de SBR (Lynch, 2001)

No processo de secagem, os grumos são espalhados em esteira e secos com ar quente. O produto seco é enviado a uma prensa, que comprime os grumos na forma de fardos, que são pesados e colocados em caixas para destino final (Lynch, 2001).

Mercaptans (agentes de transferência de cadeia) são adicionados ao processo para controlar a massa molar e a sua distribuição. O grupo tiol age como um agente de transferência de cadeia, de forma a evitar um aumento excessivo da massa molar (Lovell, 1998; Ramirez, 2004).

O efeito do uso de mercaptans no sistema de polimerização pode ser avaliado através da medição da viscosidade Mooney da borracha. A viscosidade Mooney é uma medida bastante utilizada na indústria de borracha, e está relacionada à processabilidade do material. O equipamento que determina a viscosidade Mooney foi desenvolvido por Melvin Mooney e é capaz de determinar a viscosidade do elastômero puro ou da composição não vulcanizada, em função da resistência ao cisalhamento (Dick, 1998). O equipamento consiste essencialmente de um rotor metálico que gira a uma frequência de 2 rpm (Guerra, 2004).

Existem dois rotores padrões, usados para a determinação da viscosidade Mooney: o rotor grande, denominado L, com diâmetro de $1,5 \pm 0,001$ polegada (usado para polímeros e

composições de baixa viscosidade) e o rotor pequeno, denominado S, com diâmetro de $1,2 \pm 0,001$ polegada (usado para polímeros e composições de alta viscosidade). (Guerra, 2004).

Apesar do equipamento ser capaz de operar em diferentes temperaturas, normalmente o ensaio é realizado a 100°C. O corpo de prova consiste de dois discos do material a ser testado, com diâmetros e espessuras suficientes para preencher totalmente a cavidade do equipamento. Os dois discos do corpo de prova envolvem o rotor metálico, que gira lenta e continuamente por período de tempo determinado. A resistência à rotação é medida em unidades arbitrárias, chamadas de viscosidade Mooney. Quando se expressa a viscosidade Mooney de um elastômero ou composto como sendo 50 (ML 1+ 4 (100°C)), esses símbolos indicam que (Guerra, 2004; Rocha, 2003):

50 – o valor da viscosidade Mooney do elastômero ou composto

M – Mooney

L – o tipo de rotor usado

1 – o tempo de pré-aquecimento, em minutos

4 – o tempo do ensaio contando após a partida do rotor, em minutos

(100°) – a temperatura do ensaio

De uma forma geral, a viscosidade Mooney é proporcional à massa molar do polímero. Dessa forma, a adição de mercaptans ao sistema de polimerização é muito utilizada para o controle da massa molar, que é monitorada pela medição da viscosidade Mooney (Plessis, 2001 e 2002). A adição de baixos teores de mercaptans produz polímeros com massa molar elevada e, conseqüentemente, viscosidade Mooney alta, enquanto que a adição de grandes quantidades gera produtos com viscosidade Mooney baixa. A Figura 5 mostra o efeito do teor de mercaptan adicionado ao sistema de polimerização sobre a viscosidade Mooney (Lovell, 1998; Ramirez, 2004).

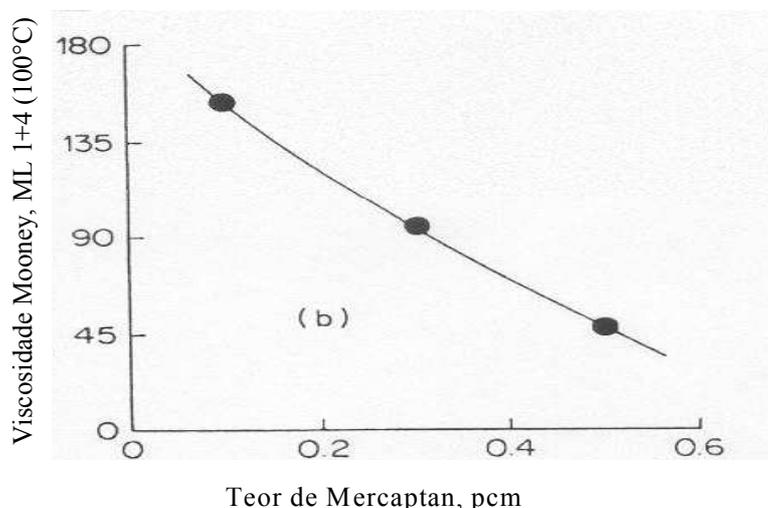
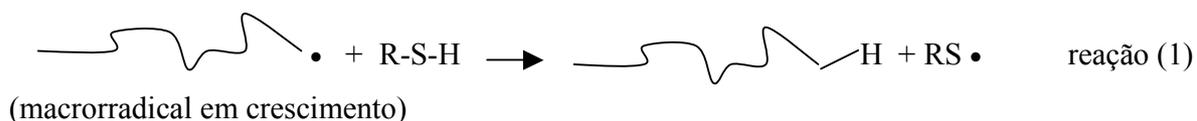


Figura 16 – Efeito do teor de mercaptan no processo de polimerização sobre a viscosidade Mooney do polímero de SBR obtido via polimerização em emulsão por 12 horas a 50°C (Lovell, 1998)

As reações 1 e 2 mostram esquematicamente a ação de mercaptans (RSH) no processo de transferência de cadeia com o macrorradical em crescimento, onde M é o monômero (butadieno ou estireno) (Lovell, 1998).



A ligação enxofre-hidrogênio do grupo tiol (R-S-H) é lábil e, por isso, suscetível a reações de abstração pelos radicais livres presentes no meio. A abstração do átomo de hidrogênio produz um polímero morto e um radical RS• (reação (1)). O radical livre RS• poderá iniciar o crescimento de uma nova cadeia (reação (2)) (Matyjaszewski, 2002; Ramirez, 2004).

A conversão da reação de polimerização normalmente é de 60 a 70 % para o processo a quente, antes da adição do terminador. Entre os terminadores mais comumente utilizados estão

o dimetilditiocarbamato de sódio $\text{Na}^+(\text{CS}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)^-$ e a dietil-hidroxilamina $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOH})$ (Lovell, 1998).

Atualmente, a maior parte das borrachas de butadieno e estireno produzidas por processo em emulsão são obtidas a frio, embora muitas empresas também produzam borrachas via polimerização em emulsão a quente. A Tabela 3 apresenta a relação dos maiores produtores de ESBR distribuídos em quatro continentes (Ramirez, 2004).

Tabela 3 - Produtores de ESBR, membros da IISRP (*International Institute of Synthetic Rubber Producers*) e suas capacidades (Ramirez, 2004)

AMÉRICA DO NORTE		
Empresa	País	Capacidade (t/ano)
Ameripol Synpol Corporation	EUA	235.000
Bayer Rubber Inc.	EUA	20.000
DSM Copolymer Inc.	EUA	150.000
Goodyear Tire & Rubber Co.	EUA	267.000
AMÉRICA LATINA		
Indústrias Negromex SA	México	92.000
Petroflex Ind. e Com. S. A. Caxias	Brasil	196.000
Petroflex Ind. e Com. S. A. Triunfo	Brasil	65.000
EUROPA		
Bayer SA	França	80.000
Dow Chemical	Holanda	85.000
Dow Chemical	Alemanha	91.000
Dwory	Polônia	104.000
Enichem	Reino Unido	120.000
Enichem	Itália	90.000
ÁFRICA		
Karbochem, Ltd.	África do Sul	32.000
ÁSIA		
Hyundai petrochemical	Coréia	60.000
JSR Corporation	Japão	215.000
Korea Kumho PC	Coréia	180.000
SINOPEC	China	80.000
TSRC	Taiwan	105.000
Zeon Corporation	Japão	190.000

As borrachas de butadieno e estireno produzidas por polimerização em emulsão possuem um sistema de classificação, que as distingue quanto à temperatura de polimerização

(se a quente ou a frio), quanto a serem ou não estendidas em óleo, etc. A Tabela 4 mostra o sistema de classificação das ESBRs (Ramirez, 2004).

Tabela 4 - Sistema de classificação das ESBRs (Ramirez, 2004)

Série	Processo de obtenção
1000	Polímeros obtidos por polimerização a quente
1500	Polímeros obtidos por polimerização a frio, não estendidos em óleo
1600	Misturas com negro de fumo não estendidos em óleo
1700	Polímeros obtidos por polimerizados a frio, estendidos em óleo
1800	Misturas com negro de fumo estendidos em óleo
1900	Resinas com alto teor de estireno

2.4.1. SBR 1006

O copolímero SBR 1006, produzido por processo a quente, é bastante utilizado em artefatos técnicos, tais como pisos de borracha e forrações, onde se necessitem alta absorção de cargas e alta resistência à abrasão. É utilizado também em formulações de adesivos (base solvente), aplicação bastante comum nos EUA e Europa. Devido às características da construção civil nessas regiões mais frias e com mão-de-obra cara (alvenaria é pouco utilizada), o uso de adesivos (base solvente) é bastante disseminado, pois são empregados para fixação das placas estruturais das casas, bem como para o assentamento de pisos, carpetes, etc. A SBR 1006 é produzida utilizando sabões graxos. Contém 23% de estireno incorporado na cadeia polimérica e tem viscosidade Mooney em torno de 50 (ML (1+4) (100°C)). Alguns cuidados necessitam ser tomados durante a reação de polimerização para a produção da ESBR 1006. Devido à presença de butadieno (líquido com alta pressão de vapor), o aumento da temperatura de polimerização, de 10°C para temperaturas superiores a 40°C, causa também um aumento na pressão do reator, sendo necessária a instalação de sistemas de segurança adequados (Lovell, 1998).

2.4.2. SBR 1009

O copolímero SBR 1009, produzido por processo a quente, é utilizado principalmente em adesivos a base de solvente e selantes. É produzido utilizando sabões graxos, contém 23% de estireno e tem viscosidade Mooney em torno de 70 (ML (1+4) (100°C)).

2.4.3. SBR 1011

O copolímero SBR 1011, produzido por processo a quente, é utilizado principalmente em adesivos. Trata-se de uma SBR obtida utilizando sabões resinosos como componente do emulsificante. Contém 23% de estireno e apresenta viscosidade Mooney em torno de 54 (ML (1+4) (100°C)). Devido ao fato de conter ácidos resinosos, essa SBR apresenta alta adesividade, característica importante para a aplicação como componente principal de formulações de fitas adesivas.

2.4.4. SBRs 1027 e 1028 (*hot-SBR's* grau alimentício)

Essas SBRs são usadas mundialmente para a produção de bases de goma de mascar. Tratam-se de duas *hot-SBR's* produzidas com sabões graxos grau alimentício e estabilizadas com antioxidante também grau alimentício. A diferença entre a SBR 1027 e a SBR 1028 está no teor de estireno. A primeira, com teor mais baixo (23%), usada para bases mais macias e a segunda, com teor de estireno mais alto (47%) sendo, portanto, adequada para goma base mais consistente (Hill, 2004; Schulz, 2004).

2.4.5. Comparação entre *hot-ESBR* e *cold-ESBR*

A diferença mais marcante entre a polimerização a quente e a frio, em termos de sistema reacional, está no iniciador. Na polimerização a frio os radicais livres são gerados por meio de um sistema de oxi-redução. Na polimerização a quente os radicais são produzidos pela

decomposição térmica de iniciadores, geralmente persulfatos. A Tabela 5 apresenta os componentes usados na polimerização de SBR a quente e a frio.

As ESBRs são comercialmente disponíveis no mercado com viscosidade Mooney variando de 30 a 120. Borrachas com viscosidade Mooney baixa são mais facilmente processáveis no moinho e desenvolvem menos calor durante a mistura. Por outro lado, borrachas com viscosidade Mooney mais alta têm resistência mecânica mais alta (Ramirez, 2004).

Tabela 5 - Formulações típicas para copolimerização de butadieno e estireno em emulsão a frio e a quente (Ramirez, 2004)

Componente	Partes por peso	
	SBR a frio	SBR a quente
Estireno	25	25
Butadieno	75	75
Água	180	180
Emulsificante	5	5
Dodecil mercaptan	0,2	0,8
Hidroperóxido de cumila	0,17	-
FeSO ₄	0,017	-
EDTA	0,06	-
Persulfato de potássio	-	0,3
Dimetilditiocarbamato de sódio	-	0,1

A temperatura de polimerização exerce forte influência sobre as propriedades mecânicas do composto vulcanizado obtido a partir da SBR obtida via polimerização em emulsão. A Figura 6 mostra o efeito da temperatura de polimerização sobre a resistência à tração em compostos vulcanizados contendo 50 partes de negro de fumo por 100 partes de borracha, em massa. A resistência à tração aumenta praticamente de forma linear com a diminuição da temperatura de polimerização (Lovell, 1998). Quanto mais baixa é a temperatura de polimerização, melhores são as propriedades mecânicas que o composto

vulcanizado apresenta. Porém, existe um limite inferior que é determinado pelo ponto de congelamento do sistema emulsificante, em torno de 5°C (Lovell, 1998).

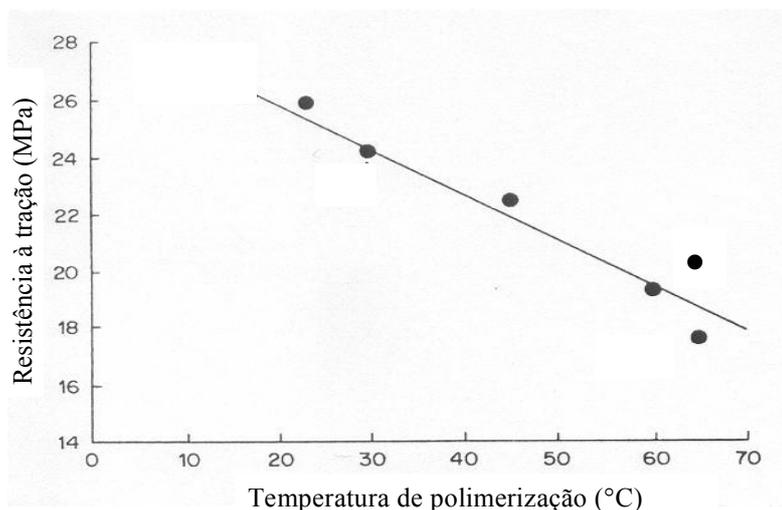


Figura 17 – Efeito da temperatura de polimerização sobre a resistência à tração do composto vulcanizado de SBR (série 1000) com 50 partes de negro de fumo por 100 partes de borracha (Lovell, 1998)

A melhora nas propriedades mecânicas do composto vulcanizado de SBR à medida que a temperatura de polimerização diminui, deve-se a vários fatores. Entre esses está a regularidade da estrutura do polibutadieno, que aumenta à medida que a temperatura de polimerização diminui, pois a proporção de unidades 1,4-trans aumenta.

A Figura 7 mostra o efeito da temperatura de polimerização sobre a microestrutura do polibutadieno em uma faixa de temperatura de -20 a 100°C (Lovell, 1998). A proporção das unidades 1,2-vinila varia pouco com a temperatura. Por outro lado, o balanço entre as unidades 1,4-cis e 1,4-trans é marcadamente afetado pela temperatura. A relação *cis/trans* aumenta com o aumento da temperatura de polimerização. Embora o estudo tenha sido feito com o polibutadieno, a presença de unidades de estireno copolimerizado tem pouco efeito na microestrutura das unidades repetidas do butadieno, pelo menos, nos teores presentes em sistemas de reações convencionais para produção de borrachas de butadieno-estireno (Lovell, 1998).

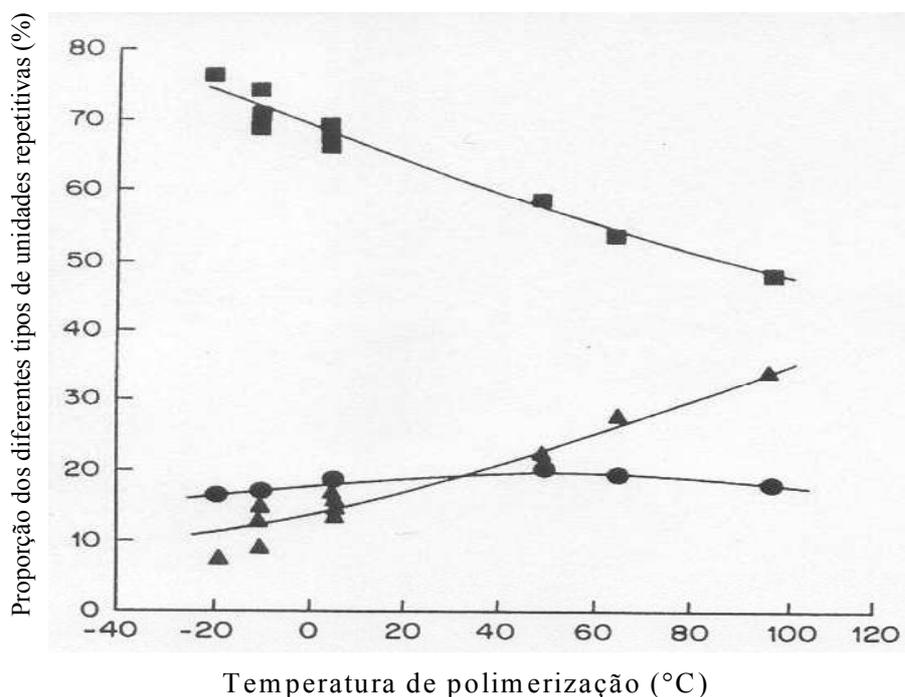


Figura 18 – Efeito da temperatura de polimerização na microestrutura do polibutadieno obtido via polimerização em emulsão. (●) unidades 1,2-vinila; (σ) unidades 1,4-cis; (v) unidades 1,4-trans. (Lovell, 1998)

O segundo fator que justifica a melhora das propriedades mecânicas com o abaixamento da temperatura de polimerização é a mais baixa tendência de formação de moléculas ramificadas ou reticuladas (Lovell, 1998).

O terceiro fator refere-se ao fato que, à medida que a temperatura de polimerização é reduzida, a proporção de polímeros de baixa massa molar decresce. Em geral, para o mesmo tipo de polímero, apenas as cadeias de alta massa molar contribuem para o aumento das propriedades mecânicas (Lovell, 1998).

A Figura 8 mostra a relação da Tg com o teor de estireno para o copolímero de ESBR obtido por polimerização em emulsão, desde o polibutadieno puro (-85°C) até o poliestireno puro (100°C) (Lovell, 1998).

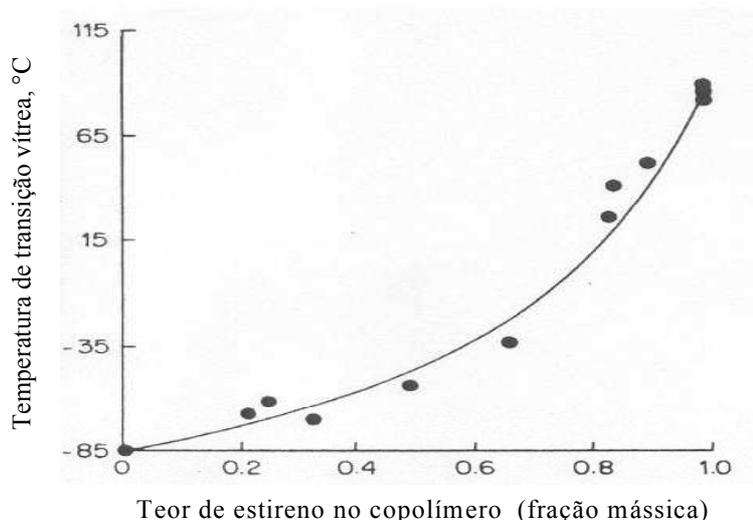


Figura 19 – Variação da temperatura de transição vítrea de copolímeros de SBR (série 1000) (obtidos por polimerização em emulsão) com o teor de estireno presente no copolímero (Lovell, 1998)

O teor de estireno presente nas ESBRs pode variar bastante. Contudo, a maioria dos produtos comerciais possui 23,5 % de estireno. À medida que o teor de estireno aumenta, a temperatura de transição vítrea, T_g , também aumenta. Em copolímero (ESBR) com um teor de estireno de 23,5%, a T_g é de cerca de -50°C .

A Figura 8 mostra ainda que a variação da T_g com o teor de estireno é menos afetada quando o teor de estireno é baixo, ao passo que a influência é mais acentuada quando o teor de estireno é alto (Lovell, 1998).

2.5. Reologia e viscoelasticidade

Reologia é o estudo do escoamento e da deformação dos materiais. Analisa as respostas (tensões ou deformações) quando um material (no estado sólido, líquido ou gasoso) é submetido a uma tensão ou deformação. Os polímeros, por possuírem elevada massa molar, possuem a propriedade conhecida como viscoelasticidade, ou seja, apresentam ao mesmo tempo características de materiais sólidos e líquidos (Bretas, 2000).

Quando submetidos a uma deformação, sólidos perfeitamente elásticos armazenam toda a energia sob a forma de energia potencial. Por outro lado, na deformação de líquidos, toda energia usada é dissipada sob a forma de calor. Os polímeros apresentam um comportamento viscoelástico, intermediário entre sólido e líquido. Quando submetidos a uma tensão ou deformação, parte da energia é armazenada e parte é dissipada sob a forma de calor (Lucas, 2001).

Os polímeros, de uma forma geral, podem existir em diferentes estados em função da temperatura ou do tempo de duração do experimento. Esses estados podem ser divididos em 4 tipos: estado vítreo (sólido elástico ideal), estado elástico com elasticidade retardada (sólido viscoelástico), estado elástico com elasticidade instantânea (fluido viscoelástico) e estado viscoso (fluido viscoso ideal) (Lucas, 2001).

Os comportamentos reológicos dos polímeros podem ser representados em forma de diagramas de resposta de deformação quando uma tensão é aplicada, mantida por um determinado tempo e depois retirada.

2.5.1. Sólido elástico ideal

O comportamento do sólido elástico ideal apresenta uma resposta de deformação instantânea, que permanece constante durante o período em que a tensão é mantida. Quando a tensão é retirada, a deformação é totalmente recuperada e o material retorna às dimensões originais. A Figura 9 mostra a deformação (γ) do material submetido a uma tensão σ_0 em função do tempo.

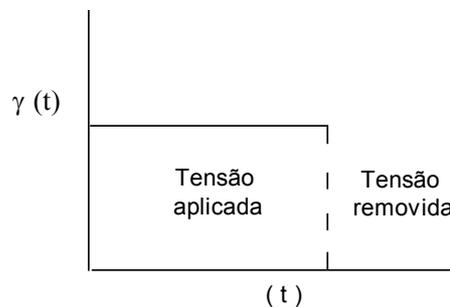


Figura 20 - Representação da deformação de um sólido elástico ideal em função do tempo (Lucas, 2001)

Como a tensão σ_0 e a resposta de deformação γ_0 são constantes, pode-se relacioná-las por uma constante de proporcionalidade E , que é o módulo do sólido, segundo a equação (1) (Ferry, 1970; Lucas, 2001).

$$E = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \quad \text{equação (1)}$$

2.5.2. Fluido viscoso ideal

No caso do fluido viscoso ideal, a deformação não é instantânea, ela aumenta linearmente com o tempo, enquanto a tensão exercida sobre o material é mantida constante. Quando a tensão é removida, o fluido mantém-se deformado e não recupera as suas dimensões originais (Figura 10) (Ferry, 1970; Lucas, 2001).

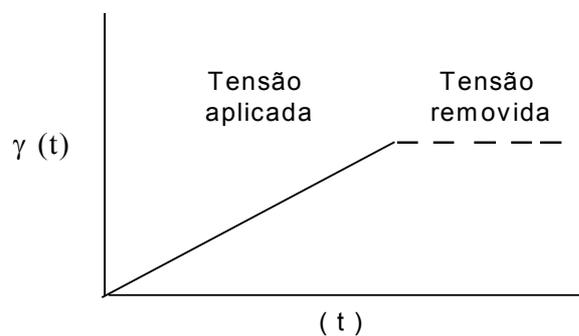


Figura 21 – Representação da deformação de um fluido viscoso ideal em função do tempo (Lucas, 2001)

Como ocorre uma variação linear da deformação ($\dot{\gamma}_0$, taxa de deformação) para uma tensão constante, pode-se relacioná-las por uma constante de proporcionalidade η (equação 2), que é a viscosidade do fluido (Ferry, 1970; Lucas, 2001).

$$\eta = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0} \quad \text{equação (2)}$$

2.5.3. Fluido viscoelástico

O fluido viscoelástico, que apresenta elasticidade retardada, quando submetido a uma tensão, sofre uma deformação linear até um determinado ponto e depois fica estável. Quando a tensão é removida, o material relaxa e volta às dimensões originais, mas leva um determinado tempo, ao contrário do sólido elástico ideal, que volta às dimensões originais imediatamente após a remoção da tensão (Campos Rocha, 2003). Dessa forma, pode-se concluir que os materiais viscoelásticos apresentam uma resposta mecânica a uma deformação não instantânea, e que esta resposta é dependente do tempo e da taxa de deformação. A origem desse comportamento viscoelástico dos polímeros é oriunda de variações nas conformações e na orientação das macromoléculas quando submetidas à tensão (Lucas, 2001; Canevarolo, 2002). A Figura 11 mostra a deformação do material submetido a uma tensão σ_0 em função do tempo.

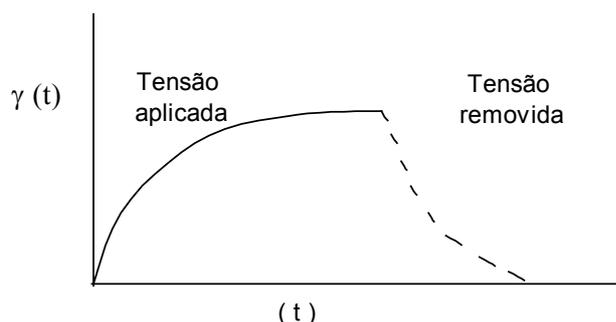


Figura 22 – Representação da deformação de um fluido viscoelástico em função do tempo (Lucas, 2001)

A avaliação das propriedades viscoelásticas dos polímeros é bastante útil, uma vez que estas podem ser correlacionadas com a massa molar, o grau de ramificação e a processabilidade do material (Morton, 1995). Equipamentos como DMA (análise dinâmico-mecânica), DMTA (análise termo-dinâmico-mecânica) e RPA (*rubber process analyser*-analisador de processamento de borracha) são atualmente muito utilizados na indústria de borracha para a avaliação das propriedades reológicas (Pawlowski, 1992b; Lucas, 2001). O RPA, que é um reômetro de cisalhamento sem disco oscilante, foi introduzido na indústria de

borracha em 1990. O RPA possui um algoritmo capaz de medir o torque complexo por um transdutor localizado no platô superior. O algoritmo decompõe o torque complexo em torque elástico (S') e torque viscoso (S'') (Pawlowski, 1992c; Leblanc, 1994 e 2001). A tensão ou deformação é uma função oscilatória, geralmente senoidal, com uma frequência angular ω . A amostra do material é submetida a uma deformação cisalhante (cisalhamento oscilatório de baixa amplitude) em função do tempo. (Leblanc, 2001; Lucas, 2001). Supondo um material de comportamento elástico ideal, tem-se:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{equação (3)}$$

onde γ é a deformação do material, γ_0 é a amplitude máxima de deformação, ω é a frequência angular e t é o tempo de duração do experimento. A resposta da tensão σ também é uma função senoidal e está em fase com a deformação:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{equação (4)}$$

onde σ_0 é a tensão constante aplicada. Já foi visto, anteriormente, que o módulo do sólido é igual a $E = \sigma_0/\gamma_0$. Substituindo-se σ_0 na equação (4), tem-se:

$$\sigma = E \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{equação (5)}$$

Em um material de comportamento viscoso ideal, a resposta da tensão é do tipo senoidal, porém está 90° fora de fase com a deformação (Lucas, 2001). A relação entre a tensão e a viscosidade é $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$, ou $\sigma = \eta \dot{\gamma}$. Derivando-se a equação (3), tem-se:

$$\dot{\gamma} = d\gamma/dt = \omega \gamma_0 \text{cos}(\omega t) \quad \text{equação (6)}$$

Substituindo-se $\dot{\gamma}$ da equação (6) na equação $\sigma = \eta \dot{\gamma}$ tem-se:

$$\sigma = \eta \omega \gamma_0 \text{cos}(\omega t) \quad \text{equação (7)}$$

Em polímeros, considerando-se o comportamento viscoelástico ideal, a resposta da tensão é do tipo senoidal e está defasada da deformação por um ângulo δ (Macosko, 1994; Lucas, 2001). Então:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{equação (8)}$$

Aplicando a regra de $\sin(A+B) = \sin A \cos B + \cos A \sin B$ na equação (8) tem-se:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos \delta + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin \delta \quad \text{equação (9)}$$

A equação (9) mostra que a resposta da tensão pode ser dividida em duas componentes.

$\sigma_0 \sin(\omega t) \cos \delta \rightarrow$ componente relacionada com a energia elástica armazenada e está em fase com a deformação.

$\sigma_0 \cos(\omega t) \sin \delta \rightarrow$ componente relacionada com a energia viscosa dissipada e está 90° fora de fase com a deformação.

Sabendo-se que a resposta da tensão total é a soma da tensão correspondente à componente elástica e a tensão correspondente à componente viscosa, tem-se:

$$\sigma = \sigma' + \sigma'' = \sigma'_0 \sin(\omega t) + \sigma''_0 \cos(\omega t) \quad \text{equação (10)}$$

Comparando-se a equação (9) com a equação (10), tem-se:

$$\sigma'_0 = \sigma_0 \cos \delta \quad \text{equação (11)}$$

$$\sigma''_0 = \sigma_0 \sin \delta \quad \text{equação (12)}$$

Dividindo-se cada componente acima pela deformação senoidal γ_0 , obtém-se o módulo elástico E' e o módulo viscoso E'' (Macosko, 1994). Assim:

$$E' = \frac{\sigma_0 \cos \delta}{\gamma_0} \quad \text{equação (13)}$$

$$E'' = \frac{\sigma_0 \sin \delta}{\gamma_0} \quad \text{equação (14)}$$

O módulo elástico E' também é chamado de módulo de armazenamento, em referência à energia potencial armazenada e o módulo viscoso E'' é denominado módulo de perda, em referência à energia viscosa dissipada (Bretas, 2000; Lucas, 2001).

Dividindo-se a equação (14) pela equação (13) tem-se:

$$\frac{E''}{E'} = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} = \tan \delta \quad \text{equação (15)}$$

A grandeza $\tan \delta$ é adimensional e é a razão entre o módulo viscoso e o módulo elástico. Também é denominada tangente de perda, fricção interna ou amortecimento, ou seja, é a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo. A determinação do valor de $\tan \delta$, seja por DMTA ou RPA, é hoje bastante utilizada na indústria de borracha para caracterização dos polímeros (Lucas, 2001).

Para um melhor entendimento do significado de $\tan \delta$, podem-se considerar dois extremos em termos de elasticidade e viscosidade, que são o aço e a água. O aço, que é um sólido elástico possui valor de E' elevado, ou seja, a contribuição elástica predomina. Por outro lado, a contribuição viscosa é muito pequena e, conseqüentemente, o valor de E'' é muito pequeno. Dividindo-se um valor extremamente baixo (E'') por um valor extremamente alto (E'), o resultado será um valor extremamente baixo de $\tan \delta$ para o aço, tendendo a zero. No caso da água, que é um líquido viscoso, a contribuição viscosa é bastante elevada e a contribuição elástica muito baixa. Assim, a razão entre um valor muito elevado (E'') e um valor muito baixo (E') fornecerá um valor de $\tan \delta$ extremamente elevado para a água. De uma forma geral, os polímeros, que são materiais viscoelásticos possuem valores intermediários de $\tan \delta$. Materiais poliméricos rígidos e reticulados apresentam valores de $\tan \delta$ baixos, já que a contribuição elástica é maior. Da mesma forma, materiais poliméricos mais flexíveis e não reticulados apresentam valores maiores de $\tan \delta$.

2.5.4. Descrição do RPA 2000 (*Rubber Process Analyzer*)

O RPA (em inglês, *Rubber Process Analyzer*) é um reômetro dinâmico torsional, com uma cavidade constituída por dois blocos em forma de cone, entre os quais é colocada a amostra. Foi desenvolvido pela Monsanto Instruments, sendo comercializado atualmente pela empresa Alpha Technologies. Os primeiros protótipos do equipamento foram avaliados no final dos anos 80 e os instrumentos com aplicações práticas surgiram no início dos anos 90 do século passado. O equipamento (Figura 12) possui um avançado controle de temperatura e sistema automático de operação, controlados por computador, o que torna o equipamento de fácil manuseio e operação, podendo analisar desde borracha crua a compostos de borracha com cargas. Diversos testes podem ser realizados, como por exemplo varredura de frequência, deformação e temperatura. Embora os dados fornecidos pelo equipamento como módulos viscoso e elástico e tan delta forneçam informações úteis sobre as características do polímero, que podem ser relacionadas à processabilidade, os resultados devem ser analisados com cautela, já que o equipamento, operando em condições ideais de laboratório, não pode reproduzir os complexos eventos reológicos que ocorrem nos equipamentos de processamento industriais (Leblanc, 2001 e 2003).



Figura 23 – Vista do equipamento RPA 2000 acoplado ao computador (Manual do equipamento, 2003)

No RPA, a amostra é colocada na cavidade bicônica selada do equipamento, quando os blocos estão separados, o que facilita o carregamento (Figura 13). Após a introdução da amostra, a cavidade é fechada, submetendo a amostra a uma pressão de 40 bar (4MPa). A quantidade de amostra carregada no equipamento é constante, já que se deve adicionar um pequeno excesso, o qual é eliminado através de um canal de escoamento de amostra. No final do ensaio, os blocos são separados, de forma a facilitar a retirada da amostra, submetida a deformação. Durante a execução do teste, a amostra é submetida a uma deformação torsional gerando um torque, que é medido e decomposto nas componentes real e imaginária. São obtidos os dados viscoelásticos dinâmicos como G' (módulo elástico em cisalhamento), G'' (módulo viscoso em cisalhamento) e, conseqüentemente, $\tan\delta$ (Dick, 1998; Leblanc, 1994, 2001 e 2003).

O bloco inferior pode oscilar (em torsão) a freqüências e deformações controladas. O sistema de medição do torque é conectado ao rotor superior e calibrado com uma mola de torsão montada entre os dois rotores. Considera-se que o coração do equipamento é um motor especial, que pode mover o rotor inferior senoidalmente a uma ampla faixa de freqüências e deformações (Leblanc, 2001). O sistema de controle de temperatura do equipamento possui uma resolução de $0,1^{\circ}\text{C}$ que, em função da pequena espessura da amostra, permite realização de testes de 50 a 200°C . As variações de temperatura são muito rápidas, já que cada cavidade é aquecida através de um sistema operando com um controlador individual de temperatura, além de existir um sistema de fluxo forçado de ar para resfriamento do sistema (Dick, 1998; Pawlowski, 1992a).

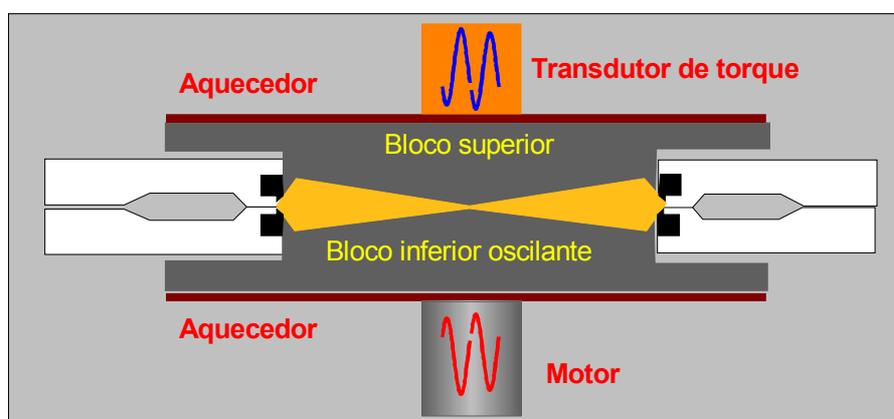


Figura 24 – Cavidade selada do RPA (Guerra, 2004)

O deslizamento do material é evitado por meio de ranhuras na parte inferior e superior do rotor (Figura 14).

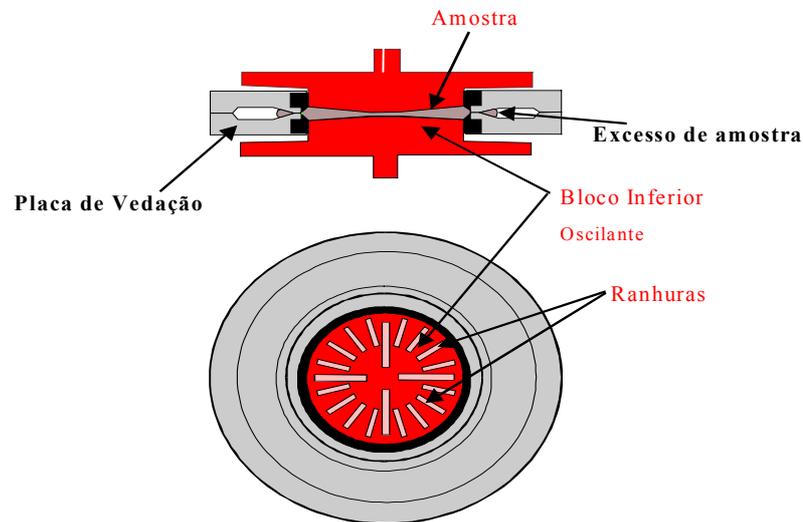


Figura 25 – Cavidade do RPA mostrando as ranhuras (Guerra, 2004)

Quando a cavidade do RPA é fechada, a amostra é comprimida e mantida sob pressão de tal forma que a parte central de ambos os rotores é separada por um intervalo de 0,25mm. Um motor move a cavidade inferior senoidalmente, o que gera uma tensão de cisalhamento na amostra e, conseqüentemente, um torque, que é medido por meio de um transdutor de torque acoplado na cavidade superior (Leblanc, 2001; Pawlowski, 1992a).

2.5.4.1. Possibilidades de testes no RPA

As possibilidades de testes no RPA são bastante diversificadas, podendo ter controle de frequência, temperatura e deformação:

- Faixa de frequência: 0,05 a 209,44 rad/s. Teste de varredura de frequência, onde a temperatura e a deformação são mantidas constantes, enquanto se varia a frequência em uma faixa determinada. Geralmente não se usa toda a faixa de frequência nos testes.

- Faixa do ângulo de deformação: $0,01^\circ$ a 90° (0,14 % a 1.256 %). Teste de varredura de deformação, onde a temperatura e a frequência são mantidas constantes, variando-se a deformação, em uma faixa determinada.
- Faixa de temperatura: 40 a 200°C . Teste de varredura de temperatura. Neste caso, a deformação e a frequência são mantidas constantes, variando-se a temperatura, em um intervalo estabelecido previamente.
- Teste de cura: Neste teste, a temperatura, a deformação e a frequência são mantidas constantes, sendo o tempo monitorado. Obtêm-se então os valores de torque mínimo, torque máximo e os tempos de cura (t_{s1} , t_{s2} , $t'50$ e $t'90$).

Em todos os testes são determinados os valores de G' , G'' e $\tan\delta$ (Leblanc, 2001 e Pawlowski, 1992a, b e c).

Em função de limitações técnicas, quanto menor a frequência e a deformação, maiores os erros experimentais. A deformação máxima é limitada em função da frequência aplicada. Por exemplo, deformação de 7% em frequência de 200 rad/s até deformação de 1.256 % em frequência de 0,1 rad/s (Leblanc, 2002).

Leblanc e colaboradores (Leblanc, 2001) utilizaram o poliestireno aniônico monodisperso com $M_w = 145.000$ g/mol e polidispersão de 1,03, e avaliaram G' e G'' , de forma a comparar os dados obtidos a partir do RPA com os obtidos em outros reômetros dinâmicos. Os autores concluíram que, na faixa de viscoelasticidade linear do material, os resultados obtidos através do RPA foram compatíveis com os obtidos em outros reômetros.

3 - Objetivos

Esta Dissertação apresenta como objetivo geral a avaliação das propriedades reológicas de diferentes copolímeros de butadieno-estireno obtidos através de reação de polimerização em emulsão a quente.

Os objetivos específicos desta Dissertação foram:

* Avaliação da influência das condições reacionais sobre a porcentagem de encolhimento no moinho; a viscosidade Mooney; a massa molar e a distribuição de massa molar e as propriedades reológicas das diferentes SBRs obtidas através de polimerização em emulsão a quente.

* Avaliação das propriedades reológicas (módulos elástico e viscoso e tan delta) por meio do Analisador de Processamento de Borracha (RPA) e viscosímetro Mooney MV 2000 de SBRs comerciais obtidas através de polimerização em emulsão a quente e a frio.

4. Materiais e Métodos

4.1. Produtos químicos

Os principais reagentes e solventes utilizados na elaboração desta Dissertação são listados a seguir:

- Ácido graxo – procedência: Braido Indústria Agroquímica; grau de pureza: comercial (mistura dos ácidos esteárico, oleico e palmítico, aproximadamente 1:1:1); usado como recebido.
- Ácido oleico vegetal – procedência: Resitec Indústrias Químicas; grau de pureza: comercial; usado como recebido.
- Azeótropo de etanol-tolueno (AET) – procedência: VETEC QUÍMICA FINA LTDA; grau de pureza: comercial; usado como recebido.
- Butadieno – procedência: BRASKEM S. A.; grau de pureza: comercial, usado como recebido.
- 2,6 Di-t-butil-hidroxi-tolueno (BHT) – procedência: QUIMIVEST Produtos Químicos; grau de pureza: alimentício; usado como recebido.
- Dietil-hidroxilamina – procedência: Atofina Produtos Químicos Ltda; grau de pureza: comercial; usado como recebido.
- Divinilbenzeno (DVB) – procedência: Dow Chemical Company; grau de pureza: comercial; usado como recebido.
- Mercaptan de n-dodecila (n-DDM) – procedência: Chevron Philips Chemical Company LP; grau de pureza: comercial; usado como recebido.
- Mercaptan de t-dodecila (t-DDM) – procedência: Atofina Produtos Químicos Ltda; grau de pureza: comercial; usado como recebido.
- ESBR 1006 (copolímero de butadieno-estireno obtido por polimerização em emulsão a quente) – procedência: Petroflex Indústria e Comércio S.A.; grau de pureza: comercial; usado como recebido.

- ESBR 1009 (copolímero de butadieno-estireno obtido por polimerização em emulsão a quente) – procedência: Petroflex Indústria e Comércio S.A.; grau de pureza: comercial; usado como recebido.
- ESBR 1011 (copolímero de butadieno-estireno obtido por polimerização em emulsão a quente) – procedência: Petroflex Indústria e Comércio S.A.; grau de pureza: comercial; usado como recebido.
- ESBR 1502 (copolímero de butadieno-estireno obtido por polimerização em emulsão a frio) – procedência: Petroflex Indústria e Comércio S.A.; grau de pureza: comercial; usado como recebido.
- Estireno – procedência: DOW BRASIL NORDESTE LTDA; grau de pureza: comercial, usado como recebido.
- Hidróxido de potássio – procedência: VETEC QUÍMICA FINA LTDA; grau de pureza: comercial; usado como recebido.
- Indicador azul de bromofenol – solução a 0,1 % em etanol preparada a partir do sal azul de bromofenol – procedência: Merck KGaA; grau de pureza: P.A.; usado como recebido.
- Indicador púrpura de metacresol – solução a 0,1 % em etanol preparada a partir do sal de púrpura de metacresol – procedência: Merck KGaA; grau de pureza: P.A.; usado como recebido.
- Solução de ácido clorídrico 0,05 N – solução preparada a partir do ácido clorídrico concentrado (36 %) – procedência: VETEC QUÍMICA FINA LTDA; grau de pureza: P.A.; usado como recebido.
- Persulfato de potássio – procedência: Degussa Initiators GmbH & Co. KG; grau de pureza: comercial; usado como recebido.
- Tetra-hidrofurano (THF) – procedência: Isofar Indústria e Comércio de Produtos Ltda; grau de pureza: P.A.; usado após filtração em membrana millipore de 0,45µm e deaeração por ultra-som.
- Tolueno – procedência: VETEC QUÍMICA FINA LTDA; grau de pureza: P.A.; usado como recebido.

4.2. Equipamentos

Além dos equipamentos e vidrarias tradicionais usados em laboratórios, foram utilizados nesta Dissertação os seguintes aparelhos:

- Agitador elétrico, marca Fisatom, modelo 713 D.
- Analisador de Processamento de Borracha, Alpha Technologies, modelo RPA 2000.
- Balança analítica, capacidade 160 g, marca Mettler, modelo AE-160.
- Banho ultra-criostato ELKA, com controlador Haake, modelo DC1.
- Cromatógrafo de exclusão por tamanho (SEC) – Marca Waters, modelo 150 C.
- Equipamento para deaeração de solvente, marca Bronson, para deaeração do tetra-hidrofurano (THF).
- Estufa com circulação forçada de ar, modelo Quimis Q-314D272, temperatura máxima de operação 200°C.
- Interface para GPC, modelo PL-DCU, marca Polymer Laboratories.
- Misturador tipo moinho de rolos de 6” para laboratório.
- Peneira com abertura de 4,0 mm com fundo e tampa.
- Placa de aquecimento e agitação, marca Fisatom, modelo 753 A.
- Refratômetro digital Reichert-Jung, modelo 10480 ABBE Mark II.
- Reator de 20 litros de capacidade, com agitação e com camisa para aquecimento com vapor ou resfriamento com água.
- Viscosímetro Brookfield, Brookfield Engineering Laboratories, INC, modelo LVDV – II PRO.
- Viscosímetro Mooney, Alpha Technologies, modelo MV 2000.

Todos os equipamentos utilizados nesta Dissertação são de propriedade da Petroflex Indústria e Comércio S.A.

4.3. Procedimentos

4.3.1. Preparo da batelada de emulsificante

No preparo da batelada de emulsificante foi utilizado um vaso de aço inox de 20 litros de capacidade com camisa para aquecimento com vapor e agitação mecânica, onde foram adicionados 7,7 kg de água desmineralizada. A água foi aquecida a 60°C e, a seguir, foram adicionados 90 g de solução aquosa de hidróxido de potássio a 50 %. Após 5 minutos, foram adicionados 200 g de ácido graxo. O sistema foi mantido sob agitação por 20 minutos a 60 °C de forma a completar a reação de saponificação.

4.3.2. Preparo da batelada do agente de transferência de cadeia

A batelada do agente de transferência de cadeia foi preparada em uma solução em estireno, de acordo com o seguinte procedimento. Em um becher de 250 ml de capacidade, sob agitação magnética e a temperatura ambiente, foram adicionados 125 g de estireno e borbulhado nitrogênio para eliminação do oxigênio presente no meio. Em seguida, foram adicionados 10 g do agente de transferência de cadeia e o sistema foi mantido sob agitação por mais 5 minutos.

Cabe ressaltar duas observações relacionadas ao preparo dessa batelada: a) a batelada foi preparada momentos antes da adição ao sistema de polimerização; b) a quantidade do agente de transferência de cadeia adicionada à batelada variou em função da viscosidade Mooney que se desejava obter para o copolímero.

4.3.3. Preparo da batelada de iniciador

A batelada de iniciador foi preparada e utilizada imediatamente antes do início da reação de polimerização, de acordo com o seguinte procedimento. Foram adicionados 195 g de água em um becher de 500 ml de capacidade mantido sob agitação a temperatura ambiente.

Em seguida, foram adicionados, lentamente, 5 g de persulfato de potássio até completa dissolução. De forma a eliminar o oxigênio presente no meio, foi borbulhado nitrogênio na batelada por 2 minutos.

4.3.4. Preparo da batelada de agente terminador

A batelada de agente terminador foi preparada de acordo com o seguinte procedimento. Foram adicionados lentamente 14 g do terminador (dietil-hidroxilamina) a 300 g de água em um becher de 1 litro de capacidade, sob agitação magnética, a temperatura ambiente, até completa dissolução. Essa batelada foi preparada próximo do término da reação de polimerização.

4.3.5. Síntese dos copolímeros

Os copolímeros de butadieno e estireno foram sintetizados via polimerização em emulsão a quente, coagulados em sistema sal-ácido e os grumos secos em estufa de circulação forçada de ar a 65°C por 18 horas.

Como a presença de oxigênio no meio reacional inibe a reação de polimerização, o reator foi inicialmente pressurizado com nitrogênio e em seguida aplicou-se vácuo. Esse processo foi repetido duas vezes.

Os componentes do sistema de polimerização foram adicionados ao reator, sob vácuo, em etapas. Primeiramente, foi adicionada a batelada de emulsificante (sabão do ácido graxo) a 70°C, depois o estireno e o agente de transferência de cadeia. Nesse momento, com o reator ainda sob vácuo, foi iniciada a transferência do butadieno (armazenado em botijão a pressão de cerca de 0,2 MPa). Normalmente, essa pressão (que corresponde a pressão de vapor do butadieno a temperatura ambiente) é suficiente para a adição da quantidade necessária de butadieno ao reator, antes que as pressões se igualem. Porém, se houver equalização das pressões, pode-se aumentar a pressão do botijão com injeção de nitrogênio. O procedimento para carregamento do butadieno no reator foi o seguinte. O botijão foi conectado ao reator

através de um tubo flexível de polietileno, que suporta pressão de até 1,2 MPa, e o sistema foi colocado sobre uma balança. De forma a retirar o ar presente no tubo que conecta o botijão ao reator, foi passada uma quantidade de butadieno suficiente para expulsar o ar da linha, através de uma válvula próxima à entrada do reator, estando a válvula para alimentação do butadieno no reator fechada. Nesse momento, a massa total do sistema foi anotada e a transferência do butadieno para o reator iniciada com a abertura da válvula de alimentação de butadieno para o reator. A quantidade de butadieno adicionada ao reator foi determinada por diferença. Finalmente, foi adicionada a batelada de iniciador através de um vaso, por diferença de pressão, e iniciada então a agitação da mistura reacional. Esse foi o momento de início da reação. O controle da reação foi acompanhado através da análise de sólidos totais. Na conversão desejada, a batelada de terminador foi adicionada ao reator e o sistema mantido sob agitação por mais 30 minutos. O látex foi então descarregado do reator e recolhido em um vaso de 20 litros de capacidade, onde depois foi coagulado e em seguida foi seco.

4.3.6. Coagulação e secagem dos copolímeros

Quantidade determinada do látex proveniente da reação foi adicionada a um vaso de 20 litros de capacidade, provido com camisa para aquecimento com vapor. O látex foi aquecido a cerca de 65°C sob agitação mecânica e o antioxidante apropriado adicionado, de forma a se obter cerca de 1 % em peso de antioxidante na borracha em base seca. Sob agitação vigorosa, foi adicionado lentamente o agente coagulante e cloreto de sódio, de forma a serem obtidos grumos não muito grandes, que dificultam a etapa de secagem. O tamanho dos grumos foi controlado pela velocidade de agitação e vazão de adição do agente de coagulação. Quanto maior for a velocidade de agitação e a vazão de adição do agente coagulante, menor é o tamanho dos grumos obtidos. Terminado o processo de coagulação, foi iniciada a lavagem com água desmineralizada, para a retirada dos resíduos da coagulação. Em seguida, os grumos foram colocados em uma peneira de aço inox para secagem em estufa com circulação forçada de ar a 65°C por 18 horas ou até que não se verificasse a presença de umidade nos grumos de borracha.

4.3.7. Determinação do teor de sólidos totais do látex

A determinação do teor de sólidos totais no látex é uma medida importante para o acompanhamento da reação de polimerização e para definir o momento em que a reação deve ser interrompida para se obter a conversão desejada.

Nessa determinação, uma pequena quantidade de amostra coletada do reator foi aerada, de forma a eliminar os monômeros residuais. Pesou-se cerca de 1 grama dessa amostra em uma cápsula de alumínio (previamente tarada), com precisão de 0,001g e adicionou-se pequena quantidade de acetona suficiente apenas para coagular o látex. A seguir, a amostra foi colocada sob uma lâmpada de infra-vermelho por tempo suficiente para que o conjunto cápsula mais polímero seco tivesse peso constante. O conjunto foi então pesado e o teor de sólidos totais foi calculado pela equação (16) (Petroflex, 2005 a).

$$\text{ST, \%} = \frac{(m_1 - m_2)}{m} \times 100 \quad \text{equação (16)}$$

Onde:

m_1 - massa do conjunto cápsula mais polímero seco, g

m_2 - massa da cápsula vazia, g

m - massa da amostra, g

4.3.8. Determinação do teor de ácido orgânico do copolímero de ESBR

Os ácidos orgânicos são ácidos graxos ou resinosos provenientes do emulsificante presente no meio reacional durante o processo de polimerização que, após o processo de coagulação em pH ácido, transforma o sabão do emulsificante novamente em ácido orgânico. O teor de ácido orgânico na borracha crua é uma especificação importante já que, em função de ser também um auxiliar de processamento, afeta as características de processamento da borracha (Ramirez, 2004).

A borracha seca foi laminada em moinho de rolos em tiras finas com espessura definida (ASTM D 5774), pesadas e colocadas em frasco de extração. A extração foi feita com o azeótropo etanol-tolueno (AET) por 30 minutos.

Após a extração, o extrato da amostra foi colocado em um balão volumétrico e resfriado a temperatura ambiente. Uma quantidade definida desse extrato foi titulada com solução aquosa de NaOH 0,05 N, usando-se como indicador o púrpura de metacresol. O teor de ácido orgânico foi calculado de acordo com a equação (17) (ASTM D 5774).

$$\% \text{ Ácido orgânico} = \frac{V \times N \times M}{W} \times 100 \quad \text{equação (17)}$$

Onde:

V - Volume da solução aquosa de NaOH consumido na titulação da amostra, ml

N - Normalidade da solução aquosa de NaOH

M - Miliequivalente-grama do ácido orgânico correspondente

W - Massa da amostra, g

4.3.9. Determinação do teor de sabão do copolímero de ESBR

Normalmente, o teor de sabão nas SBRs é baixo já que, como visto anteriormente, a coagulação se dá em meio ácido e a maior parte do sabão (emulsificante) é convertido em ácido orgânico. Assim, o teor de sabão na borracha também é outra propriedade importante, já que pode indicar a qualidade da coagulação, ou a eficiência da lavagem dos grumos de borracha.

Na determinação do teor de sabão foi utilizado o mesmo procedimento empregado na determinação do teor de ácido orgânico, exceto que a titulação foi feita com solução aquosa de HCl 0,05 N e o indicador foi o azul de bromofenol. O teor de sabão foi calculado de acordo com a equação (18) (ASTM D 5774).

$$\% \text{ Sab\~{a}o} = \frac{V \times N \times M}{W} \times 100 \quad \text{equa\~{c}\~{a}o (18)}$$

Onde:

V - Volume da solu\~{c}\~{a}o aquosa de HCl consumido na titula\~{c}\~{a}o da amostra, ml

N - Normalidade da solu\~{c}\~{a}o aquosa de HCl

M - Miliequivalente-grama do sab\~{a}o correspondente

W - Massa da amostra, g

4.3.10. Determina\~{c}\~{a}o do teor de mat\~{e}ria vol\~{a}til do copol\~{i}mero de ESBR

A mat\~{e}ria vol\~{a}til refere-se principalmente ao teor de umidade presente no copol\~{i}mero de ESBR. \u00c9 uma caracter\u00edstica importante do copol\~{i}mero, pois teores elevados de umidade afetam propriedades importantes, principalmente a viscosidade Mooney. O teor de mat\~{e}ria vol\~{a}til indica a efici\~{e}ncia da etapa de secagem dos grumos de borracha.

Nesta determina\~{c}\~{a}o, uma amostra de 250 g de SBR foi passada no moinho de rolos a 100 \u00b0C, com uma dist\~{a}ncia entre rolos de $0,25 \pm 0,05$ mm, at\~{e} que toda a umidade do pol\~{i}mero fosse eliminada. Isso foi conseguido passando-se a amostra no moinho em per\u00edodos de tempo definidos at\~{e} que a massa do laminado de borracha fosse constante (ASTM D 5668).

A porcentagem de mat\~{e}ria vol\~{a}til foi calculada de acordo com a equa\~{c}\~{a}o (19):

$$\% \text{ mat\~{e}ria vol\~{a}til (MV)} = \frac{A - B}{A} \times 100 \quad \text{equa\~{c}\~{a}o (19)}$$

Onde:

A - massa original da amostra, g

B - massa da amostra ap\u00f3s passagem no misturador, g

4.3.11. Determinação do teor de cinzas do copolímero de ESBR

Durante o processo de coagulação, os grumos de borracha são lavados com água para retirada de resíduos, que consistem basicamente de sais provenientes coagulação ácida. Porém, nem todos os resíduos são eliminados e a fração que permanece no polímero constitui as cinzas. Valores elevados de cinzas na borracha indicam que a etapa de lavagem não foi eficiente.

Na determinação do teor de cinzas, 3 g de uma amostra de borracha laminada foram pesados, com precisão de 0,1 mg, em um cadinho de porcelana de 75 ml de capacidade. O conjunto foi colocado em uma mufla a $550 \pm 25^\circ\text{C}$ até que toda a matéria orgânica fosse oxidada. O cadinho foi retirado da mufla, colocado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente e pesado com precisão de 0,1 mg (ASTM D 5667).

O teor de cinzas foi calculado de acordo com a equação (20):

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{A - B}{C} \times 100 \quad \text{equação (20)}$$

Onde:

A- massa do cadinho + resíduo, g

B - massa do cadinho vazio, g

C - massa da amostra, g

4.3.12. Determinação do teor de estireno incorporado no copolímero de ESBR

A determinação do teor de estireno incorporado à cadeia do copolímero foi realizada por meio de medidas de índice de refração. Foi necessário submeter a amostra (tira com 13 x 25 mm) a uma extração prévia, com o azeótropo etanol-tolueno para que as substâncias não poliméricas presentes no copolímero fossem extraídas. A tira da amostra foi colocada entre folhas de alumínio e prensada a 10,34 MPa a $100 \pm 5^\circ\text{C}$ por 8 minutos e deixada resfriar por

10 minutos. A lâmina de alumínio com a amostra foi cortada em tiras de 0,5 cm de largura. Um dos lados da lâmina foi descartado e o outro, com a amostra, foi colocado transversalmente sobre o prisma do refratômetro. Após a amostra ficar 1 minuto em repouso para atingir a temperatura de 25°C, foi realizada a leitura do índice de refração (ASTM D 5775).

Com o auxílio de uma tabela da norma ASTM D 5775, os valores do índice de refração foram correlacionados com o teor de estireno incorporado ao copolímero (Petroflex, 2005 b)

4.3.13 - Determinação do grau de encolhimento no moinho do copolímero de ESBR

A determinação do encolhimento de borrachas tipo SBR após o processamento é importante em diversas aplicações. Pode ser usado para controle da especificação do material. Geralmente, quanto menor o encolhimento da borracha, maior a sua componente elástica.

Nesta determinação, a amostra foi inicialmente preparada em um moinho de rolos padrão de laboratório. Após a amostra ser passada pelo moinho a $50 \pm 5^\circ\text{C}$, com separação entre os rolos de $0,6 \pm 0,1$ mm, a mesma foi cortada em um molde padrão (150 mm x 100 mm) e as suas dimensões iniciais foram medidas. A amostra foi colocada em uma estufa com circulação forçada de ar a 100°C por uma hora. Em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e as suas dimensões finais foram medidas. A porcentagem de encolhimento foi calculada de acordo com a equação (21) (ASTM D 1917).

$$E = \frac{(L_0 - L)}{L_0} \times 100 \quad \text{equação (21)}$$

Onde:

E - Encolhimento, %

L_0 - Comprimento original da amostra, que corresponde ao comprimento do molde, 150 mm

L - Comprimento médio de três medidas da amostra encolhida após o aquecimento e resfriamento, mm

4.3.14. Determinação da massa molar e da distribuição da massa molar do copolímero ESBR

A massa molar e a distribuição da massa molar dos copolímeros foram determinados por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), utilizando-se tetra-hidrofurano (THF) como solvente da fase móvel sob um fluxo de 1 mL/min, a uma temperatura de 30°C. Foi utilizado um conjunto de 6 colunas Styragel de diferentes porosidades (uma coluna de 500 Å, uma de 10³ Å, duas de 10⁴ Å e duas de 10⁵ Å). Foi utilizada uma curva de calibração construída com padrões de poliestireno monodispersos (Glöckner, 1996). As amostras de borracha foram solubilizadas em tetra-hidrofurano a uma concentração de 0,1 % p/v e 400 µL da solução injetados através de um injetor automático. Para a determinação das massas molares e da distribuição das massas molares, foi utilizado o *software* Millenium da Waters (Petroflex 2005 c).

4.3.15. Determinação da viscosidade Mooney do copolímero de ESBR

Antes da determinação da viscosidade Mooney, a amostra foi preparada de acordo com seguinte o procedimento: 250 ± 5 g de amostra foram passados no moinho de rolos a 50 ± 5°C, com a distância entre os rolos mantida constante em 1,4 ± 0,1 mm. A amostra foi imediatamente dobrada e submetida à segunda passagem. Este procedimento foi repetido nove vezes. Na décima e última passagem, a amostra foi inserida no moinho sem ser dobrada. A amostra foi cortada em dois pedaços de 27 ± 3 g, com dimensões apropriadas para se ajustar ao molde do equipamento.

A amostra preparada foi então perfurada no centro, de forma a facilitar a centralização da haste do rotor. A determinação da viscosidade Mooney da amostra foi realizada através do valor do torque do rotor envolvido com a amostra, que girou lenta e continuamente por um período de tempo especificado. A resistência que a borracha proporciona a essa rotação foi medida em unidades de viscosidade Mooney. Os testes foram realizados na temperatura de 100 ± 0,5 °C, de acordo com a norma ASTM D 1646.

4.3.16. Determinação da viscosidade Brookfield em solução do copolímero de ESBR

Embora o método seja denominado determinação da viscosidade em solução, é importante ressaltar que o polímero está inchado com o solvente e não representa uma solução verdadeira.

Nesta determinação, a amostra de borracha foi cortada em pequenos pedaços e depois passada em peneira com abertura de malha de 4,0 mm. Quantidade suficiente de borracha foi pesada para que a solução do copolímero ficasse com concentração de 4 % em tolueno. A mistura foi colocada sob agitação a 2.000 rpm até que todo o polímero inchasse no solvente.

Antes da determinação da viscosidade Brookfield foram retiradas todas as bolhas de ar do meio. A amostra foi colocada em banho termostaticado até que o equilíbrio térmico fosse atingido a 25°C e realizada a leitura no viscosímetro. O resultado da viscosidade em solução foi expresso em cp (centipoise) (Petroflex, 2005 d).

4.3.17. Determinação dos módulos elástico e viscoso e da tan delta dos copolímeros

Os módulos elástico e viscoso e a tangente delta dos copolímeros foram determinados por meio do Analisador de Processamento de Borracha (RPA).

O RPA é um aparelho de teste reológico mecânico dinâmico que, como visto na Revisão Bibliográfica, pode operar em diferentes modos de varredura: varredura de frequência (deformação e temperatura mantidas constantes); varredura de deformação (frequência e temperatura mantidas constantes) e em varredura de temperatura (deformação e frequência mantidas constantes).

Os diferentes protocolos (varredura de frequência, de deformação e varredura sob altas deformações) foram utilizados para cada estudo em função da informação que o equipamento fornece em cada teste. Por exemplo, no teste com varredura de frequência, avaliou-se a resposta de tan delta, que é uma indicação do grau da contribuição da componente elástica ou viscosa do polímero, que por sua vez está relacionado ao grau de reticulação e/ou ramificação, sendo portanto adequado para avaliar a influência do teor do agente de reticulação adicionado ao sistema de polimerização sobre as propriedades reológicas das diferentes SBRs, bem como

a influência do modificador e da conversão da reação de polimerização. O teste com varredura de deformação é adequado para avaliar o grau de relaxação do polímero. Neste teste foram comparadas duas SBRs comerciais obtidas por polimerização em emulsão a quente (SBRs 1006 e 1011) e uma SBR comercial obtida por polimerização em emulsão a frio (SBR 1502). O teste com varredura sob altas deformações, em que o material é submetido a duas deformações, uma imediatamente seguida da outra, é adequado para a avaliação do grau de armazenamento da energia elástica do polímero. Neste teste, foram comparadas duas SBRs obtidas por polimerização em emulsão a quente, sendo uma não reticulada (SBR 1006) e outra reticulada (SBR 1009).

Os três diferentes protocolos são descritos a seguir:

4.3.17.1. Teste de varredura de frequência, com temperatura e ângulo de deformação constantes

O objetivo desse protocolo foi avaliar a resposta de tan delta em varredura de frequência dos copolímeros de SBR obtidos por polimerização em emulsão a quente, variando-se, separadamente, o teor do agente de reticulação, o teor do agente de transferência de cadeia adicionados ao sistema de polimerização e a conversão da reação de polimerização.

Temperatura: 100°C

Varredura de frequência: 0,03; 0,06; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 e 33,0 Hz.

Ângulo de deformação: 1° (14 %)

4.3.17.2. Teste de varredura sob altas deformações, com temperatura e frequência constantes

Com o objetivo de avaliar a resposta do torque elástico (S') dos copolímeros comerciais de SBR 1006 e 1009, foi realizada varredura sob altas deformações, em frequência constante de 0,1 Hz e temperatura constante de 100°C.

Temperatura: 100°C

Frequência: 0,1 Hz

Foram realizadas duas varreduras de deformação, uma seguida da outra:

1ª Varredura de deformação: 20, 30, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80 e 90 graus.

2ª Varredura de deformação: 20, 30, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80 e 90 graus.

4.3.17.3. Teste de varredura de deformação, com temperatura e frequência constantes

O objetivo desse protocolo foi avaliar a resposta dos módulos elástico (G'), viscoso (G'') e $\tan \delta$ dos copolímeros comerciais de SBR 1006, 1011 e 1502 em varredura de deformação, submetidos a frequência constante de 1 Hz e temperatura constante de 100°C.

A amostra, em repouso, foi submetida a pré-aquecimento a 100°C por 3 minutos. Logo em seguida, foi submetida a deformação de 0,05 grau e frequência de 1 Hz por 30 segundos e então iniciada a varredura de deformação.

Temperatura: 100°C

Frequência: 1 Hz

Varredura de deformação: 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 graus.

4.3.18. Teste de relaxação de tensão

Este teste teve como objetivo avaliar a diferença de comportamento das SBRs 1006, 1009 e 1502 em relação à relaxação de tensão no viscosímetro Mooney MV 2000.

O viscosímetro Mooney, além de determinar a viscosidade Mooney, também é capaz de realizar o teste de relaxação de tensão (*stress relaxation*). O teste consiste na determinação usual da viscosidade Mooney, compreendendo o tempo de um minuto em que a amostra fica em repouso e é aquecida na temperatura do teste. Após esse período, o rotor começa a girar e, após quatro minutos, é determinado o valor da viscosidade Mooney. Finalizada a determinação da viscosidade Mooney, o rotor pára abruptamente e o torque ou a tensão

decrece com o tempo a uma taxa que depende da borracha que está sendo testada. Geralmente, o teste dura 5 minutos (300 segundos).

O teste de relaxação de tensão deve conter as informações mostradas no exemplo a seguir:

66,5 = MML 1+ 4 (100°C) + 300 s SR

Onde:

66,5 significa o valor da viscosidade Mooney, o primeiro M indica que a borracha foi laminada no moinho, o segundo M indica Mooney, L indica o uso do rotor grande (S indicaria o uso do rotor pequeno), 1 é o tempo em minutos que a amostra é aquecida, antes de começar o teste, 4 é o tempo em minutos de duração do teste de determinação da viscosidade Mooney, 100°C é a temperatura do teste, 300 s é o tempo em segundos de realização do teste de relaxação de tensão, SR (*stress relaxation*) (ASTM D 1646).

No teste de relaxação de tensão são determinadas as propriedades X30, X60, X90, X180, X240, X300, TX50, TX60, TX70, TX80 e *slope* (inclinação da reta do gráfico viscosidade Mooney *versus* tempo em escala logarítmica).

Quando X30 = 75,34 %, significa que em 30 segundos, a partir do início do teste de relaxação, a viscosidade Mooney decresceu 75,34 % do valor inicial, ou seja, se a viscosidade inicial era 100, nos 30 segundos decresceu 75,34 unidades, ficando com Mooney de 24,66. É importante ressaltar que esta é a interpretação que consta na norma ASTM D 1646. Porém, como o gráfico é construído a partir dos valores de Mooney finais, o equipamento já faz a diferença e expressa o resultado de X30 = 24,66 %.

Quando TX80 = 75,8 segundos, significa que em 75,8 segundos, a partir do início do teste de relaxação, a viscosidade Mooney decresceu 80 % do valor inicial, ou seja, se a viscosidade inicial era 100, nos 75,8 segundos decresceu 80 unidades, ficando com Mooney de 20. Neste caso, o equipamento expressa o resultado de acordo com a interpretação da norma ASTM D 1646. Para os valores de X60, X90, X180, X240, X300, TX50, TX60 e TX70, a interpretação é semelhante.

5. Resultados e discussão

5.1. Avaliação da influência das condições reacionais sobre as propriedades dos copolímeros de SBR obtidos através de polimerização em emulsão a quente

A seguir será apresentado um estudo sobre a influência das condições reacionais (teor de agentes de reticulação, de modificação de cadeia e de terminação e conversão da reação) sobre as propriedades de três diferentes copolímeros de butadieno-estireno sintetizados por processo de polimerização em emulsão a quente.

5.1.1. Influência do teor do agente de reticulação sobre as propriedades do copolímero de SBR obtido por polimerização em emulsão a quente

Foram realizadas onze reações de polimerização em emulsão a quente de acordo com o descrito no item 4.3.5. As quantidades de todos os componentes na reação de polimerização foram mantidas constantes, variando-se apenas a quantidade do agente de reticulação. A Tabela 6 apresenta as características dos copolímeros obtidos. A conversão da reação foi a

Tabela 6 - Características dos copolímeros obtidos em função do teor do agente de reticulação adicionado ao sistema de polimerização

Teor de DVB (pcm)	Grau de encolhimento (%)	<i>Slope</i>	Viscosidade da solução (cp)	Viscosidade Mooney (ML (1+4))
0,20	63	-0,283	140	59
0,30	52	-0,270	340	66
0,43	28	-0,246	445	72
0,45	20	-0,269	565	65
0,46	27	-0,269	750	63
0,48	18	-0,259	555	68
0,50	16	-0,258	445	62
0,51	27	-0,237	745	74
0,52	18	-0,259	560	60
0,55	18	-0,241	590	73
0,60	18	-0,238	415	64

pcm = parte por cem partes de monômeros. *Slope* = inclinação da reta do gráfico viscosidade Mooney x tempo em escala logaritimica no teste de relaxação de tensão

mesma nas onze reações de polimerização. O látex foi coagulado de acordo com o descrito no item 4.3.6.

O grau de encolhimento no moinho é uma medida que indica o grau de reticulação da cadeia polimérica. O resultado, em porcentagem, indica o quanto o polímero encolheu em relação às suas dimensões originais, após passagem no moinho. De uma forma geral, materiais poliméricos muito reticulados apresentam valores baixos de encolhimento no moinho.

A Figura 15 mostra a relação entre a quantidade de DVB adicionada ao sistema de polimerização e o encolhimento no moinho. Pode-se observar que, à medida que a quantidade de DVB aumentou, o encolhimento no moinho diminuiu.

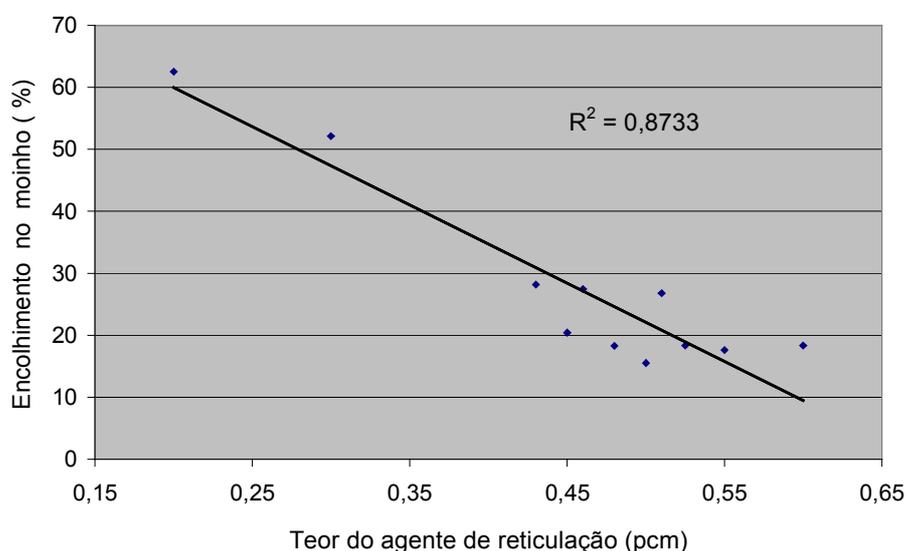


Figura 26 – Influência do teor de DVB sobre o grau de encolhimento no moinho em uma série de SBRs

O *slope* é uma medida adimensional determinada pelo viscosímetro Mooney MV 2000 e está intimamente relacionada ao grau de reticulação do polímero, ou seja, quanto menor o valor absoluto do *slope*, mais reticulado está o polímero. A Figura 16 mostra a influência da quantidade de DVB adicionada ao sistema de polimerização sobre o *slope*.

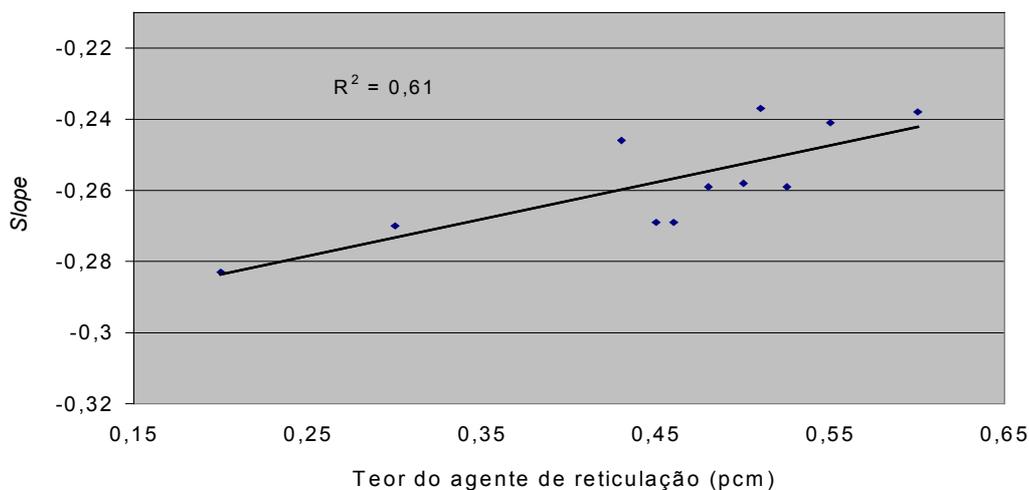


Figura 27 – Influência da quantidade de DVB adicionada ao sistema de polimerização sobre o *slope* em uma série de SBRs

A Figura 17 mostra a relação entre a viscosidade da solução do polímero e a quantidade do agente de reticulação adicionada ao sistema de polimerização. Foi observado que há uma tendência de aumento da viscosidade da solução com o aumento do teor do agente de reticulação incorporado no copolímero. Deve ser ressaltado que o material analisado não é uma solução e sim um polímero inchado em solvente, o que ocasionou dificuldade de reprodução do teste e, conseqüentemente, dispersão de resultados.

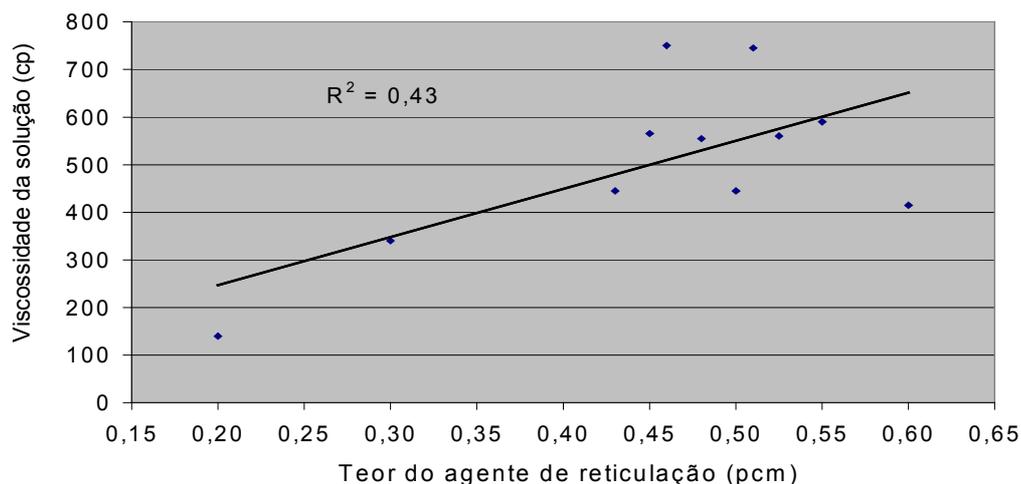


Figura 28 – Influência do teor de DVB sobre a viscosidade da solução em uma série de SBRs

O copolímero obtido com teor do agente de reticulação de 0,6 pcm apresentou viscosidade abaixo do esperado. Este comportamento pode ser atribuído ao fato do copolímero, estando mais reticulado, apresentar maior dificuldade do solvente penetrar nos espaços intermoleculares, diminuindo a solvatação do polímero e, portanto, reduzindo a sua viscosidade.

A Figura 18 mostra a relação entre a viscosidade Mooney do copolímero e a quantidade do agente de reticulação adicionada no sistema de polimerização.

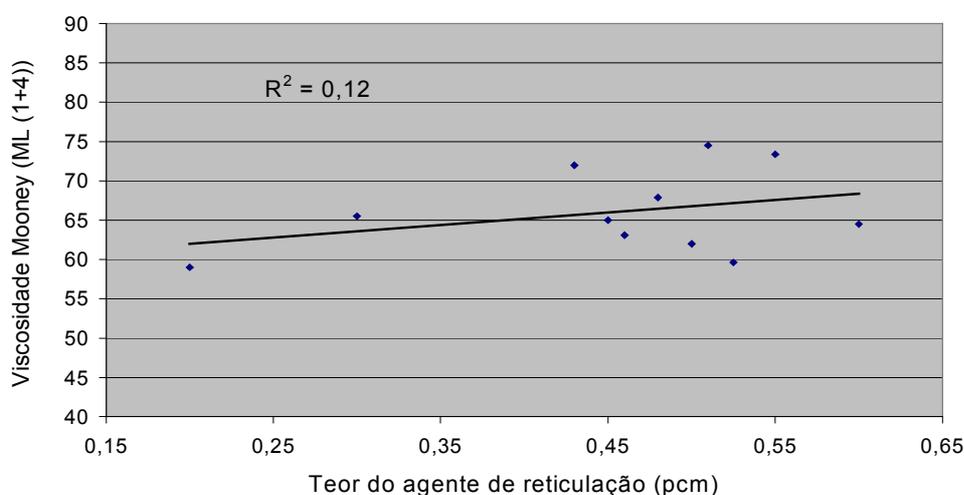


Figura 29 - Relação entre a quantidade de DVB adicionada ao sistema de polimerização e a viscosidade Mooney em uma série de SBRs. Temperatura do teste no viscosímetro Mooney, 100°C

Observa-se na Figura 18 que a viscosidade Mooney depende pouco do teor de DVB adicionado ao sistema de polimerização.

Como visto na Revisão Bibliográfica, este comportamento pode ser atribuído ao fato de a viscosidade Mooney ser uma propriedade intimamente relacionada à quantidade do agente de transferência de cadeia adicionada ao sistema de polimerização, que foi constante nestes experimentos.

Os copolímeros obtidos com esses diferentes teores de agente de reticulação foram avaliados também quanto à resposta de tan delta no RPA. A Figura 19 mostra o gráfico da resposta de tan delta em varredura de frequência a 100°C, de acordo com o descrito no item 4.3.17.1.

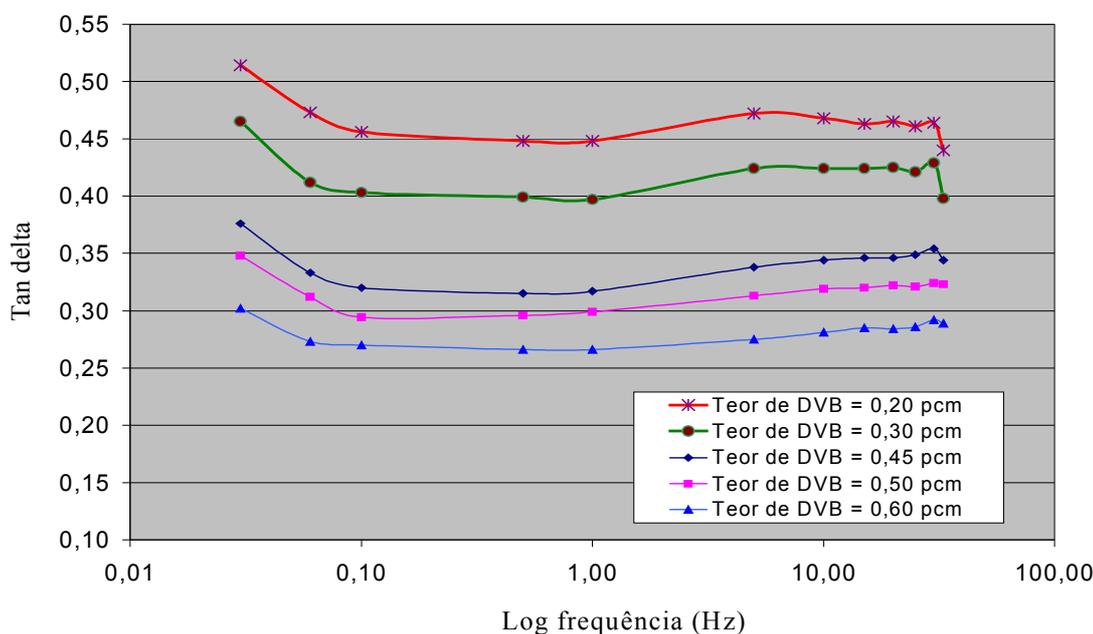


Figura 30 – Influência do teor de DVB na tan delta de uma série de SBRs submetidas ao ensaio do RPA em varredura de frequência. Temperatura do teste no RPA, 100 °C

A Figura 19 mostra que, à medida que a quantidade de DVB adicionada ao sistema de polimerização aumentou, a curva correspondente de tan delta *versus* frequência assumiu posições cada vez mais baixas no gráfico. Como a grandeza tan delta, por definição, é a razão entre a componente viscosa e a componente elástica do polímero, valores relativamente altos de tan delta indicam que a contribuição da componente viscosa é maior, enquanto valores relativamente baixos de tan delta indicam que a contribuição da componente elástica no polímero é maior. Polímeros reticulados apresentam estrutura rígida e, conseqüentemente, maior contribuição da componente elástica, o que foi observado no gráfico da Figura 19, onde o valor de tan delta diminuiu à medida que o teor de DVB no polímero aumentou.

Embora tenham sido realizados 11 experimentos para a avaliação das propriedades do copolímero em função do teor do agente de reticulação, para a avaliação da resposta de tan delta (em varredura de frequência) no RPA, foram analisados apenas os cinco copolímeros com teores do agente de reticulação de 0,20; 0,30; 0,45; 0,50 e 0,60, devido à baixa disponibilidade do equipamento.

5.1.2. Influência da conversão da reação de polimerização sobre as propriedades do copolímero de SBR obtido por polimerização em emulsão a quente

Foram realizadas três reações de polimerização em emulsão a quente de acordo com o descrito no item 4.3.5. Foi variada a conversão da reação de polimerização, que foi monitorada pela análise de sólidos totais. As demais variáveis foram mantidas constantes. Neste estudo não foi adicionado agente de reticulação ao sistema de polimerização. O látex foi coagulado de acordo com o descrito no item 4.3.6. A Tabela 7 apresenta as características dos copolímeros obtidos.

A viscosidade Mooney é uma propriedade do polímero que, de uma forma geral, está intimamente relacionada à massa molar do polímero. No sistema de polimerização em cadeia, quanto maior a conversão da reação de polimerização, maior a massa molar do polímero (Blackley, 1975).

Tabela 7 - Características dos copolímeros obtidos em diferentes conversões da reação de polimerização

Teor de modificador (pcm)	Temperatura (°C)	Conversão (%)	ST do látex (%)	VM (ML (1+4))	$M_n \times 10^3$ (g/mol)	$M_w \times 10^3$ (g/mol)	M_w/M_n
0,21	50	50	22,2	37	74	295	3,98
0,21	50	60	25,6	50	83	362	4,36
0,21	50	70	29,9	80	86	416	4,82

pcm= parte por cem partes de monômeros, ST= sólidos totais, VM= Viscosidade Mooney

A Figura 20 mostra a curva de distribuição de massa molar dos copolímeros obtidos em diferentes conversões da reação de polimerização. As análises foram realizadas de acordo com o descrito no item 4.3.14.

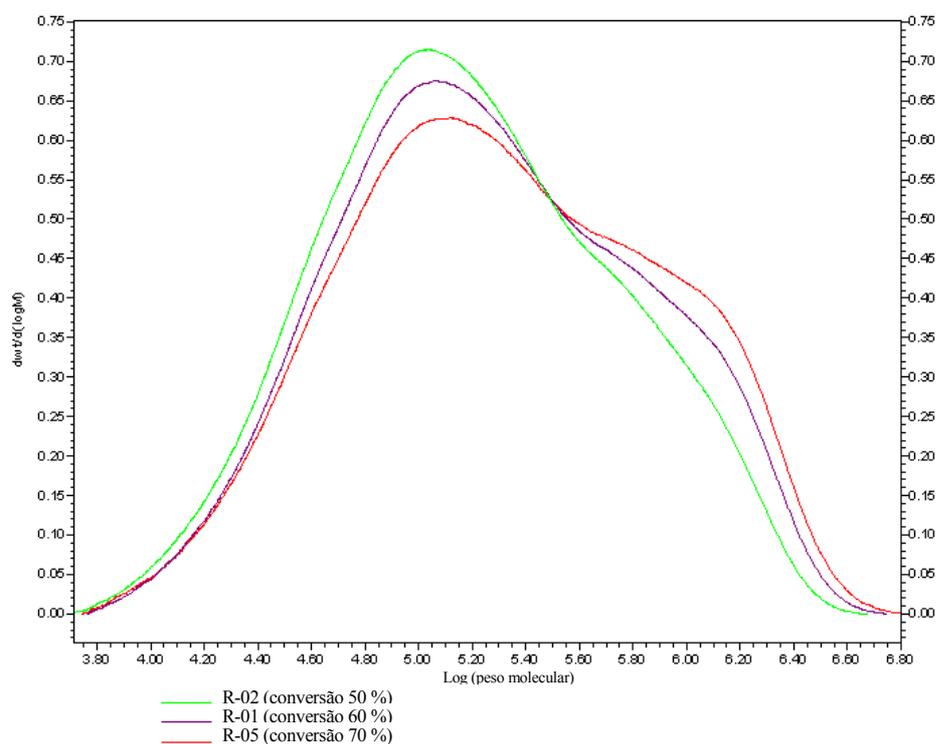


Figura 31 - Curvas de distribuição de massa molar dos copolímeros de SBR obtidos em diferentes conversões da reação de polimerização

Na Figura 20, quanto mais deslocada para a direita está a curva, maior é a proporção de frações com maior massa molar, o que contribui para aumentar o massa molar média do polímero.

Foi observado que o deslocamento da curva para a direita aumentou com o aumento da conversão de polimerização (de 50 para 70 %).

A partir dos resultados obtidos da análise da cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), Tabela 7, foram construídos os gráficos de massa molar numérica média e ponderal média em função da conversão da reação de polimerização.

As Figuras 21 e 22 mostram a influência da conversão da reação de polimerização sobre a massa molar numérica média e ponderal média, respectivamente. Foi observado que as massas molares, tanto o M_n quanto o M_w , aumentaram com o aumento da conversão da reação de polimerização.

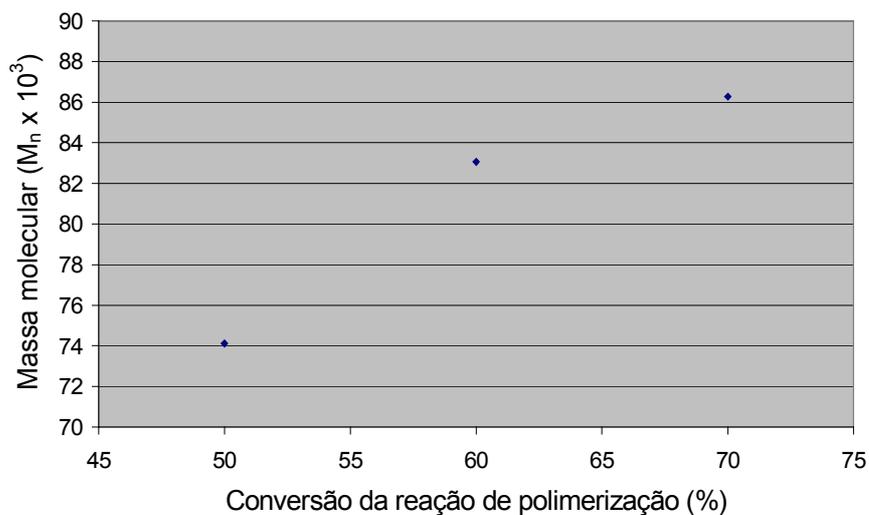


Figura 32 – Influência da conversão da polimerização sobre a massa molar numérica média de uma série de SBRs

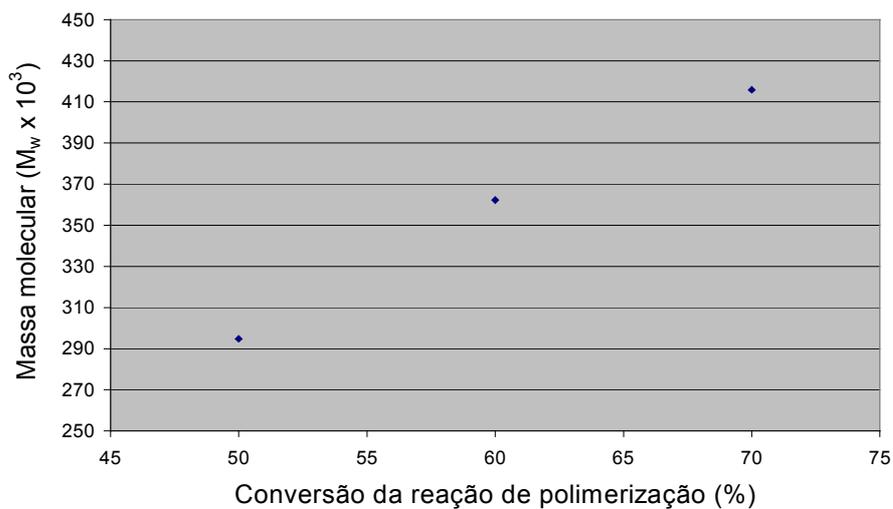


Figura 33 – Influência da conversão da polimerização sobre a massa molar ponderal média de uma série de SBRs

Os copolímeros obtidos em diferentes conversões de polimerização foram analisados também quanto à viscosidade Mooney. Os resultados estão na Tabela 7. A Figura 23 mostra que a viscosidade Mooney dos copolímeros, conforme esperado, aumentou com o aumento da conversão da reação de polimerização.

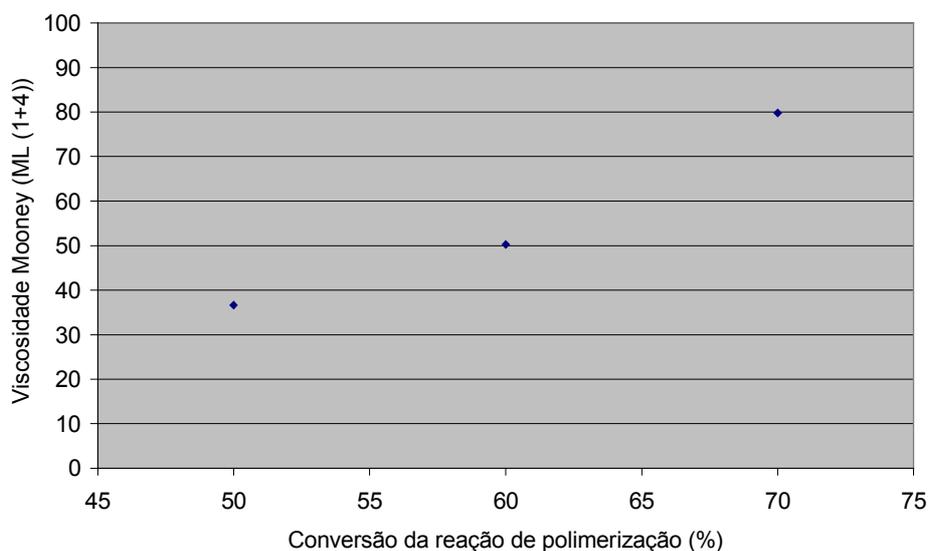


Figura 34 – Influência da conversão da polimerização sobre a viscosidade Mooney de uma série de SBRs

É importante ressaltar que outra variável importante para o controle da massa molar, como visto na Revisão Bibliográfica, é o teor de agente modificador de cadeia adicionado ao sistema de polimerização. Porém, como o objetivo neste estudo foi observar a influência da conversão da reação de polimerização sobre a viscosidade Mooney, o teor do modificador de cadeia adicionado ao sistema de polimerização foi mantido constante nas três reações de polimerização realizadas.

Os copolímeros obtidos em diferentes conversões de polimerização também foram analisados por RPA (resposta de tan delta em varredura de frequência) de acordo com o protocolo descrito no item 4.3.17.1.

A Figura 24 mostra a variação de tan delta em varredura de frequência. Observa-se que a variação da conversão da polimerização produziu copolímeros com características diferentes em relação à resposta de tan delta em varredura de frequência.

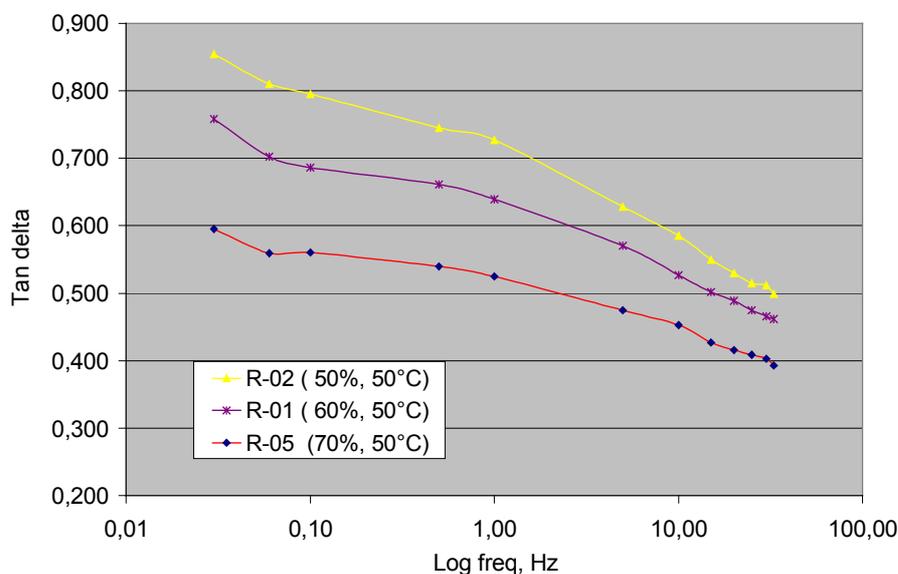


Figura 35 - Variação de tan delta em varredura de frequência para as SBRs obtidas em diferentes conversões da polimerização. Temperatura do teste no RPA, 100°C

De acordo com a análise por cromatografia de exclusão por tamanho, discutida anteriormente, verificou-se que a massa molar do copolímero aumentou com o aumento da conversão da reação de polimerização. De uma forma geral, quanto maior a massa molar do copolímero, maior é a proporção de entrelaçamentos entre as cadeias, tornando a contribuição da componente elástica no copolímero maior. Como a grandeza tan delta é a razão entre a componente viscosa e a componente elástica, quanto maior a contribuição da componente elástica no copolímero, menor o valor de tan delta (Ferry, 1970), o que foi observado na Figura 24, onde o copolímero obtido com conversão mais elevada, e portanto com massa molar maior, apresentou menores valores de tan delta.

5.1.3. Influência dos teores dos agentes terminador e modificador sobre as propriedades do copolímero de SBR obtido por polimerização em emulsão a quente

Foram realizados oito experimentos em planta piloto conforme descrito no item 4.3.5. Em três desses experimentos foi variada a quantidade de agente terminador e nos outros cinco

variou-se a quantidade de agente modificador (Tabela 8). A quantidade de iniciador foi mantida constante em todos os experimentos. O látex foi coagulado e seco de acordo com o descrito no item 4.3.6 e analisado quanto à viscosidade Mooney e por meio do RPA.

Tabela 8 - Condições reacionais para a síntese dos copolímeros e suas características

Reação	[TM] (pcm)	[MOD] (pcm)	VM (ML 1+4))	$\overline{M}_n \times 10^3$ (g/mol)	$\overline{M}_w \times 10^3$ (g/mol)	M_w/M_n
Variação do teor de agente terminador						
R-15	0,10	0,20	82	68	433	6,40
R-14	0,12	0,20	84	72	311	4,33
R-13	0,14	0,20	78	78	354	4,53
Variação do teor de agente modificador						
R-17	0,16	0,15	105	75	429	5,72
R-26	0,16	0,17	93	61	347	5,67
R-27	0,16	0,20	85	72	391	5,42
R-16	0,16	0,25	61	59	302	5,12
R-18	0,16	0,30	43	61	321	5,23

[TM] = teor de agente terminador adicionado ao sistema de polimerização, pcm = parte por cem partes de monômeros, [MOD] = teor de agente modificador adicionado ao sistema de polimerização, VM = viscosidade Mooney, M_n = Massa molar numérica média, M_w = Massa molar ponderal média

A Figura 25 mostra a relação entre a viscosidade Mooney e o teor de agente modificador.

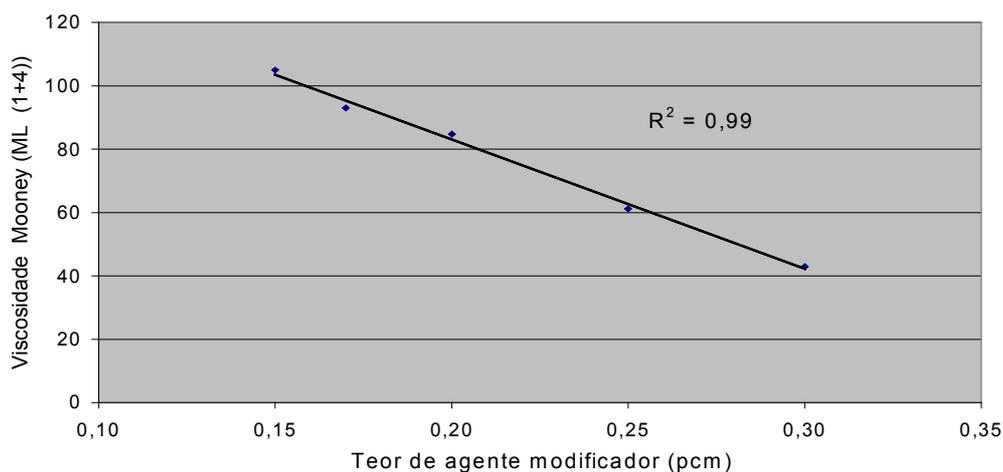


Figura 36 – Variação da viscosidade Mooney do copolímero de SBR em função do teor de agente modificador adicionado ao sistema de polimerização

Conforme já visto na Revisão Bibliográfica, quanto maior é o teor de agente modificador adicionado ao sistema de polimerização menor a massa molar e, conseqüentemente, a viscosidade Mooney do polímero.

A Figura 26 mostra o gráfico da resposta de tan delta em função da frequência obtido no RPA, de acordo com as condições de teste descritas no item 4.3.17.1.

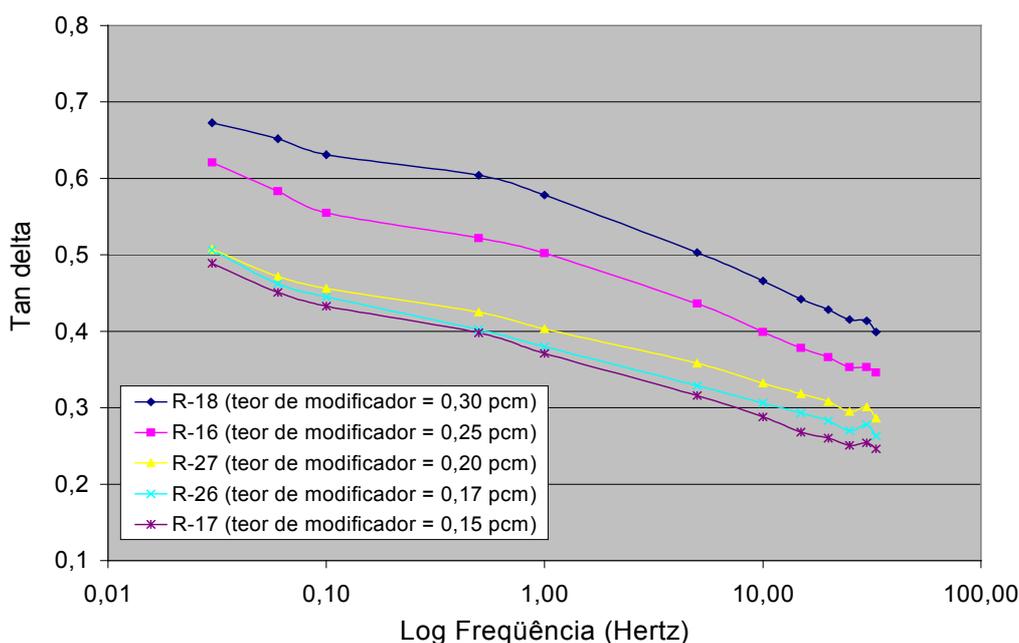


Figura 37– Variação de tan delta em varredura de frequência para os copolímeros obtidos com diferentes teores de agente modificador

Foi observado no gráfico da Figura 26 que a variação da quantidade de agente modificador adicionada ao sistema de polimerização produziu copolímeros com características diferentes em relação à resposta de tan delta em varredura de frequência.

No sistema de polimerização em emulsão, à medida que a massa molar da cadeia aumenta, a probabilidade de ocorrer reações de transferência de cadeia também aumenta, tornando o polímero mais ramificado e aumentando o número de entrelaçamentos entre as moléculas (Plessis, 2001 e 2002; Leiza, 2004). De uma forma geral, quanto maior o número de entrelaçamentos entre as cadeias, maior é a contribuição da componente elástica no material, provocando o decréscimo do valor de tan delta. Esse efeito está claramente exposto na Figura

26. O copolímero obtido com menor teor de agente modificador (0,15 pcm) e portanto com massa molar maior, apresentou menores valores de tan delta, ao passo que os copolímeros obtidos com maiores teores de agente modificador (0,25 e 0,30 pcm) apresentaram maiores valores de tan delta, na curva da resposta de tan delta em varredura de frequência.

Deve ser ressaltado que os resultados de viscosidade Mooney nem sempre estiveram coerentes com os resultados de massa molar obtidos por cromatografia de exclusão por tamanho (Tabela 8). A viscosidade Mooney deveria aumentar com o aumento da massa molar. Esse fato pode ter ocorrido devido à conversão da reação de polimerização nos cinco experimentos ter sido elevada (75 %), favorecendo a formação de moléculas de elevada massa molar, que provavelmente ficaram retidas na etapa de filtração da amostra, antes da injeção da mesma no cromatógrafo.

Para a avaliação da influência da quantidade de agente terminador adicionada ao sistema de polimerização sobre as propriedades do copolímero, foram realizadas três reações de polimerização em emulsão a quente de acordo com o descrito no item 4.3.5. Foram mantidas constantes todas as variáveis reacionais, com exceção apenas do teor de agente terminador (Tabela 8). A Figura 27 mostra o gráfico da resposta de tan delta em função da frequência, nas condições de teste descritas no item 4.3.17.1. Nota-se que o teor de agente terminador não exerceu influência significativa sobre a tan delta do copolímero. Na Tabela 8, também não se observou diferença significativa entre os valores de viscosidade Mooney para os três copolímeros. Este comportamento se deve ao fato de que a quantidade de agente modificador (que controla a massa molar e, conseqüentemente, a viscosidade Mooney) adicionada nas três reações de polimerização foi constante.

Diferentemente do papel que exerce o agente modificador nas características do copolímero, o agente terminador atua no final da polimerização, onde o polímero já está formado. Assim, era de se esperar que não exercesse papel importante nas características do produto final. Porém, é importante ressaltar que a quantidade de agente terminador adicionada ao sistema de polimerização deve ser suficiente para eliminar os radicais livres presentes no meio reacional e evitar pós-reação.

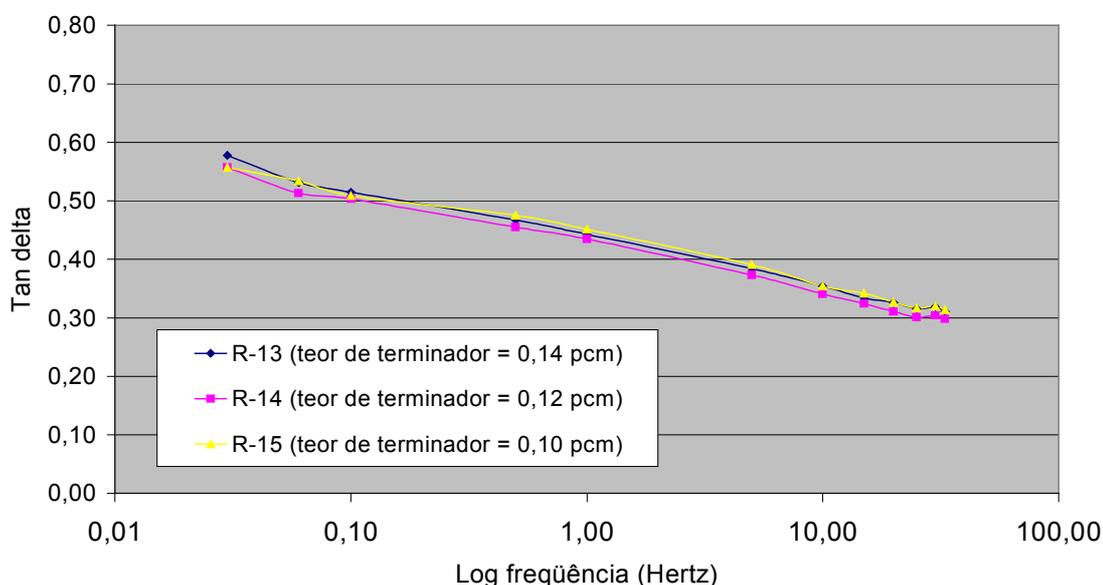


Figura 38 - Variação de tan delta em varredura de frequência para os três copolímeros obtidos com diferentes teores de agente terminador

5.2. Avaliação reológica das SBRs comerciais 1006, 1009, 1011 e 1502

Nesta avaliação foram escolhidas três SBRs comerciais obtidas por polimerização em emulsão a quente com características diferentes entre si (SBR 1006, 1009 e 1011) e uma SBR comercial obtida por polimerização em emulsão a frio (SBR 1502). A diferença básica entre as SBRs 1006 e 1011 é o tipo de emulsificante utilizado no processo de polimerização, sendo que no processo de obtenção da SBR 1006 utiliza-se sabão proveniente do ácido graxo, enquanto que na SBR 1011 utiliza-se sabão proveniente do ácido resinoso. No processo de obtenção da SBR 1009, utiliza-se um agente de reticulação.

Os copolímeros comerciais, utilizados como recebidos, foram analisados quanto às propriedades apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Características das borrachas comerciais

Propriedade	Tipo de borracha			
	SBR 1006	SBR 1009	SBR 1011	SBR 1502
Matéria volátil, (% p/p)	0,1	0,1	0,2	0,2
Teor de cinzas, (% p/p)	0,2	0,5	0,2	0,1
Teor de sabão (% p/p)	0	0	0	0
Teor de ácido orgânico (% p/p)	5,2	5,7	6,2	5,4
Teor de estireno (% p/p)	23,5	23,5	23,5	23,5
Viscosidade Mooney ML (1+4)	50	67	57	51
$\overline{M}_n \times 10^3$ (g/mol)	71	24	77	104
$\overline{M}_w \times 10^3$ (g/mol)	404	51	406	355
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	5,67	2,10	5,26	3,40

5.2.1. Avaliação reológica das SBRs 1006 e 1009 em varredura de deformação

Duas SBRs comerciais obtidas via polimerização em emulsão a quente (SBRs 1006 e 1009) foram analisadas no RPA. Foi avaliada a resposta do torque elástico (S') em varredura de deformação de acordo com as condições de teste descritas no item 4.3.17.2. Cada borracha foi submetida a duas varreduras de deformação, uma imediatamente após a outra.

A Figura 28 mostra a resposta do torque elástico (S') da SBR 1006 comercial submetida a varredura de deformação no RPA.

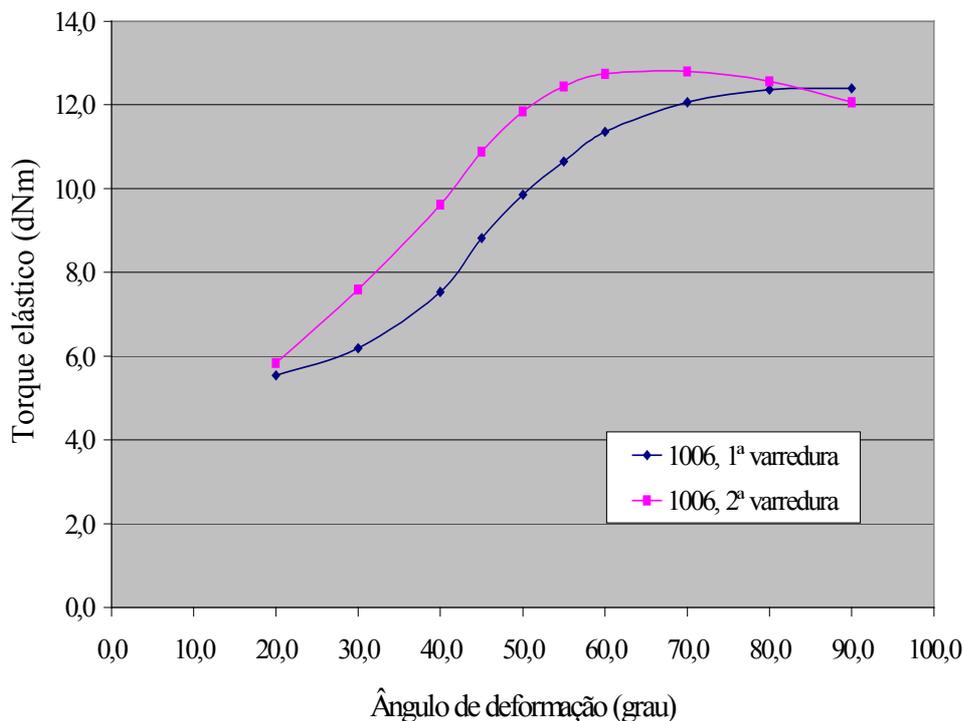


Figura 39 – Variação do torque elástico de uma SBR 1006 comercial submetida a varredura de deformação. Temperatura do teste no RPA: 100°C, frequência: 0,1 Hz

Foi observado que a resposta do torque aumentou com o aumento da deformação na primeira varredura. Na segunda varredura, além dos valores de torque serem maiores (pelo menos até a deformação de cerca de 80°), o perfil da curva foi diferente, atingindo um máximo de resposta de torque em 60° de deformação. O fato da curva na segunda varredura apresentar maiores valores de torque elástico pode ser atribuído ao fato de o teste ser realizado em baixa frequência (0,1 Hz), o que dá tempo suficiente para os segmentos da cadeia polimérica, entrelaçados, se rearranjarem e armazenarem energia elástica (Dick, 1994).

O perfil das curvas observado para a SBR 1006 está de acordo com o relatado na literatura por Dick, em um estudo sobre SBR 1502 (Dick, 1994).

A variação do torque elástico com o ângulo de deformação, empregado durante o ensaio no RPA, para a borracha comercial SBR 1009 é apresentado na Figura 29.

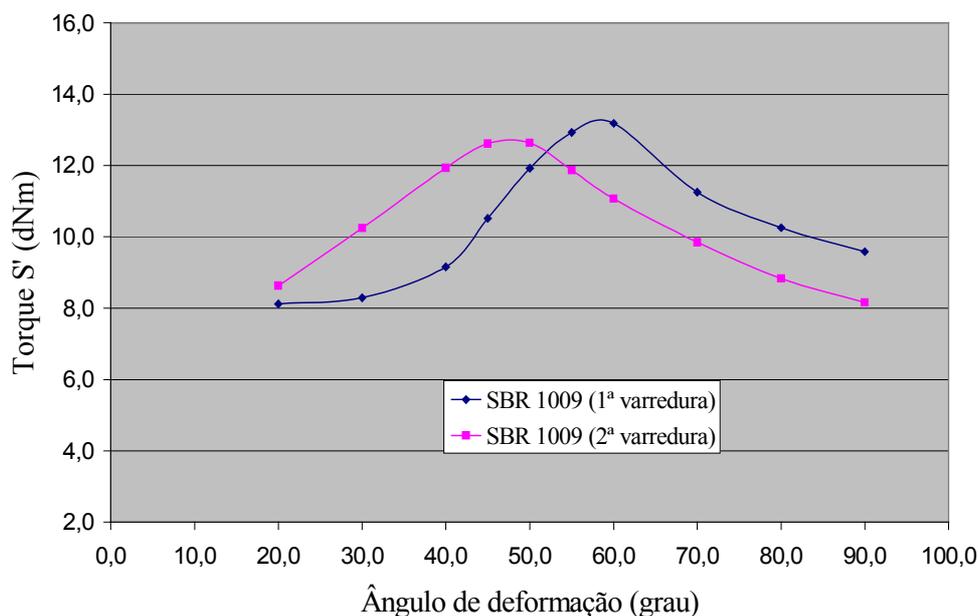


Figura 40 – Variação do torque elástico de uma SBR 1009 comercial submetida a varredura de deformação

O perfil da curva de resposta do torque elástico, em varredura de deformação, obtido para a SBR 1009 foi muito diferente do obtido para a SBR 1006. Na SBR 1009 aparece um máximo em torno de 13,5 dNm (aproximadamente 60° de deformação) na primeira varredura de deformação, e em seguida o torque continua caindo com o aumento da deformação. Na segunda varredura, o máximo do torque ocorre em torno de 12,5 dNm a um valor menor de deformação (aproximadamente 50°) e continua caindo com o aumento da deformação, porém com valores menores em relação à primeira varredura.

O fato da SBR 1009 ser um polímero relativamente reticulado, torna-o bastante diferente da SBR 1006 e de outros polímeros obtidos via polimerização em emulsão a quente, em termos de propriedades reológicas. A alta deformação e a quantidade de trabalho aplicado à borracha durante a primeira varredura de deformação alteram suas propriedades reológicas (Dick, 1994). A presença de reticulações na SBR 1009 torna-o um polímero mais rígido, o que dificulta a formação de entrelaçamentos. Quando o polímero é submetido à deformação, o rearranjo entre as cadeias é dificultado devido à presença das ligações cruzadas, o que também dificulta o armazenamento da energia elástica. Assim, como mostrado na Figura 29, a partir de

determinado valor de deformação, o torque começa a diminuir com o aumento da deformação, tanto na primeira quanto na segunda varredura.

5.2.2. Avaliação reológica das SBRs comerciais 1006, 1009 e 1502

As SBRs comerciais 1006, 1009 e 1502 foram avaliadas no viscosímetro Mooney MV 2000 quanto ao teste de relaxação de tensão e no RPA em teste de varredura de frequência, de acordo com os itens 4.3.18 e 4.3.17.1, respectivamente.

O comportamento da relaxação da tensão da borracha é uma combinação da resposta elástica e viscosa, sendo que uma taxa de relaxação lenta indica uma componente elástica maior, enquanto uma taxa de relaxação rápida indica uma componente viscosa maior (ASTM D 1646).

A Tabela 10 mostra os valores de viscosidade Mooney em função do tempo para as diferentes SBRs no teste de relaxação de tensão.

Tabela 10 - Valores de viscosidade Mooney em função do tempo no teste de relaxação de tensão para as SBRs 1502, 1006 e 1009

SBR 1502		SBR 1006		SBR 1009	
Tempo (s)	Viscosidade Mooney (ML (1+4))	Tempo (s)	Viscosidade Mooney (ML (1+4))	Tempo (s)	Viscosidade Mooney (ML (1+4))
0,00	51,30	0,00	50,20	0,00	66,50
1,29	25,65	1,93	25,10	2,05	33,25
2,06	20,52	3,68	20,08	4,40	26,60
4,14	15,39	8,54	15,06	13,50	19,95
11,48	10,26	26,32	10,04	30,00	16,40
30,00	6,90	30,00	9,60	60,00	14,00
60,00	5,10	60,00	7,30	75,80	13,30
90,00	4,20	90,00	6,20	90,00	12,70
180,00	3,10	180,00	4,70	180,00	10,90
240,00	2,70	240,00	4,10	240,00	10,20
300,00	2,40	300,00	3,70	300,00	9,70

A viscosidade Mooney e o comportamento da relaxação de tensão respondem de forma diferente no polímero a fatores como massa molar e constituintes adicionados à borracha, sendo que esses testes se complementam.

A Figura 30 mostra o gráfico da variação da viscosidade Mooney com o tempo, obtido a partir dos dados da Tabela 10, com as SBRs 1006 e 1009 (obtidas via polimerização em emulsão a quente) e uma SBR 1502 (obtida via polimerização em emulsão a frio).

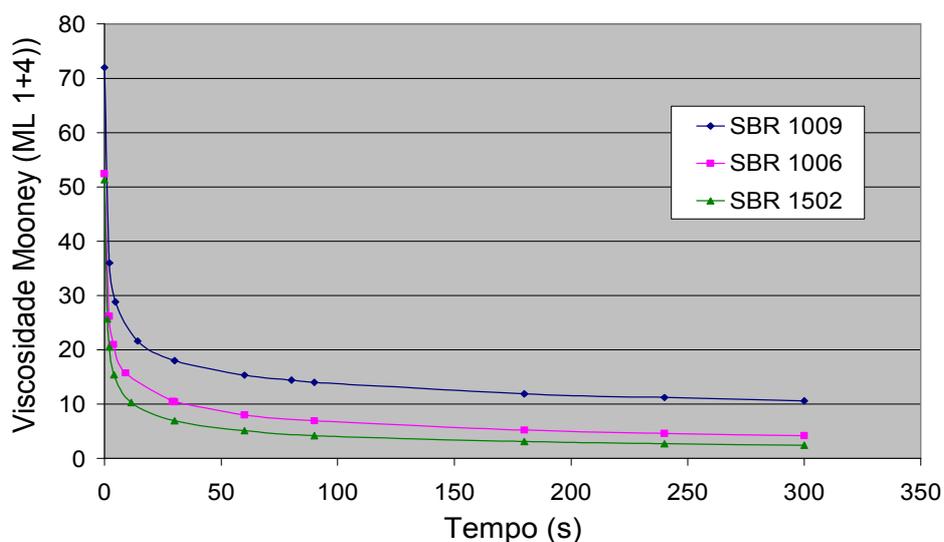


Figura 41 - Variação da viscosidade Mooney com o tempo para as SBRs 1006, 1009 e 1502

Pode-se observar que a SBR 1502, um polímero com menor grau de ramificações na cadeia apresenta sua curva de relaxação em uma posição mais baixa no gráfico, ou seja, a taxa de relaxação de tensão é mais rápida, indicando que este polímero apresenta a componente viscosa maior em comparação com as demais SBRs. A SBR 1006, um polímero com maior grau de ramificações, embora com viscosidade Mooney próxima à da SBR 1502, apresenta a curva de relaxação superior à da SBR 1502, indicando a maior contribuição da componente elástica.

Por outro lado, a SBR 1009, um polímero reticulado, apresenta uma taxa de relaxação mais lenta, ou seja, a sua componente elástica é maior e a sua curva ocupa uma posição superior no gráfico em comparação com as demais SBRs.

A Tabela 11 mostra os valores de relaxação de tensão, *slope* e o coeficiente de correlação da reta em que o valor de *slope* foi obtido, para as diferentes SBRs no teste de relaxação de tensão.

Tabela 11 - Valores de relaxação de tensão, *slope* e coeficiente de correlação para as SBR 1502, 1006 e 1009

	SBR 1502	SBR 1006	SBR 1009
Viscosidade Mooney (ML (1+4))	51	50	66
TX50 (s)	1,29	1,93	2,05
TX60 (s)	2,06	3,68	4,40
TX70 (s)	4,14	8,54	13,50
TX80 (s)	11,48	26,32	75,80
X30 (%)	13,45	19,12	24,66
X60 (%)	9,94	14,54	21,05
X90 (%)	8,19	12,35	19,10
X180 (%)	6,04	9,36	16,39
X240 (%)	5,26	8,17	15,34
X300 (%)	4,68	7,37	14,59
<i>Slope</i>	-0,416	-0,356	-0,259
Coeficiente de correlação	0,999	0,999	0,998

Normalmente, utilizam-se os valores de X30 e TX80 para comparar os diferentes tipos de borracha.

De uma forma geral, quanto maiores os valores de X30 e TX80, mais rígida é a borracha, já que a sua componente elástica é maior. Por exemplo, verifica-se na Tabela 11 que a SBR 1502 possui X30= 13,45 e TX80= 11,48, a SBR 1006 possui X30= 19,12 e TX80= 26,32, enquanto a SBR 1009 possui X30= 24,66 e TX80= 75,80. Desse modo, pode-se afirmar que a SBR 1009 é mais rígida do que as demais SBRs avaliadas.

A viscosidade Mooney do material está relacionada com o tempo de relaxação, através da equação (22).

$$M = k t^a \quad \text{equação (22)}$$

Onde:

M = viscosidade Mooney durante o teste de relaxação de tensão;

k = valor da viscosidade Mooney, 1 segundo após a rotação do rotor ser interrompida;

t = tempo de relaxação, em segundos;

a = expoente que determina a taxa de relaxação de tensão.

Aplicando-se logaritmo a ambos os lados da equação (22), tem-se:

$$\text{Log } M = a \log t + \log k \quad \text{equação (23)}$$

A equação (23) tem a forma da equação de uma reta, onde a é o coeficiente angular, que indica a inclinação (*slope*) da reta, e $\log k$ é o coeficiente linear. No teste de relaxação de tensão, o equipamento fornece os valores de *slope* e do coeficiente de correlação da reta.

A Figura 31 apresenta o gráfico da variação da viscosidade Mooney com o tempo (Figura 30), porém em escala log-log.

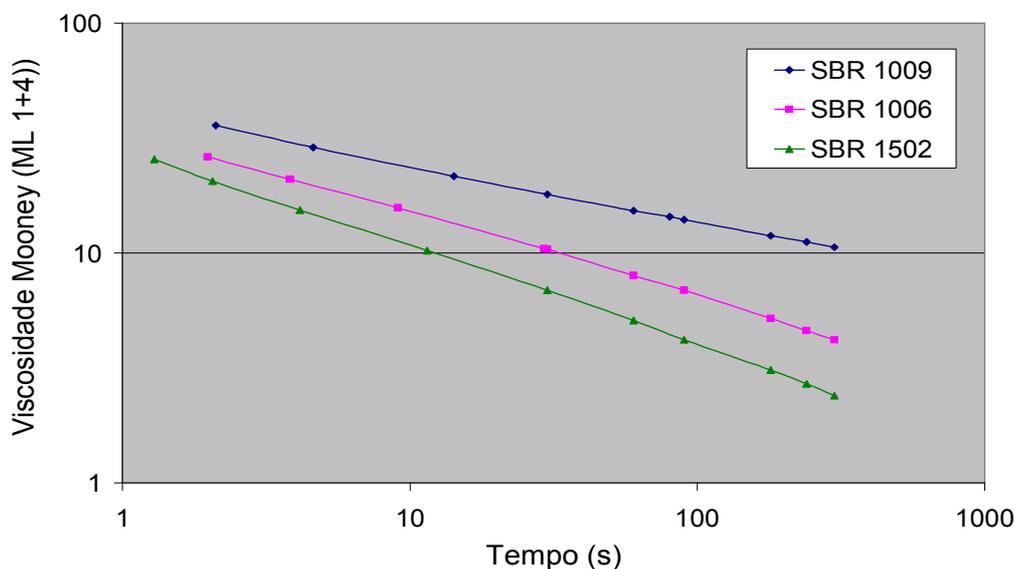


Figura 42 – Variação da viscosidade Mooney com o tempo, em escala logarítmica, para as SBRs 1006, 1009 e 1502

Quando a inclinação da reta é pequena, significa que a taxa de relaxação foi lenta, indicando um polímero com maior componente elástica. Na Figura 31 pode-se observar que a reta correspondente à SBR 1009 apresenta uma inclinação menor, se comparada às ABRS 1502 e 1006. Este comportamento é comprovado pelos valores de *slope* de $-0,416$ para a SBR 1502, $-0,356$ para a SBR 1006 e $-0,259$ para a SBR 1009, apresentados na Tabela 11. Portanto, de uma forma geral, quanto menor o valor absoluto do *slope*, mais rígido é o polímero, já que a sua componente elástica é maior, conforme já verificado pelos dados de X30 e TX80.

As mesmas SBRs avaliadas no teste de relaxação de tensão no viscosímetro MV 2000 foram analisadas no RPA de acordo com o descrito no item 4.3.17.1. A Figura 32 mostra a resposta de tan delta, em varredura de frequência, para as SBRs 1006, 1009 e 1502. Conforme já discutido no item 5.1, a grandeza tan delta é a relação entre o módulo viscoso e o módulo elástico. Desse modo, quanto maior o valor de tan delta, maior é a contribuição da componente viscosa e menor a contribuição da componente elástica, aliados à melhor processabilidade do polímero.

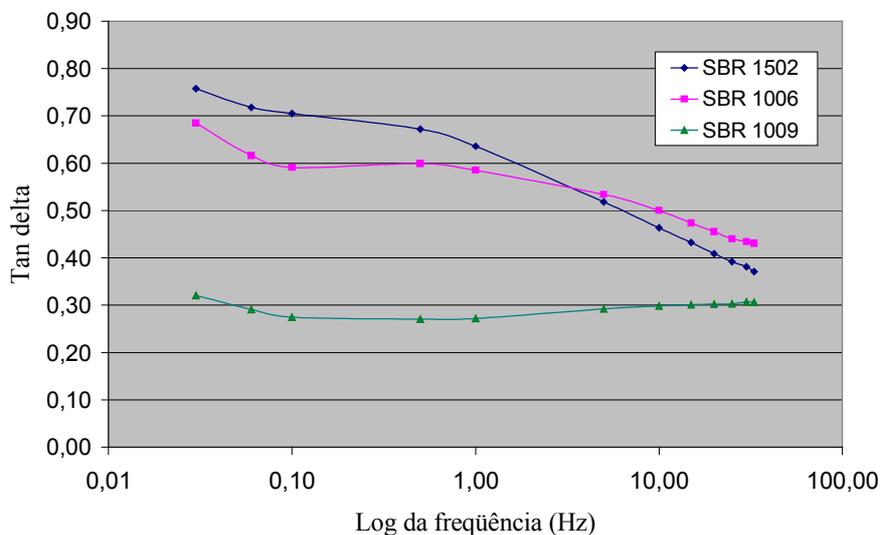


Figura 43 - Resposta de tan delta em varredura de frequência para as SBRs comerciais 1006, 1009 e 1502

Observa-se que a SBR 1502 apresentou os maiores valores de tan delta em baixas frequências, seguida das SBRs 1006 e 1009. Portanto, assim como observado no teste de

relaxação de tensão, a resposta de tan delta em varredura de frequência no RPA para a SBR 1502 apresentou maior contribuição da componente viscosa e menor contribuição da componente elástica. No outro extremo, a SBR 1009 apresentou os menores valores de tan delta, o que significa que este polímero apresentou menor contribuição da componente viscosa e maior contribuição da componente elástica. Desse modo, os resultados obtidos no teste do RPA confirmaram aqueles obtidos no teste de relaxação de tensão realizados no viscosímetro Mooney MV 2000.

5.2.3. Avaliação reológica das SBRs comerciais 1006, 1011 e 1502

Nesta avaliação foram escolhidas duas SBRs obtidas por polimerização em emulsão a quente (SBRs 1006 e 1011) e uma SBR obtida por polimerização em emulsão a frio (SBR 1502), com o objetivo de verificar a diferença quanto à resposta dos módulos viscoso e elástico e da tan delta em varredura de deformação no RPA.

Em trabalho recente (Leblanc, 2003) foi verificado que é possível distinguir o grau de ramificações dos polímeros em função da resposta do módulo de perda (G''), em varredura de deformação. Nesse trabalho, Leblanc avaliou no RPA amostras de EPDM com diferentes graus de ramificações e distribuições de massas molares e verificou que, quanto menor o grau de ramificações da cadeia polimérica, maior é o valor de G'' .

A avaliação dos copolímeros foi realizada de acordo com o descrito no item 4.3.17.3. A Figura 33 mostra a resposta do módulo viscoso (G''), em função do ângulo de deformação para as SBRs 1006, 1011 e 1502.

Os valores do módulo viscoso apresentados pela SBR 1502, são bem superiores aos apresentados pelas SBRs 1006 e 1011, conforme apresentado na Figura 33. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Leblanc. No estudo realizado, como a SBR 1502 é um copolímero obtido por polimerização em emulsão a frio, o grau de ramificações da cadeia polimérica é mais baixo, se comparado com os das SBRs 1006 e 1001 e, portanto, os valores de módulo viscoso (G'') são maiores.

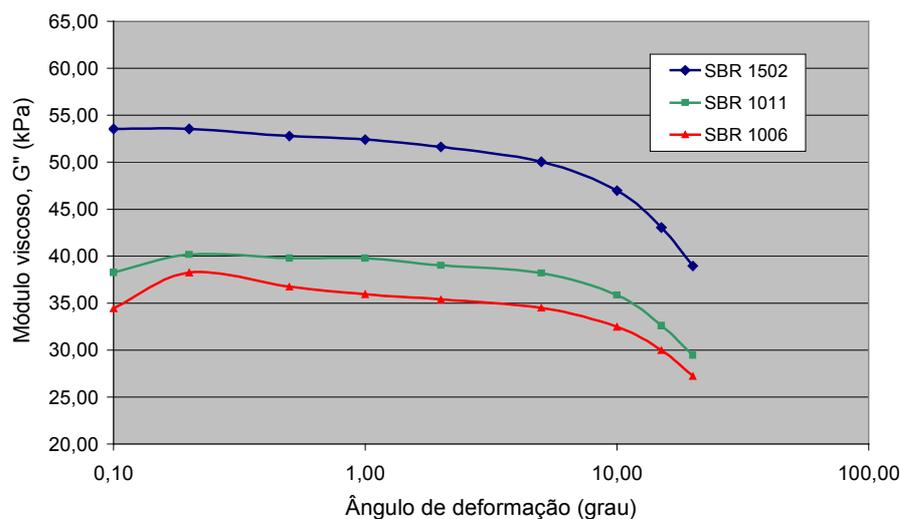


Figura 44 - Resposta do módulo viscoso (G'') em função do ângulo de deformação para as SBRs 1006, 1011 e 1502

A Figura 34 apresenta a resposta do módulo elástico (G'), em função do ângulo de deformação para as SBRs 1006, 1011 e 1502.

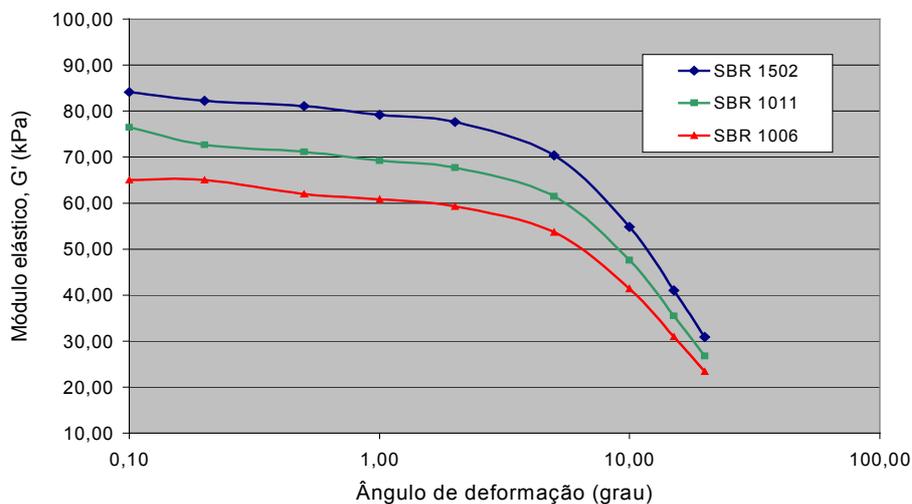


Figura 45 - Resposta do módulo elástico (G') em função do ângulo de deformação para as SBRs 1006, 1011 e 1502

A variação do módulo elástico com o ângulo de deformação, para as SBRs 1006 e 1011 ramificadas e para a SBR 1502 menos ramificada, mostram comportamento semelhante

ao apresentado para o módulo viscoso, ou seja, valores superiores para a SBR 1502, seguida pela SBR 1011. Entretanto, a diferença entre esses valores não foi muito pronunciada.

A Figura 35 mostra a resposta de tan delta em função do ângulo de deformação para as SBRs 1006, 1011 e 1502.

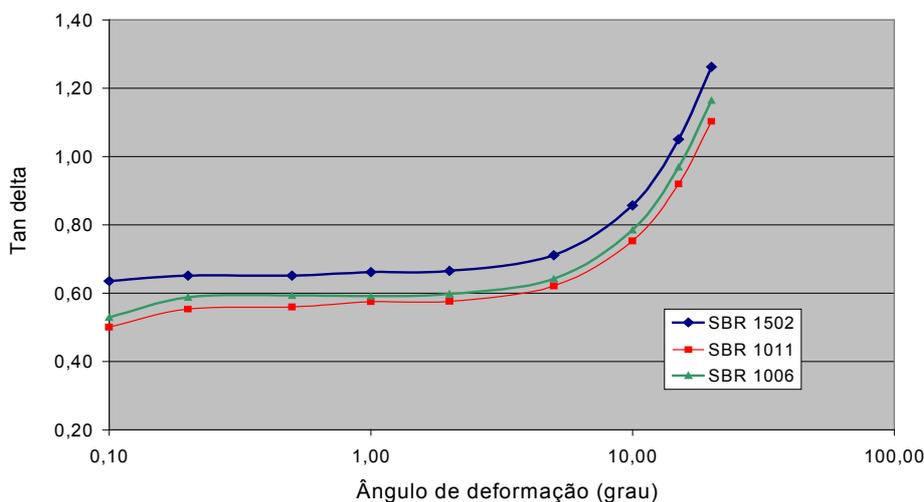


Figura 46 - Resposta de tan delta em função do ângulo de deformação para as SBRs 1006, 1011 e 1502

Na Figura 35, observa-se uma resposta viscoelástica linear até o ângulo de deformação de cerca de 2° , em que a resposta de tan delta praticamente não variou com o ângulo de deformação. Acima desse valor, a resposta de tan delta aumentou à medida que o ângulo de deformação aumentou, o que também foi observado no trabalho de Leblanc. Este comportamento se deve ao fato da própria definição da grandeza tan delta, que é a razão entre o módulo viscoso e o módulo elástico, G''/G' . No gráfico da Figura 34 observa-se que a queda do perfil da curva de G' é mais acentuada que no perfil da curva de G'' (Figura 33), a partir de cerca de 2° . Como na equação da definição de tan delta o módulo G' fica no denominador, valores cada vez menores de G' significam valores maiores de tan delta, como evidenciado no gráfico da Figura 35.

6 . Conclusões

- O aumento do teor do agente de reticulação em uma série de SBRs obtidas por polimerização em emulsão a quente, diminuiu a porcentagem de encolhimento no moinho e o valor absoluto do *slope*, aumentou a viscosidade em solução e não influenciou a viscosidade Mooney.
- Através da avaliação no RPA em varredura de frequência, foi verificado que, quanto maior o teor do agente de reticulação das SBRs obtidas por polimerização em emulsão a quente, menor é o valor da tan delta, indicando maior contribuição da componente elástica.
- As massas molares numérica e ponderal médias e a viscosidade Mooney aumentaram com o aumento da conversão da reação de polimerização em emulsão a quente de uma série de SBRs.
- Através do teste da variação de tan delta em varredura de frequência realizado no RPA, foi possível verificar que, quanto maior a conversão da reação de polimerização em emulsão a quente de uma série de SBRs, menor é o valor de tan delta, indicando maior contribuição da componente elástica.
- Quanto maior a quantidade do agente de transferência de cadeia presente nas reações de polimerização em emulsão a quente de uma série de SBRs, menor é a viscosidade Mooney e a contribuição da componente elástica dos copolímeros obtidos, observada pela variação da tan delta no teste do RPA em varredura de frequência, com deformação de um grau e temperatura de 100°C.
- A quantidade de agente terminador adicionada ao sistema de polimerização em emulsão a quente de uma série de SBRs, não influenciou na viscosidade Mooney, nem na resposta de tan delta obtida no RPA em varredura de frequência, com deformação de um grau e temperatura de 100°C.

- O teste de relaxação de tensão realizado no viscosímetro Mooney MV 2000 com as SBRs comerciais mostrou que a SBR 1502 apresentou o comportamento de um polímero com menor contribuição da componente elástica. Por outro lado, a SBR 1009, por ser um polímero com certo grau de reticulações, apresentou o comportamento de um polímero com maior contribuição da componente elástica. A SBR 1006 apresentou um comportamento intermediário entre as SBRs 1502 e 1009. Na avaliação no RPA, os resultados da variação de tan delta, obtidos em varredura de frequência, confirmaram aqueles obtidos no viscosímetro Mooney MV 2000.
- O teste da variação dos módulos elástico e viscoso e de tan delta, em varredura de deformação no RPA, mostrou que a SBR 1502 apresentou o comportamento de um polímero menos ramificado, quando comparado com as SBRs 1006 e 1011.

7. Sugestões

- Avaliar a influência da adição do agente de reticulação sobre as propriedades dos copolímeros em teores maiores que 0,6 pcm.
- Realizar o estudo da influência da adição do agente de transferência de cadeia sobre as propriedades dos copolímeros obtidos com um agente de transferência de cadeia diferente do utilizado nesta Dissertação.
- Comparar as propriedades reológicas, no teste de relaxação de tensão no viscosímetro Mooney MV 2000, com outros polímeros, por exemplo, o polibutadieno e a borracha natural.

8. Referências bibliográficas

ALPHA TECHNOLOGIES. **RPA Operator's manual**: Basic Principles of Rheology and Dynamic Properties of Rubber: referências. Califórnia, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS:

a) ASTM D 5775 – 95 (reaprovado em 2000) – Standard Test Method for Rubber from Synthetic Sources – **Bound styrene in SBR**.

b) ASTM D 5774 – 95 (reaprovado em 2000) – Standard Test Methods for Rubber from Synthetic Sources – **Chemical analysis of extractables**.

c) ASTM D 5668 – 99 – Standard Test Methods for Rubber from Synthetic Sources – **Volatile matter**.

d) ASTM D 5667 – 95 (reaprovado em 2000) – Standard Test Method for Rubber from Synthetic Sources – **Total and water soluble ash**.

e) ASTM D 1646 – 00 – Standard Test Methods for Rubber – **Viscosity, stress relaxation, and pre-vulcanization characteristics (Mooney viscosimeter)**.

f) ASTM D 1917 – 97 – Standard Test Methods for Rubber Property – **Shrinkage of raw and compounded hot-polymerized styrene-butadiene rubber (SBR)**

ASUA, J. M. Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to Process Developments. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry**, v.42, p. 1025-1041, nov. 2003.

BHOWMICK, A. K.; STEPHENS, H. L. **Handbook of Elastomers**. 2nd. ed. New York: Marcel Dekker, 2001. 922 p.

BLACKLEY, D. C. **Emulsion Polymerization**. Theory and Practice. London: Applied Science, 1975. 566 p.

BRANDLEY, H. L.; Day, G. L. **Improved tire performance with solution SBR type polymers**. Ohio: The Firestone Tire & Rubber Company, 44317. 1986. 8 p.

BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. São Paulo: UFSCar, 2000. 196 p.

CAMPOS ROCHA, T. L. A. **Influência da modificação química de polidienos sobre suas propriedades finais**. 2003. 118 p. Tese (Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2002. 183 p.

DICK, J. S.; HARMON, C.; VARE, A. Quality Assurance of Natural Rubber Using the Rubber Process Analyzer. **Polymer Testing**, v.18, p. 327-362, apr. 1998.

FERRY, J. D. **Viscoelastic Properties of Polymers**. 2nd . ed. New York: John Wiley, 1970. 671 p.

FURTADO, C. R.G. **Substituição parcial de negro de fumo e sílica por mica em composições elastoméricas de SBR**. 1996. 112 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Heloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

GUERRA, B.B.; FURTADO, C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 4, p. 289-294, set. 2004.

KAUFMAN, H.S.; FAICETTA, J.J. **Introduction to Polymer Science and Technology: An SPE Textbook.** New York: John Wiley, 1977. 613 p.

KENNEDY, J. P.; TÖRNQVIST, E. G. M. **Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers.** New York: Interscience, 1968. 490 p.

LEBLANC, J. L. **Dynamic strain methods to probe the morphology of uncured rubber compounds.** 10th Annual Meeting of Polymer Processing Society. Paris, apr. 1994.

LEBLANC, J. L. Fourier Transform Rheometry on Gum Elastomers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.89, p.1101-1115, set. 2002.

LEBLANC, J. L.; CHAPELLE, C. Characterizing Gum Elastomers by Fourier Transform Rheometry. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 76, p. 979-1000, abr. 2003.

LEBLANC, J. L.; MONGRUEL, A. A Thorough Examination of a Torsional Dynamic Rheometer with a Closed Oscillating Cavity. **Progress in Rubber and Plastics Technology**, v. 17, n.3, p. 162-185, dez. 2001.

LEIZA, J. R.; DE LA CAL, J. C.; ASUA, J. M. **Emulsion Polymerization.** Institute for Polymer Materials: POLYMAT. p. 1-45, ago. 2004.

LIRA, C. H. **Copolímeros de butadieno e estireno com médio e alto teores de grupamento vinila.** 2000. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Heloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

LOVELL, P. A.; EL-AASSER. M. S. **Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers.** New York: John Wiley, 1998. 801 p.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001. 366 p.

LYNCH, Jeremiah. BD Monomer Elastomer Production Process. **Chemico-Biological**, v. 135, p. 147-153, 2001.

MACOSKO, C. W. **Rheology – Principles, Measurements and Application**. New York: John Willey, 1994. 480 p.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. São paulo: Edgard Blücher, 1999. 191 p.

MATYJASZEWSKI, K.; DA VIS, T. P. **Handbook of Radical Polymerization**. New York: Wiley-Interscience, 2002. 920 p.

McGRATH, J. E. **Anionic Polymerization: Kinetics, Mechanisms and Synthesis**. Washington: American Chemical Society, 1981. 592 p.

MORTON, M. **Rubber Technology**, 2nd . ed. New York: Chapman & Hall, 1995. 638 p.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 3rd ed. New York: John Wiley, 1991. 768 p.

PAWLOWSKI, H.; DICK, J. **A new dynamic mechanical tester designed for testint rubber**. 141 th Meeting of ACS Rubber Division, p. 1-21, mai. 1992a.

PAWLOWSKI, H.; DICK, J. **Rubber characterization by applied strain variations using the rubber process analyzer**. Rubber World: v.205, p. 35-40, abr. 1992b.

PAWLOWSKI, H.; DICK, J. **Viscoelastic chracterization of rubber with a new dynamic mechanical tester**. Rubber World: v.206, p. 33-40, abr. 1992c.

PETROFLEX INDÚSTRIA E COMÉRCIO S.A. Manual de métodos de Laboratório:

a) **Método para determinação do teor de sólidos totais em látex.** Rio de Janeiro, 2005 a.

b) **Método para determinação do teor de estireno combinado através do índice de refração.** Rio de Janeiro, 2005 b.

c) **Método para determinação do peso molecular e distribuição do peso molecular.** Rio de Janeiro, 2005 c.

d) **Método para determinação da viscosidade em solução em borracha crua.** Rio de Janeiro, 2005 d.

PLESSIS, C. et al. Kinetics and Polymer Microstructure of the Seeded Semibatch Emulsion Copolymerization of n-Butyl Acrylate and Styrene. **Macromolecules**, v. 34, p. 5147-5157, abr. 2001.

PLESSIS, C. et al. Seeded Semibatch Emulsion Polymerization of n-Butyl Acrylate and Styrene: Effect of the Chain-Transfer Agent on the Kinetics and Structural Properties. **Journal of Polymer Science: Part A; Polymer Chemistry**, v. 39, p. 1106-1109, fev. 2001.

PLESSIS, C. et al. Seeded Semibatch Emulsion polymerization of n-Butyl Acrylate. Kinetics and Structural Properties. **Macromolecules**, v. 33, p. 5041-5047, abr. 2002.

RAMIREZ, J. **Emulsion styrene-butadiene rubber: Látex polymerization.** Disponível em <<http://www.coatings.de/forum>>. 12 fev. 2004.

ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de Transformação dos Elastômeros.** São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI-CETEP, 2003. 326 p.

SALTMAN, W. M. **The Stereo Rubbers**. New York: John Wiley, 1977. 516 p.

THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY. Hill, Valerie Anne, Schulz, Gerald Owen. **Chewing gum SBR**. USA n. 6,818,236, 11 jun. 2002, 16 nov. 2004.

THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY. Schulz, Gerald Owen, Hill, Valerie Anne. **Process for synthesizing styrene-butadiene rubber**. USA n. 6,399,721, 19 fev. 2001, 04 jun. 2004.

WILLIAMS, D. J. **Polymer Science in Engineering**. New Jersey: Prentice-Hall, 1971. 401 p.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)