

TESE DEFENDIDA POR Pedro Carlos
de Oliveira E APROVADA
COMISSÃO JULGADORA EM 01/09/2003
Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia
ORIENTADOR

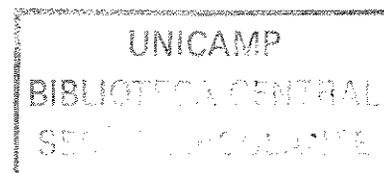
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Modificação Química da Borracha Natural pela Técnica de Polimerização em Emulsão por Semente: Propriedades Coloidais, Estrutura Química e Comportamento Viscoelástico.

Autor: Pedro Carlos de Oliveira

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia – DEMA/FEM/UNICAMP

Co-orientador: Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos – DEQUI/FAENQUIL



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENG. MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Modificação Química da Borracha Natural pela Técnica de Polimerização em Emulsão por Semente: Propriedades Coloidais, Estrutura Química e Comportamento Viscoelástico.

Autor: Pedro Carlos de Oliveira

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia – DEMA/FEM/UNICAMP

Co-orientador: Prof. Dr. Amílton Martins dos Santos – DEQUI/FAENQUIL

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2003

S.P. - Brasil

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	UNICAMP
	OL4m
V	EX
TOMBO BC/	56647
PROC.	16- 924/03
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	02/2/03
Nº CPD	

CM00192167-1

Bib id 309212

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

OL4m	<p>Oliveira, Pedro Carlos de</p> <p>Modificação química da borracha natural pela técnica de polimerização em emulsão por semente: propriedades coloidais, estrutura química e comportamento viscoelástico / Pedro Carlos de Oliveira. --Campinas, SP: [s.n.], 2003.</p> <p>Orientadores: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia e Amilton Martins dos Santos.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.</p> <p>1. Borracha produtos. 2. Química da borracha. 3. Polimerização em emulsão. I. Zavaglia, Cecília Amélia de Carvalho. II. Santos, Amilton Martins dos. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.</p>
------	---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**Modificação Química da Borracha Natural pela
Técnica de Polimerização em Emulsão por
Semente: Propriedades Coloidais, Estrutura
Química e Comportamento Viscoelástico.**

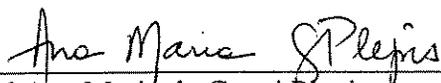
Autor: Pedro Carlos de Oliveira

Orientadora: Prof^a Dr^a Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

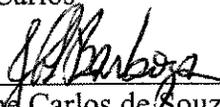
Co-orientador: Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos



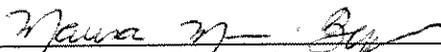
Prof^a Dr^a Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, Presidente
DEMA/FEM/UNICAMP



Prof^a Dr^a Ana Maria de Guzzi Plepis
IQ/USP/São Carlos



Prof^a Dr^a Jayne Carlos de Souza Barbosa
DEQUI/FAENQUIL



Prof^a Dr^a Marisa Masumi Beppu
DTF/FEQ/UNICAMP



Prof^a Dr^a Eliana Aparecida Resende Duek
DEMA/FEM/UNICAMP

Campinas, 01 de setembro de 2003

Dedicatória:

Dedico este trabalho à memória de meu pai, Prof. Quinzinho.

Agradecimentos:

À minha mãe Yolanda pelo incentivo e paciência.

Aos meus orientadores, Prof^a Cecília e Prof. Amilton, pelo entusiasmo, liberdade para a execução do trabalho e, obviamente, pela orientação.

Ao Prof. Amilton pela discussão dos resultados de DMA e RMN, bem como os resultados de microscopia.

À Prof. Jayne pelas análises de RMN e discussão dos resultados.

To Professor Robert G. Gilbert, from Key Centre for Polymer Colloids, The University of Sydney, Australia, for the amazing opportunity he has provided to visit such important research centre on Polymer Science, where this work has begun (Thank you Bob, very much).

Mes remerciements à Jean-Yves Cavallé , professeur à l'INSA de Lyon, France, et directeur du GEMPPM, à Catherine Gauthier et Laurent Chazeau, chercheurs à INSA, pour les discussions extrêmement fructueuses sur la propriété viscoélastique (Merci beaucoup).

À toda equipe do Laboratório de Polímeros do Departamento de Eng. Química da FAENQUIL, especialmente aos Professores Domingos e Gizelda e também ao aluno Adriano Marim pelas discussões e opiniões sempre bem vindas e também pela hora do "cafézinho", sempre às 16 h, caracterizando uma pausa para relaxamento.

À Adriana Garcia pelas inúmeras sínteses e análises realizadas durante seu período de Iniciação Científica.

Ao José Luiz Lisboa pelas análises de tração e à Claudenete pelas análises de DSC, ambos funcionários do DEMA.

*"Assim, os elementos trocavam entre
si de propriedades,
como num instrumento de cordas
os sons mudam de ritmo,
embora conservando o mesmo timbre;
é o que se constata claramente do exame
dos fatos."*

Livro da Sabedoria, 19, vs 18.

RESUMO

OLIVEIRA, Pedro Carlos de, *Modificação Química da Borracha Natural pela Técnica de Polimerização em Emulsão por semente: Propriedades Coloidais, Estrutura Química e Propriedades Viscoelásticas*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003, Tese (Doutorado).

Neste trabalho, foi estudada a modificação química da borracha natural (NR) pela enxertia de copolímeros na cadeia principal do substrato hidrofóbico, poli-*cis*-isopreno, por polimerização via radical livre, empregando a técnica de polimerização em emulsão por semente. Foram enxertados dois copolímeros, um hidrofílico, o de metacrilato de dimetilaminoetila (DMAEMA) ou outro hidrofóbico, o de metacrilato de metila (MMA) a partir dos sítios gerados pelo par redox de iniciadores CHP e a base TEPA a baixa temperatura.

A semente hidrofóbica de poli-*cis*-isopreno, sob a forma de látex de borracha natural (NRL), recebeu o enxerto de poli-DMAEMA para formar um copolímero com morfologia “casca-núcleo” (core-shell) do tipo “cabeleira” (hairy-layer) - uma camada difusa de cadeias hidrofílicas enxertadas na superfície das partículas de NR. Por outro lado o enxerto de poli-MMA formou um copolímero também com morfologia “casca-núcleo”, porém, do tipo “inclusão” (fruit-cake) - domínios de cadeias hidrofóbicas enxertadas no interior das partículas da semente.

A borracha natural modificada, foi caracterizada quanto as suas propriedades coloidais, estrutura química e comportamentos viscoelástico.

Os resultados desse trabalho mostraram que as enxertias tornaram a borracha mais resistente a deformações bem como mais hidrofílica, diversificando sua utilização nos diversos seguimentos da indústria de artefatos de borracha, principalmente no campo das blendas e compósitos, reciclagem de pneus e na construção civil.

Palavras Chave

Borracha Natural, Modificação Química, Semente, Polimerização em Emulsão

ABSTRACT

OLIVEIRA, Pedro Carlos de, *Chemical Modification of Natural Rubber by Seed Emulsion Polymerization: Colloidal Properties, Chemical Structure and Viscoelastic Properties*, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003, Tese (Doutorado).

The chemical modification of natural rubber (NR) by grafting of copolymers in the backbone of the hydrophobic substrate, poly-*cis*-isoprene, by free radical polymerization, using a seeded emulsion polymerization system, has been demonstrated. Two copolymers were grafted, a hydrophilic of dimethylaminoethylmethacrylate (DMAEMA) or a hydrophobic of methyl methacrylate (MMA) in the sites of grafting from a couple of redox initiators, CHP and the base TEPA, at low temperature.

The hydrophobic seed of poly-*cis*-isoprene, as natural rubber latex (NRL), was grafted with poly-DMAEMA to form a copolymer in the core-shell morphology type “hairy-layer” - a diffuse layer of hydrophilic chains grown from radicals created on the surface of the NR particles. On the other hand the grafting with poly-MMA formed the same core-shell morphology, this time named inclusion or “fruit-cake” – domains of hydrophobic chains grown from radicals created inside the particles of the seed.

The modified natural rubber was characterized in terms of colloidal properties, chemical structure and viscoelastic behavior.

The results from this work showed that the grafted rubber became more resistant to deformations as well as more hydrophilic, increasing its utilization in others segments of the rubber industry, specially in the formulations of blends and composites, recycling of tires and civil construction.

Key Words

Natural Rubber, Chemical Modification, Seed, Emulsion Polymerization

ÍNDICE

Lista de Figuras	I
Lista de Tabelas	IV
Nomenclatura	V
1- Introdução	01
2- Revisão da literatura	04
2.1- A borracha natural	04
2.2- Generalidades sobre a polimerização em emulsão	09
2.3- Os mecanismos de formação de partículas nas polimerizações em emulsão	10
2.3.1- A teoria da nucleação micelar	10
2.3.2- A teoria da nucleação homogênea e coagulativa	11
2.4- A modificação da borracha natural	15
2.4.1- Modificação da NR pela técnica de polimerização em emulsão por semente	17
2.5- O sistema em estudo nesse trabalho: aspectos gerais das reações de enxertia	21
2.5.1- Os monômeros DMAEMA e MMA	21
2.5.2- Os iniciadores : CHP & TEPA	22
2.5.3- Provável mecanismo de reação	24
2.6- A Microscopia Eletrônica de Transmissão para obtenção das morfologias das partículas de NRL	28
2.7- A Ressonância Magnética Nuclear	30
2.8- Ângulo de contato	32
2.9- A Análise Dinâmico-Mecânica	34
2.9.1- Parâmetros dinâmico-mecânicos e a estrutura dos polímeros	37
2.9.2- Caracterização de elastômeros por DMA	38

3- Materiais e métodos	40
3.1- Materiais	40
3.2- Métodos	41
3.2.1- Caracterização da NR não modificada	41
3.2.2- Reações de modificação química da NR	42
3.2.3- Caracterização da NR modificada	47
3.2.4- Microscopia Eletrônica de Transmissão	48
3.2.5- Preparação dos filmes de NR e NR modificada	50
3.2.6- Avaliação dos graus de enxertias pela técnica de RMN de ^1H	50
3.2.7- Medidas dos ângulos de contato	53
3.2.8- Fração gel e grau de inchamento	54
3.2.9- Propriedades dinâmico-mecânicas	55
3.2.10- Propriedades mecânicas: ensaios de tração	55
4- Resultados e discussão	56
4.1- Determinação do teor de sólidos (<i>TS</i>)	56
4.2- Diâmetro médio de partícula (\overline{DP}) e distribuição do tamanhos de partículas (<i>DTP</i>)	57
4.3- Morfologia das partículas	62
4.4- Avaliação dos graus de enxertias pela técnica de RMN de ^1H	70
4.5- Fração gel e grau de inchamento	84
4.6- Ângulo de contato	86
4.7- Temperatura de Transição vítrea	89
4.8- Propriedades viscoelásticas	93
4.9- Propriedades mecânicas	108
5- Conclusões	111
6- Referências bibliográficas	113
Anexos	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Representação esquemática dos intervalos de uma polimerização em emulsão	12
Figura 2.2- Esquema representativo da teoria da nucleação homogênea e coagulativa	14
Figura 2.3- Estrutura do poli- <i>cis</i> -isopreno	17
Figura 2.4- Morfologia "hairy-layer"	18
Figura 2.5- Morfologia "fruit-cake"	18
Figura 2.6- Esquema representativo do crescimento e formação de partículas em uma polimerização em emulsão abaixo da cmc	20
Figura 2.7- Estruturas do DMAEMA (a) e do MMA (b)	22
Figura 2.8- Estrutura do CHP	23
Figura 2.9- Estrutura do TEPA	23
Figura 2.10- Estrutura do radical cumiloxila	25
Figura 2.11- Representação esquemática do provável mecanismo de reação	27
Figura 2.12- Representação de um diagrama de DMA para polímeros	35
Figura 2.13- Módulo de torção (G) e $\tan \delta$ em função da temperatura para polímeros semi-cristalinos	38
Figura 3.1- Sistema de polimerização utilizado nas reações de modificação da NR	43
Figura 3.2- Esquema representativo da preparação da amostra fixada em um bloco de resina epóxi	49
Figura 3.3- Esquema representativo do corte da amostra fixada em lâminas ultrafinas	49
Figura 3.4- Estrutura de uma unidade monomérica da cadeia de poli- <i>cis</i> -isopreno	51
Figura 3.5- Representação esquemática da aparelhagem de medida de ângulo de contato	54
Figura 4.1- Distribuição do tamanho de partículas do NRL	58
Figura 4.2- Distribuição do tamanho de partículas do NRL na presença somente dos iniciadores	59
Figura 4.3- Distribuição do tamanho de partículas do NRL na presença dos iniciadores empregando 6 g de DMAEMA	59
Figura 4.4- Distribuição do tamanho de partículas do NRL na presença dos iniciadores empregando 12 g de DMAEMA	60

Figura 4.5- Distribuição do tamanho de partículas do NRL na presença dos iniciadores empregando 18 g de DMAEMA	60
Figura 4.6- Distribuição do tamanho de partículas do NRL na presença dos iniciadores empregando 6 g de MMA	61
Figura 4.7- Distribuição do tamanho de partículas do NRL na presença dos iniciadores empregando 12 g de MMA	61
Figura 4.8- Distribuição do tamanho de partículas do NRL na presença dos iniciadores empregando 18 g de MMA	62
Figura 4.9- Micrografias de amostras de NR não modificada	66
Figura 4.10- Micrografias de amostras de NR-g-MMA	67
Figura 4.11- Micrografias de amostras de NR-g-DMAEMA	68
Figura 4.12- Espectro de RMN de ¹ H da fração gel de NR-g-10DMAEMA	71
Figura 4.13- Espectro de RMN de ¹ H da fração sol de NR-g-10DMAEMA	71
Figura 4.14- Espectro de RMN de ¹ H da fração gel de NR-g-20DMAEMA	72
Figura 4.15- Espectro de RMN de ¹ H da fração sol de NR-g-20DMAEMA	73
Figura 4.15- Espectro de RMN de ¹ H da fração gel de NR-g-30DMAEMA	73
Figura 4.17- Espectro de RMN de ¹ H da fração sol de NR-g-30DMAEMA	74
Figura 4.18- Espectro de RMN de ¹ H da fração gel de NR-g-10MMA	75
Figura 4.19- Espectro de RMN de ¹ H da fração sol de NR-g-10MMA	76
Figura 4.20- Espectro de RMN de ¹ H da fração gel de NR-g-20MMA	77
Figura 4.21- Espectro de RMN de ¹ H da fração sol de NR-g-20MMA	77
Figura 4.22- Espectro de RMN de ¹ H da fração gel de NR-g-30MMA	78
Figura 4.23- Espectro de RMN de ¹ H da fração sol de NR-g-30MMA	79
Figura 4.24- Curvas de DMA para a amostra de NR	91
Figura 4.25- Curvas de DSC para as amostras de NR modificada por DMAEMA	92
Figura 4.26- Módulo de armazenamento das amostras de NR modificada pelo poli-DMAEMA	94
Figura 4.27- Curvas de tan δ das amostras de NR modificada poli-DMAEMA	95
Figura 4.28- Módulo de armazenamento das amostras de NR modificada pelo iniciador pelo poli-MMA	98
Figura 4.29- Módulo de armazenamento das amostras de NR modificada	

pelo poli-DMAEMA	99
Figura 4.30- Módulo de armazenamento das amostras de NR modificada pelo iniciador e pelos poli-DMAEMA e poli-MMA	100
Figura 4.31- Módulo de perda das amostras de NR modificada pelo iniciador e poli-MMA	101
Figura 4.32- Módulo de perda das amostras de NR modificada pelo poli-DMAEMA	102
Figura 4.33- Módulo de perda das amostras de NR modificada pelo iniciador e pelos poli-DMAEMA e poli-MMA	103
Figura 4.34- Módulo de armazenamento para filmes de NR modificada pelo poli-MMA	106
Figura 4.35- Módulo de perda para filmes de NR modificada pelo poli-MMA	107
Figura 4.36- Curvas de Tensão/Deformação das amostras de filmes de NR modificada pelo iniciador e pelo poli-DMAEMA.	109
Figura 4.37- Curvas de Tensão/Deformação das amostras de filmes de NR modificada pelo iniciador e pelo poli-MMA.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Composição típica em % em massa e total de sólidos de látex de borracha natural	07
Tabela 3.1- Formulações utilizadas na primeira série de reações de modificação química da NR	44
Tabela 3.2- Formulações utilizadas na segunda série de reações de modificação química da NR	46
Tabela 4.1-% molar e em massa para as frações gel e sol dos copolímeros obtidos a partir da enxertia de DMAEMA	74
Tabela 4.2--% molar e em massa para as frações gel e sol dos copolímeros obtidos a partir da enxertia de MMA	79
Tabela 4.3- Massas de comonômeros nas frações gel e sol dos copolímeros de NR-g-MMA e NR-g-DMAEMA	81
Tabela 4.4- Fração gel e grau de inchamento	85
Tabela 4.5- Efeito da quantidade de comonômero nos valores dos ângulos de contato dos filmes de NR	88
Tabela 4.6- Efeito do tempo de inchamento da semente de NR pelo MMA na Formação de filmes	105

NOMENCLATURA

\overline{Dp} - Diâmetro médio de partículas em nm;

δ_{sp} - parâmetro de solubilidade $(J.cm^3)^{1/2}$;

CHP – Hidroperóxido de cumila;

TEPA – Tetraetilenopentamina;

cmc – concentração micelar crítica;

DMA – Dynamic Mechanical Analysis (Análise Dinâmico Mecânica);

DMAEMA – comonômero de Metacrilato de Dimetilaminoetila;

DTP - Distribuição de tamanho de partículas;

E_{coh} – energia coesiva (J/mol);

k_p – coeficiente de velocidade de propagação;

MMA – comonômero de Metacrilato de Metila;

NR – borracha natural;

NR-g-DMAEMA – borracha natural enxertada com polímero de DMAEMA;

NR-g-MMA - borracha natural enxertada com polímero de MMA;

NRL – látex de borracha natural;

Poli-DMAEMA – polímero de Metacrilato de Dimetilaminoetila;

Poli-MMA – polímero de Metacrilato de Metila;

Poly-DMAEMA – polymer of Dimethylaminoethyl Methacrylate;

Poly-MMA – polymer of Methyl Methacrylate;

RMN – Ressonância Magnética Nuclear;

SLS – Lauril Sulfato de Sódio;

TEM – Transmission Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Transmissão);

T_g – Temperatura de transição vítrea;

TS – Teor de sólidos em % em massa;

V – volume molar.

1- INTRODUÇÃO

A borracha natural (NR) é um polímero constituído de unidades de isopreno, 100% na configuração *cis* 1,4 poli-isopreno e um altíssimo peso molecular (> 10 milhões). Apresenta um grau de polimerização na ordem de 5000 e ampla faixa de distribuição de peso molecular (LEBER, 2001).

Possui, desde a sua extração, uma estrutura pré-determinada que pode levar a obtenção de elastômeros com excelentes propriedades físicas tais como: permeabilidade a gases, resistência a chama e a óleos, resistência a abrasão, adesão, etc. Entretanto, o aumento constante na gama de aplicação da borracha natural, tem exigido a melhoria dessas propriedades para aplicações específicas desse material. Na maioria das vezes modificações feitas na composição da borracha, assim como no seu processamento, não são suficientes para alcançar esse objetivo e, neste caso, faz-se necessário a modificação química prévia da molécula de borracha natural (HOURSTON e TABE, 1996).

A presença de insaturação em cada unidade repetida na molécula de borracha natural é um indicador de que a mesma pode ser modificada como uma simples molécula de olefina, a partir de inúmeras reações químicas.

Muitas das reações envolvendo a dupla ligação da borracha têm sido realizadas com sucesso e outras reações não, devido a presença de outros materiais não borrachosos em sua constituição, os quais podem competir ou interferir em uma dessas reações (KAPLAN *et al.*, 1973).

Entre as modificações possíveis de serem realizadas encontram-se:

- Modificações a partir de rearranjos de ligações na molécula da borracha sem a introdução de novos átomos, como reticulação entre os átomos de carbono, ciclização, isomerização *cis-trans* e depolimerização (LOADMAN *et al.*, 1972.);
- Funcionalização pela introdução de novos grupos químicos na cadeia por meio de reações de adição ou substituição nas ligações duplas (CORAN, 1979);

- Enxertia de cadeias de um segundo polímero na cadeia principal da borracha (LEHRLE e WILLIST, 1997).

Em qualquer das modificações descritas, os seguintes critérios devem ser considerados (KNIGHT e PEPPER, 1996):

- Os reagentes utilizados devem ser extremamente específicos, de tal forma que não se permita a formação de moléculas diferentes daquelas que se deseja sintetizar;
- O catalisador ou o iniciador utilizados devem ser compatíveis com a borracha e as reações devem levar, preferencialmente, a bons rendimentos;
- Os reagentes e o processo devem ser, na medida do possível, de baixo custo.

As modificações químicas descritas na literatura destacam-se aquelas que empregam o enxerto de cadeias poliméricas na molécula de borracha natural, empregando a técnica de polimerização em emulsão via duas etapas consecutivas ou polimerização em emulsão por semente ou semeada (LEE e RUDIN, 1992).

O entendimento dos mecanismos fundamentais da polimerização em emulsão tem sido muito bem explorado e chegou ao estágio, que permitiu a formulação de novos materiais com propriedades específicas de aplicação, em bem menos tempo e de maneira muito mais facilitada do que os métodos tradicionais. Entre esses materiais duas classes podem ser destacadas (LAMB *et al.*, 2000):

- a) Copolímeros obtidos pela enxertia de monômeros hidrofóbicos e hidrofílicos, sintetizando materiais com novas propriedades coloidais e propriedades de compatibilizantes;
- b) Enxertia de polímeros imiscíveis para formar misturas homogêneas com novas propriedades mecânicas peculiares.

Um substrato com excelente potencial para essas reações de enxertia é o látex de NR que além de ser uma fonte renovável é formado quase que exclusivamente de cadeias de poli-*cis*-isopreno emprestando ao material uma excepcional resistência mecânica. A exploração e conhecimento da utilização da NR para a formulação de materiais com propriedades mecânicas

melhoradas, tem permitido expandir os campos de aplicação dominados pelos polímeros sintéticos, os quais dependem fundamentalmente de fontes não renováveis.

O objetivo desse trabalho é utilizar a técnica de polimerização em emulsão por sementes para modificar a borracha natural pela enxertia de polímeros de Metacrilato de Dimetilaminoetila (DMAEMA) ou de Metacrilato de Metila (MMA) e estudar as propriedades coloidais, estrutura química e comportamentos viscoelástico e mecânico dos copolímeros de NR e poli-DMAEMA (NR-g-DMAEMA) e de NR e poli-MMA (NR-g-MMA).

A metodologia desenvolvida nesse trabalho já está sendo aplicada na preparação e caracterização de compósitos de NR-g-DMAEMA/Sílica, com concentrações de sílica variando de 0-20 phr e na preparação e caracterização de blendas de NR-g-PMMA/PMMA. Os látices dos produtos obtidos nesse trabalho estão sendo testados como agentes compatibilizantes em formulações de argamassas para a confecção de painéis de alvenaria. Os desempenhos desses látices estão sendo comparados com o desempenho de um látex comercial nas mesmas formulações de argamassas.

2- REVISÃO DA LITERATURA

2.1- A borracha natural

Durante o primeiro milênio, bolas de borracha eram utilizadas pelos Maias. Esses "brinquedos", tinham sido confeccionados a partir do látex oriundo de uma árvore nativa das Américas Central e do Sul. O látex alcalino era coagulado para formar uma matriz a partir da qual eram confeccionadas as bolas e outros artigos. As cinzas das fogueiras, que eram usadas para aquecer, pode ter sido a primeira contribuição do conhecido negro de fumo, que desde essa época foi o responsável para dar maior resistência aos artigos de borracha (LYBARGER, 1995).

Como a borracha foi reconhecida como um material que apresentava interessantes propriedades físicas, os pesquisadores no início de 1700 começaram a estudar o comportamento da NR quando misturada em solventes para tentar desenvolver algum material que fosse à prova de água e para desenvolver um material para a confecção de produtos elásticos e para a fabricação de balões a ar quente.

A modernização da indústria de polímeros começou com o desenvolvimento da borracha na Europa. Sua primeira aparição no cenário comercial data do século XVI, quando os franceses começaram a descobrir as vantagens e aplicações desse material.

Em 1820, Thomas Hancock iniciou a obtenção de produtos da borracha e em 1837 patenteou um equipamento para mistura e mastigação de elastômeros.

M. Faraday em 1826 foi o primeiro a analisar a estrutura química do material e foi o primeiro a postular que tratava-se de um material constituído exclusivamente de carbono e hidrogênio. O aquecimento levou a um resíduo e um destilado de hidrocarbonetos com um fórmula empírica igual a C_5H_8 . A fração volátil foi caracterizada na Inglaterra em 1860 como tendo um ponto de ebulição entre 37-38°C, e foi chamada de isopreno. Sua estrutura foi determinada em 1882 por W. Tilden, quando estudou a fração volátil isoladamente. E concluiu que essa fração era a responsável pela sua elasticidade.

A segunda maior inovação do período entre 1825 e 1830 foi o recobrimento de tecido de algodão com borracha para obtenção de tecido a prova d'água realizado por Charles Macintosh. O tecido consistia de duas camadas com uma outra intermediária de borracha, cujo processo de fabricação foi mantido em segredo durante esses cinco anos.

Em 1836, Edwin M. Chaffee da Roxbury India Rubber Company lançou uma patente onde descreveu a utilização de rolos horizontais aquecidos por vapor para mastigar e misturar borracha e também para o revestimento de tecido com borracha. Tratava-se da primeira calandra, desenvolvida a partir do processo competitivo para o revestimento de tecidos.

A descoberta fundamental para o desenvolvimento da borracha aconteceu em 1839 por Nathaniel Hayward e Charles Goodyear, nos Estados Unidos e Thomas Hancock na Inglaterra, em trabalhos independentes. Embora o mérito tenha sido concedido à Goodyear, ambos obtiveram resultados bastantes semelhantes. Eles aqueceram a NR com enxofre e chumbo branco obtendo desta forma um material com propriedades superiores às da borracha natural. As propriedades da NR vulcanizada, nome dado ao processo de cura então desenvolvido, constituiu, e ainda constitui, um modelo para que se possa ter idéia das suas propriedades elastoméricas, incluindo entre outras, a possibilidade de grandes alongamentos, alta dureza, resistência ao estiramento e rápida retração. Embora atualmente existam inúmeros agentes de reticulação, o enxofre continua a ser o mais utilizado na indústria da borracha.

Em 1937 os Estados Unidos patentearam o tecido desenvolvido por Macintosh. Essa patente descreveu também a utilização de pares de rolos de aço para a formação de chapas ou filmes de borracha, os quais vinham sendo utilizados desde os anos 20.

Em 1955 iniciou-se a produção do poli-*cis*-isopreno com estrutura e propriedades muito semelhantes às da borracha natural, fato que permitiu sua substituição na manufatura de produtos de borracha.

Embora o desenvolvimento da borracha sintética tenha sido notável, a NR possui muitas propriedades que asseguram seu lugar como a maior fonte de elastômero para produtos comerciais. O polímero, apresenta alto grau de cristalinidade devido ao seu alto peso molecular, o que por sua vez aumenta a propriedade de dissipação de calor desejável para a fabricação de por exemplo, pneus de caminhões e de aviões (LEBER, 2001).

O látex de borracha natural (NRL) pode ser extraído de 500 diferentes espécies de plantas, sendo a principal a *Hevea brasiliensis* de onde é obtido pela exsudação do látex através de sulcos na superfície do seu caule. Esse látex quando recém extraído, é um líquido esbranquiçado com massa específica entre 0,975 e 0,980 g/mL e um pH que varia de 6,5 a 7,0. O produto extraído é constituído de uma dispersão aquosa de borracha contendo, após processamento, cerca de 60% de material borrachoso. Essencialmente, o material borrachoso é constituído de macromoléculas de poli-*cis*-isopreno em partículas estabilizadas por uma pequena quantidade de proteínas e ácidos graxos (Tabela 2.1).

O Brasil já foi o maior produtor e exportador de NRL do mundo, mesmo porque a seringueira é originária da Amazônia. Essa posição foi ocupada até a década de 50, quando a exploração era, na totalidade, do tipo extrativista. Problemas econômicos e fitossanitários na região impediram o desenvolvimento sustentável da atividade. Atualmente, a borracha natural é produzida no país por meio do cultivo de plantas de alta produtividade, selecionadas e adaptadas também às Regiões Sudeste e Centro-Oeste do país. Infelizmente, o país não é mais auto-suficiente na produção de borracha natural, sendo necessárias importações maciças de países asiáticos (BORRACHA NATURAL BRASILEIRA, 2003).

Tabela 2.1- Composição típica em porcentagem em massa e total de sólidos (TS) de Látex do Borracha Natural (GAZELEY *et al.*, 1990)

	HA ^a		LA ^b	
	Látex	TS	Látex	TS
Borracha	59,67	97,61	59,61	97,62
Proteínas [§]	1,06	1,73	1,03	1,69
Lipídeos	0,23	0,38	0,23	0,38
Sais	0,40	0,28	0,38	0,32
Amônia	0,68	-	0,21	-
Água	37,96	-	38,54	-

^a Alto teor de amônia; ^b baixo teor de amônia, [§] carboidratos, aminoácidos e açúcares

Nos últimos anos, o consumo de borracha natural tem se mantido constante mesmo diante da crescente competitividade da borracha sintética. Em 1990 a Malásia perdeu sua posição de primeira no “ranking” dos produtores de borracha e sua produção passou de 1,6 milhões de toneladas para 1,1 milhões em 1993. A Malásia, Indonésia e Tailândia são os três principais países produtores de borracha natural e em 1994 contribuíram com 74,0% do total da produção mundial, que foi de 5 milhões de toneladas (IRSG, 1994). A Malásia produziu 56.005 toneladas de borracha natural em março de 2003, queda de 0,5% em relação ao mês anterior, de acordo com o Departamento de Estatística. A produção em março deste ano teve um incremento de 49,7% em relação a março de 2002. No primeiro trimestre, a produção atingiu 173.006 toneladas, um aumento de 19,1% em relação ao ano passado (RUBBER WORLD, 2003).

Atualmente a Tailândia tem se destacado como um dos principais produtores de borracha natural, exportando cerca de 1,4 milhões de toneladas do produto.

Cerca de 90,0% da borracha natural é vendida como um sólido, seco, com características diferentes e definidas de acordo com o método de extração e coagulação. O conhecimento dessas características permite classificá-la em diferentes graus de borracha natural (SMR, 1991).

Antes de 1965, a maioria dos graus de borracha eram descritos e definidos em termos visuais de acordo com os padrões internacionais encontrados no "Green Book" (The International Standards of Quality and Packing for Natural Rubber Grades, 1979). Nessa época produtos de coagulação levemente amarelados eram selecionados para a manufatura de artefatos de borracha natural levemente coloridos.

A partir dessa data, técnicas mais novas e mais mecanizadas têm sido utilizadas para a obtenção de graus mais específicos de borracha natural. A Malásia foi o primeiro país a especificar graus de acordo com o SMR (Standard Malaysian Rubber) e a atender as necessidades dos produtores mediante constantes revisões deste manual, sendo a última datada de 1991 (SMR, 1991). Técnicas similares têm sido desenvolvidas por outros países a partir da técnica malasiana.

Paralelamente ao desenvolvimento dos métodos de extração e coagulação, fez-se necessário o desenvolvimento de técnicas para modificação da borracha natural com o objetivo de melhorar suas propriedades naturais e atender a constante necessidade de mercado.

Recentemente verificou-se que, entre as possíveis modificações, a mais efetiva é a modificação química prévia da borracha natural, empregando a técnica de polimerização em emulsão.

2.2- Generalidades sobre a polimerização em emulsão

A polimerização em emulsão é caracterizada por um sistema, no qual os monômeros encontram-se dispersos em uma fase contínua pela adição de um emulsificante e são polimerizados pelos radicais livres provenientes da decomposição de um iniciador hidrossolúvel.

Nos sistemas em emulsão, a polimerização ocorre nas partículas inchadas com monômero e o produto final é uma dispersão coloidal de polímeros chamada de látex. O látex é portanto, uma dispersão estável de um polímero em um meio aquoso. Mais precisamente, um produto de uma reação de polimerização em emulsão é conhecido como látex sintético para diferenciar do látex de origem natural.

Uma das grandes vantagens da polimerização em emulsão, e isto inclui a copolimerização, é a possibilidade de sintetizar tanto látices com diferentes propriedades coloidais (morfologia, distribuição de tamanho de partículas, concentração de partículas, propriedade de formação de filmes e etc...) como polímeros com diferentes propriedades estruturais (composição, microestrutura, distribuição de peso molecular, grau de cristalinidade, entre outras). Além disso, sob o ponto de vista industrial, a polimerização em emulsão é uma técnica extremamente importante para a obtenção de polímeros via radicais livres e quando comparada com os outros métodos de polimerização apresenta ainda as seguintes vantagens (SANTOS, 1996):

- o produto final da reação é um líquido;
- o problema de transferência de calor durante a reação é mínimo devido a utilização de água como meio contínuo;
- contrário às outras técnicas de polimerização, permite a obtenção de polímeros de massa molecular elevada a uma velocidade relativamente considerável.

A grande desvantagem dessa técnica de polimerização é a separação do polímero do látex, quando se deseja um polímero puro. Essa separação requer várias etapas de purificação e o polímero isolado do látex ainda contém certa quantidade de compostos adicionados ao sistema de polimerização.

2.3- Os mecanismos de formação de partículas nas polimerizações em emulsão

O mecanismo de polimerização em emulsão é bem conhecido para os monômeros hidrofóbicos, tais como o estireno, todavia o estudo da polimerização em emulsão de monômeros hidrofílicos como o acetato de vinila ou o acrilonitrila, aparentemente têm um comportamento diferente do proposto pela teoria clássica de Smith-Ewart (SMITH e EWART, 1948).

Geralmente, nesse caso, obtém-se partículas menores, ocorrendo um limite de tamanho de partícula e, por conseqüência, um aumento do número das mesmas. Além disso, quase sempre não se observa uma conversão completa dos monômeros. Os autores atribuem, geralmente, esse comportamento à preponderância do mecanismo de nucleação homogênea (FITCH, 1981) que está diretamente relacionado com a solubilidade dos monômeros em água.

2.3.1- A teoria da nucleação micelar

A teoria mais importante sobre o mecanismo de polimerização em emulsão é aquela baseada nas observações experimentais das reações do estireno e de outros monômeros muito pouco solúveis em água (HARKINS, 1947).

Com base no número de partículas e na existência de uma fase descontínua, ou seja, as gotas de monômeros, três intervalos podem existir nos sistemas de polimerização em emulsão (GILBERT, 1995) (Figura 2.1):

Intervalo I- A nucleação das partículas:

Fase transitória e rápida. Início da polimerização em emulsão. Nesta etapa, o sistema apresenta enormes mudanças, ocorre a nucleação das partículas e a velocidade de polimerização aumenta até que o número de partículas seja definido. O número de partículas se mantém constante durante as etapas seguintes.

Intervalo II- O crescimento das partículas:

Nessa fase, a velocidade de polimerização pode permanecer constante ou aumentar lentamente, devido ao efeito gel. O tamanho das partículas aumenta enquanto as gotas de monômero diminuem. Esta etapa termina quando as gotas de monômero desaparecem. A conversão na fase de transição entre o intervalo II e o seguinte, depende da solubilidade do monômero na fase aquosa, isto é, quanto maior a solubilidade do monômero mais rápido ocorrerá a transição do Intervalo II para o Intervalo III.

Intervalo III- Etapa final de polimerização:

Uma vez que o sistema se constitui exclusivamente de partículas monômero-polímero, a velocidade de polimerização diminui progressivamente até quase parar, devido a ausência de monômero dentro das partículas. Durante essa etapa ainda pode ser observado o efeito gel.

2.3.2- A teoria da nucleação homogênea e coagulativa

Fitch e Tsai (FITCH e TSAI, 1971) propuseram uma teoria chamada de nucleação homogênea, segundo a qual as partículas de polímero não são originadas pela nucleação das micelas, mas pela precipitação de oligoradicaís de grau de polimerização crítico (M_{Jcrit}) formados na fase aquosa, sobre eles mesmos. Em outras palavras, de acordo com essa teoria, a nucleação homogênea está ligada à formação de uma molécula anfótera (hidrofilica e hidrofóbica) com propriedades semelhantes às dos tensoativos ou emulsificantes e que apresentam um grau de polimerização crítico (J_{crit}) responsável pela sua precipitação (Figura 2.2).

O crescimento das partículas nucleadas ocorre pela difusão dos monômeros dos reservatórios (gotas de monômeros). A nucleação, segundo essa teoria, termina quando um

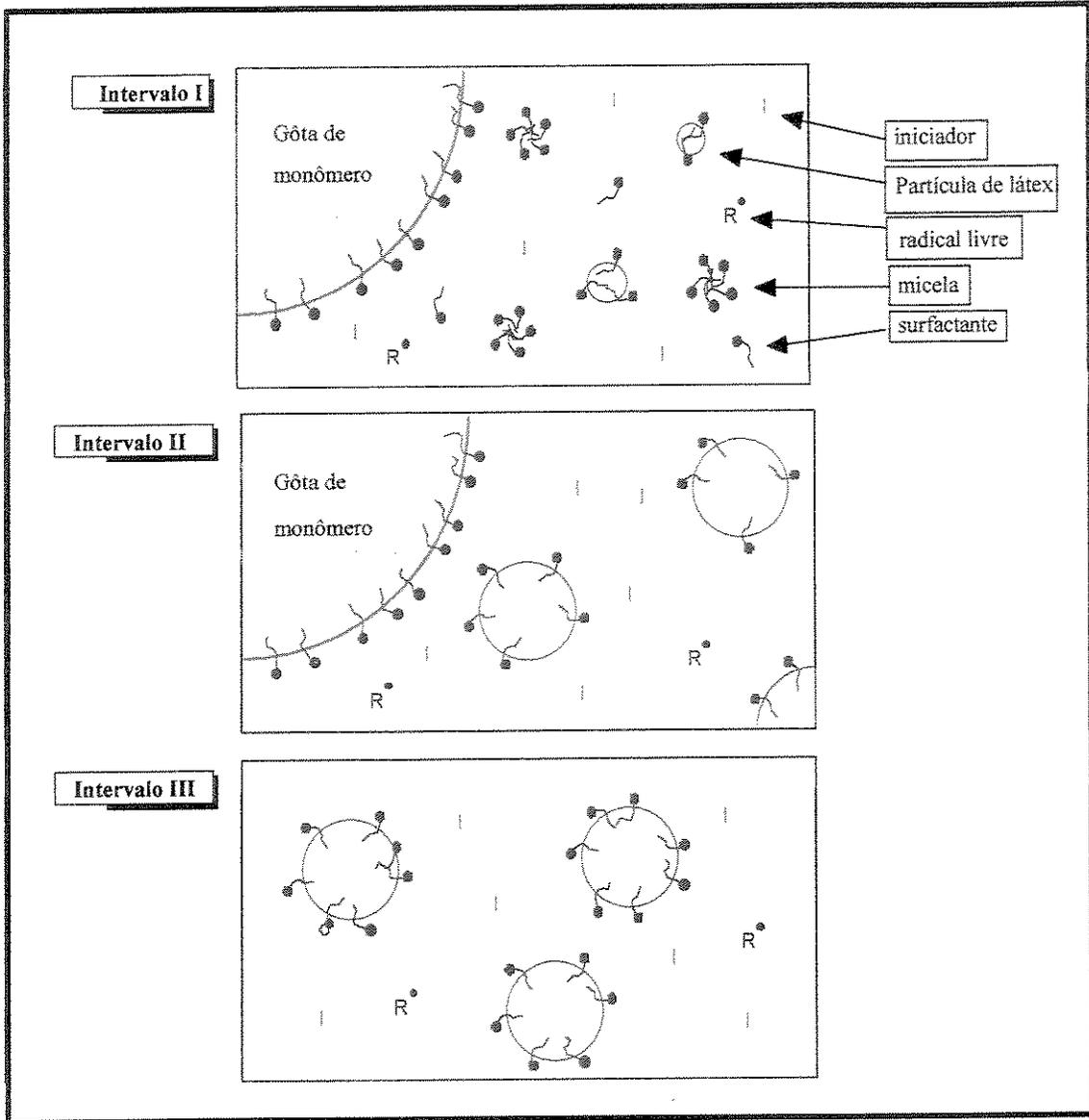


Figura 2.1- Representação esquemática dos intervalos típicos de uma polimerização em emulsão

número suficiente de partículas de látex é formado, de maneira tal que ocorre, preferencialmente, a adsorção de qualquer nova molécula anfótera formada sobre essas partículas.

A teoria da nucleação coagulativa é uma extensão direta da teoria da nucleação homogênea (FITCH e TSAI, 1971). Ottewill foi o primeiro a verificar experimentalmente o fenômeno da nucleação homogênea e coagulativa. A análise quantitativa dessa teoria foi proposta em 1987 (GILBERT *et al.*, 1987).

Também pode ser visto no esquema da Figura 2.2 essa teoria, na qual segundo seus autores, as espécies formadas inicialmente por precipitação ou por inclusão dentro das micelas, são partículas coloidais instáveis. Por essa razão essas partículas primárias coagulam até que seja atingida uma estabilidade coloidal. Essas partículas então estáveis, são chamadas de partículas maduras e as espécies coloidais instáveis são chamadas de partículas precursoras.

Podem existir dois tipos de partículas precursoras, as partículas precursoras primárias que são formadas inicialmente pela nucleação homogênea e as secundárias, que correspondem à agregação de duas ou mais partículas precursoras primárias. Nota-se também que o crescimento das partículas precursoras ocorre por polimerização. Entretanto, esse crescimento deve ocorrer a uma velocidade muito inferior a que ocorre com as partículas maduras, porque o inchamento das partículas precursoras pelos monômeros é menos acentuado que o inchamento das partículas maduras. Esse inchamento é uma consequência do pequeno tamanho das partículas precursoras (raio ~ 5 nm) e da grande relação superfície/volume das partículas precursoras.

A produção de partículas precursoras é um fator extremamente importante para o mecanismo da nucleação coagulativa. Como as partículas maduras são geradas por coagulação e

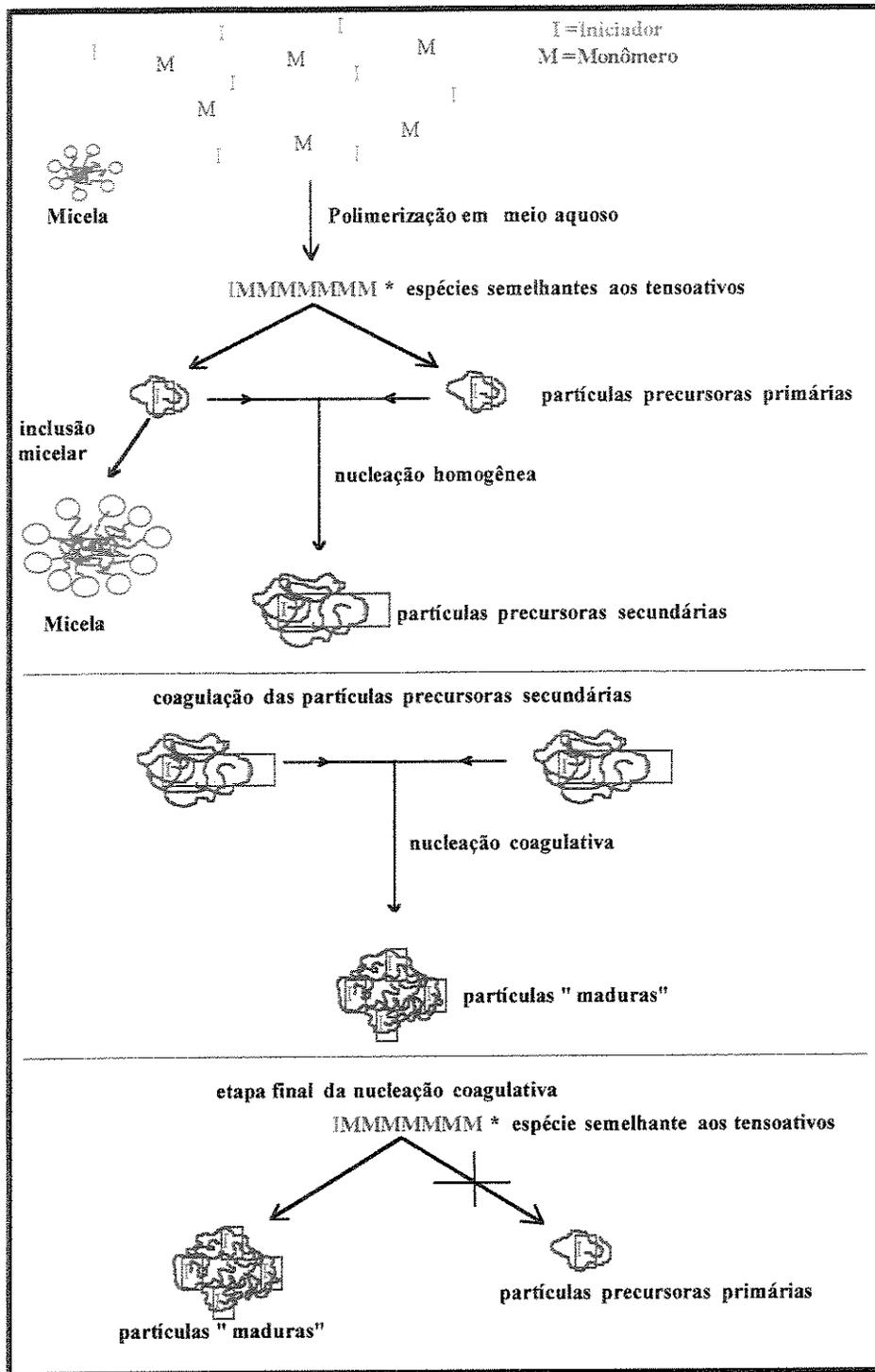


Figura 2.2-Esquema representativo da teoria da nucleação homogênea e da coagulativa proposta por R.G. Gilbert, D.H. Napper e P.J. Feeney (GILBERT, *et al.*, 1987)

crescimento das partículas precursoras formadas inicialmente, sua velocidade de formação, assim como a velocidade de formação das partículas precursoras, aumenta progressivamente com o passar do tempo. Obviamente, se a concentração das partículas maduras aumenta, a possibilidade de absorção das espécies oligoméricas e das partículas precursoras cresce proporcionalmente.

A nucleação, segundo essa teoria, deve terminar quando uma quantidade suficiente de partículas maduras estiver presente, isto é, deve terminar quando esse número seja capaz de absorver todas as espécies oligoméricas e todas as partículas precursoras primárias.

Dessa forma as partículas precursoras não terão tempo de coagular e crescer e não formarão novas partículas.

Quando o sistema atinge esse estágio, os radicais livres presentes na fase aquosa sofrem o fenômeno da inclusão antes de gerar novas partículas. Inclusão e nucleação podem, por essa razão, estarem intimamente ligadas nesse estágio da polimerização.

2.4- A modificação da borracha natural

Sob o ponto de vista científico e histórico, a técnica de polimerização em emulsão pode ser dividida em três períodos (GILBERT, 2000):

- o primeiro envolve a descoberta dos polímeros de emulsão, no qual os resultados foram funcionais mas limitados;
- o segundo, compreendido entre 1950 e 1970, conhecido como período da exploração;
- o terceiro é visto como um período de nivelamento dos conhecimentos adquiridos e de novas investigações, que têm resultado num amplo conhecimento da técnica, permitindo a síntese de novos materiais e reformulações dos já conhecidos para melhoria de suas propriedades.

Entre as investigações do terceiro período encontra-se a modificação de colóides de polímeros insaturados e emborrachados. Trata-se de uma técnica bastante comum que inclui por

exemplo, o processo de pós-polimerização da borracha de estireno-butadieno e da borracha de neopreno, além da modificação da borracha natural (SUBRAMANIAM *et al.*, 1997).

O NRL é um látex polidisperso (tamanho médio de partícula $\sim 1\mu\text{m}$) com alto teor de amônia (NH_3) que é utilizada para impedir o crescimento de bactérias na fase de estocagem do material. Este látex é estabilizado pelas longas cadeias de ácidos graxos adsorvidas e que são produtos da hidrólise de fosfolipídeos. Essa estabilidade é mantida a partir da hidrólise das proteínas originalmente adsorvidas na superfície, as quais, em pH alto fornecem o caráter iônico do látex (HO *et al.*, 1996).

O principal componente do NRL é o poli-*cis*-isopreno sindiotático (Figura 2.3), que possui propriedades *suigeneris* quando comparado com a maioria das borrachas sintéticas. Entre as principais propriedades encontra-se a possibilidade de inúmeras modificações químicas, como a hidrogenação, epoxidação, cloração por enxertia e vulcanização, viabilizadas pela insaturação em sua estrutura, levando ao grande número de produtos de borracha encontrados no mercado (SUBRAMANIAM *et al.*, 1997).

Recentemente o inchamento da borracha natural na forma de látex com MMA, seguido de polimerização, é o método utilizado para a produção de um polímero formado em parte pelo enxerto do poli-MMA na cadeia principal da borracha natural. Contudo, esse produto não é muito utilizado devido aos baixos níveis de enxertia e quebras durante o processo de formação de filme (LEE *et al.*, 2002).

Outros pesquisadores têm tentado o enxerto de monômeros vinílicos hidrofóbicos na NR. Entretanto, os resultados abrangem desde a formação de partículas secundárias até uma modificação não uniforme das cadeias da borracha natural. Todos os produtos assim obtidos apresentam separação de fases, com regiões distintas entre o poli-*cis*-isopreno e o novo polímero (SUBRAMANIAN, 1999).

Nos últimos anos, com a finalidade de melhorar as características, principalmente as mecânicas da NR, os pesquisadores têm utilizado uma variação da técnica convencional de

polimerização em emulsão, empregando uma reação em duplo estágio conhecida como “polimerização em emulsão em dois estágios ou por semente” (LAMB, 2001a).

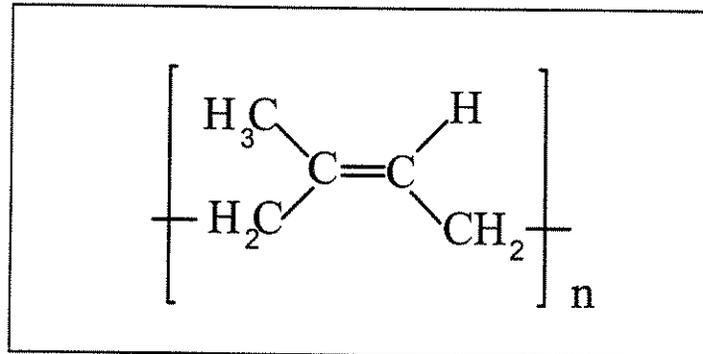


Figura 2.3- Estrutura do poli-*cis*-isopreno

2.4.1- Modificação da NR pela técnica de polimerização em emulsão por semente

A técnica de polimerização em emulsão em dois estágios ou por semente é uma metodologia de polimerização baseada no enxerto de copolímeros na cadeia principal da borracha natural, com o objetivo de alterar suas propriedades, possibilitando novas aplicações para o produto assim obtido (LAMB, 2001c).

Há diferentes procedimentos de polimerização em emulsão por semente, os quais permitem a síntese de partículas com diferentes morfologias: "core-shell" (MIN *et al.*, 1983), "core-shell" invertida (CHO e LEE, 1985), "raspberry-like" (OKUBO , 1990) e "fruit-cake" ou inclusão (SCHNEIDER *et al.*, 1996).

A polimerização em emulsão envolvendo a existência de uma semente de látex, é um procedimento bastante comum na fabricação de tintas e adesivos. Entretanto, mais recentemente é que os pesquisadores tem se preocupado em melhorar e entender os mecanismos responsáveis pela formação destas partículas de compósitos (DANIELS *et al.*, 1990; CHEN *et al.*, 1991a; CHEN, *et al.*, 1991b).

Trabalhos mais recentes têm mostrado que inúmeras informações podem ser obtidas para tentar explicar o sinergismo entre os mecanismos e as velocidades das reações e a morfologia das

partículas modificadas. Os princípios desse sinergismo estão diretamente relacionados com as condições de temperatura, natureza dos monômeros e etapa de iniciação, e têm levado a conceitos que descrevem a relação entre a estrutura e as propriedades do látex (SUBRAMANIAM, 1999).

A morfologia casca-núcleo (core-shell) do tipo cabeleira ou "hairy layer" (LEE e RUDIN, 1992) consiste de uma partícula central ("core" ou núcleo) envolvida por uma camada de polímero hidrofílico enxertado que atua como um estabilizante estérico ("shell" ou casca – Figura 2.4). Esta morfologia pode ser obtida pelo enxerto de um polímero solúvel em água na superfície das partículas de látex. Esse tipo de partícula é extremamente importante, principalmente na indústria de tintas a base de água. A formação destas partículas modificadas é limitada pela formação de um polímero hidrofílico (hidrossolúvel) como resultado da homopolimerização do monômero na fase aquosa (GANACHAUD *et al.*, 1995)

Por outro lado, a morfologia casca-núcleo (core-shell) do tipo "fruit-cake" ou "bolo de frutas" ou inclusão (Figura 2.5) consiste de domínios de um polímero hidrofóbico dentro das partículas de uma matriz de um colóide (GILBERT *et al.*, 1999).

A principal diferença entre enxerto da partícula e depósito sobre a mesma, está no tipo de ligação do polímero com a partícula. A primeira caracteriza-se pela ligação covalente do polímero na cadeia da borracha natural e a segunda por interações físicas resultantes do entrelaçamento do polímero com as cadeias presentes na superfície das partículas de látex. Desta forma as interações físicas estão mais vulneráveis às mudanças no meio reacional como variação de pH, provocando a desorção da macromolécula.

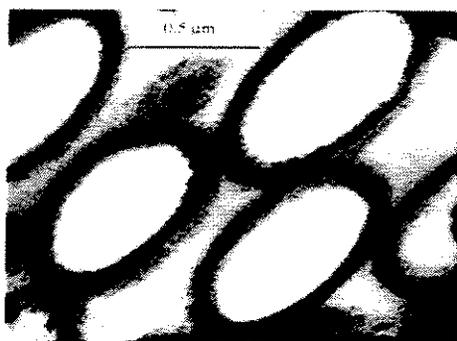


Figura 2.4 – Morfologia "hairy-layer"

(LEE e RUDIN, 1992)

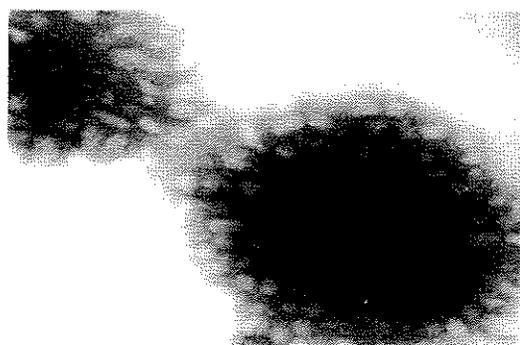


Figura 2.5 – Morfologia "fruit-cake"

(SUBRAMANIAN *et al.*, 2001)

Graus significativos de enxerto podem também resultar na compatibilização das cadeias do polímero por um efeito plastificante. Como resultado, o novo copolímero formado possui características de ambos os polímeros que lhe deram origem, isto é, características do látex e do copolímero. Evidentemente essa compatibilização é desejável e o grau de enxertia deve ser, portanto, bem mais alto que o entrelaçamento de cadeias. A extensão do grau de grafitação da NRL é dependente da não formação de partículas secundárias (Figura 2.6); uma das maneiras para evitar a formação das partículas secundárias, seria a utilização de um iniciador hidrofóbico como o AIBN (azoisobutironitrila), o qual deverá formar radicais dentro da partícula. Contudo, parte deste iniciador é solúvel em água e formará radicais também na fase aquosa, o que, portanto, não evitará a formação das partículas secundárias.

A estratégia adequada para se evitar a nucleação secundária poderá ser aquela onde a formação do polímero J_{crit} , seja impossível. Esta metodologia pode ser efetivada utilizando a polimerização de um monômero muito pouco solúvel em água, como o *neo*-decanoato de vinila (Veova-10[®]) entre outros, e um iniciador que produza radicais hidrofóbicos ou radicais na interface água-partícula.

Enquanto que há inúmeras outras técnicas que podem oferecer informações confiáveis a cerca de dados qualitativos e quantitativos para graus de enxertia (RMN no estado sólido e cromatografia de camada delgada), faz-se necessário também um entendimento do sistema envolvido na modificação do látex para que se possa obter bons resultados.

Muitos pesquisadores têm utilizado a técnica de polimerização em emulsão por semente para enxertar monômeros vinílicos no látex de borracha natural usando vários tipos de iniciadores. Entretanto não têm encontrado uma solução adequada para certos problemas encontrados como: a formação das partículas secundárias e modificação não uniforme de todas as cadeias do látex. Além disso, todos os produtos são espacialmente não uniformes, isto é, dados de microscopia eletrônica mostram que as partículas estão separadas em regiões que compreendem o poli-*cis*-isopreno e um novo polímero (LAMB, 2001b).

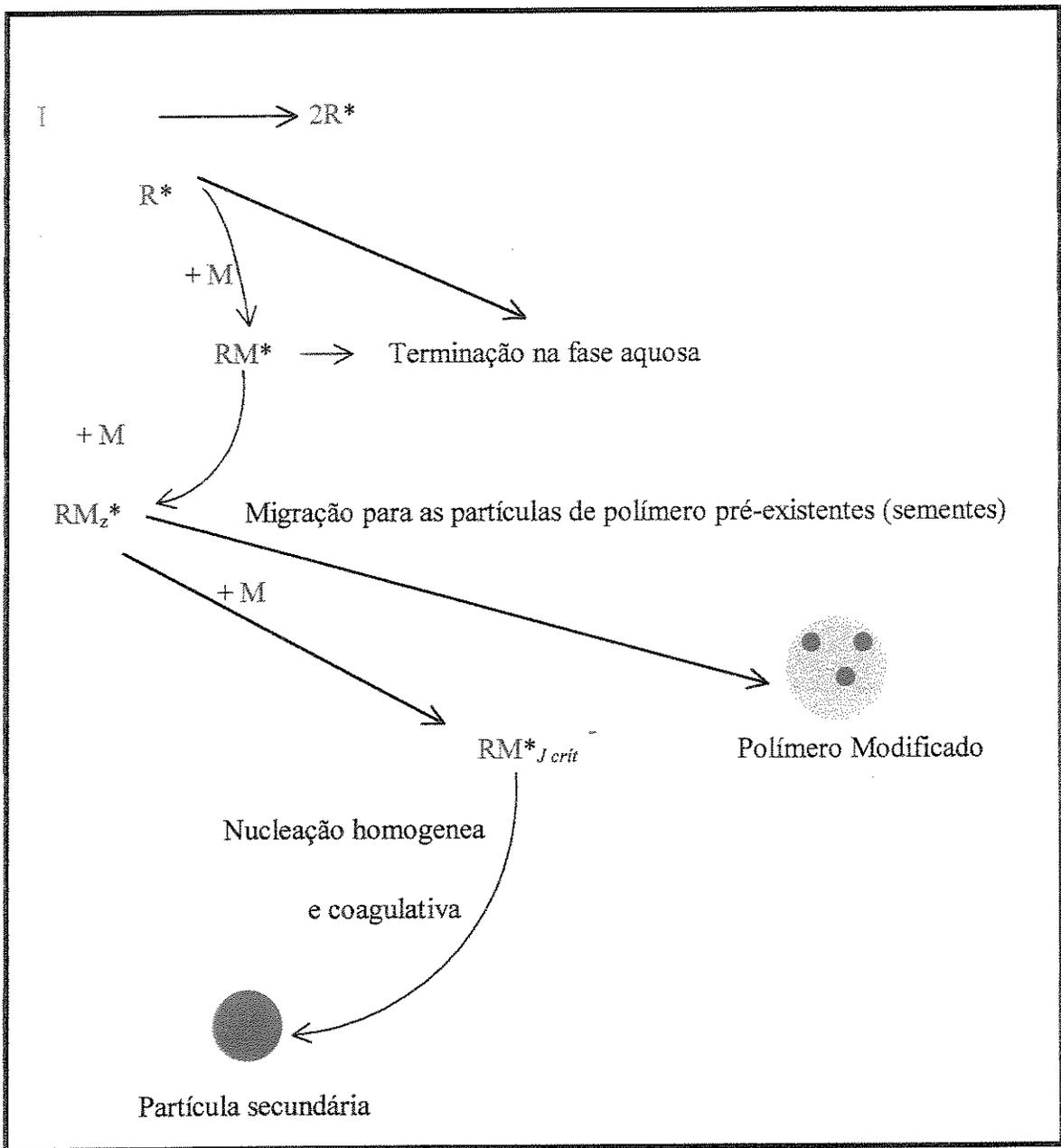


Figura 2.6- Esquema representativo do crescimento e formação de partícula em uma polimerização em emulsão abaixo da cmc.

2.5- O sistema em estudo nesse trabalho: aspectos gerais das reações de enxertia

Sob outros aspectos, a metodologia que envolve a formação de copolímeros consiste na produção de um material sob a forma de polímeros interligados ou ainda um material que foi sintetizado a partir de um polímero do tipo que contém uma insaturação, a qual favorece a ligação de comonômeros com formação de um novo polímero. O processo é particularmente apropriado para a preparação de novos materiais a partir do NRL. No sistema em estudo nesse trabalho, o látex é utilizado sob a forma de uma suspensão coloidal de partículas em água e o êxito de sua modificação está na escolha apropriada dos reagentes que serão enxertados no látex.

2.5.1 - Os monômeros DMAEMA e MMA

Há inúmeros monômeros solúveis em água que podem favorecer a formação da morfologia "hairy-layer" ou cabeleira. O monômero hidrofílico escolhido para esse trabalho foi o metacrilato de dimetilaminoetila (DMAEMA) - Figura 2.7(a). Esse monômero é altamente solúvel em água, sendo solúvel também, o seu polímero. A polimerização desse monômero sobre um substrato hidrofóbico deve, portanto, levar à formação da morfologia desejada. A estabilidade estérica deve ser possível devido à sua própria natureza e o nitrogênio terminal na cadeia do polímero pode ser protonado, criando então, a estabilidade eletrostática (LAMB, 2001a).

O monômero hidrofóbico utilizado foi o metacrilato de metila (MMA) – Figura 2.7(b), que quando polimerizado *in situ* em uma polimerização em emulsão por semente, as partículas de polímeros então formadas aparecem dentro da partícula semente, caracterizando dessa forma a morfologia "fruit-cake" (SUBRAMANIAN, 2001).

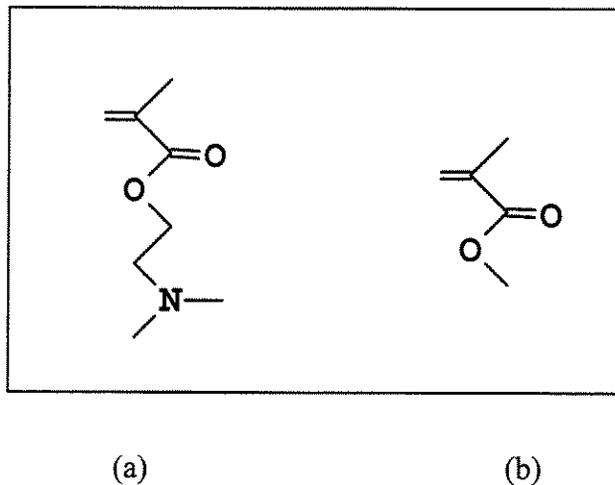


Figura 2.7- Estruturas do DMAEMA (a) e do MMA (b)

2.5.2- Os iniciadores: CHP & TEPA

Como iniciadores foi escolhido o par redox formado pelo Hidroperóxido de Cumila (CHP - Figura 2.8) e a base Tetraetilenopentamina (TEPA - Figura 2.9). O CHP é uma molécula hidrofóbica e portanto deve migrar para o fase orgânica do sistema e o TEPA, de maneira complementar, por ser hidrofílico, deve permanecer na fase aquosa. As condições de reação deverão ser também ideais para evitar a protonação das moléculas de TEPA e assim, inibir a reação dessas com o monômero. Deve ser observado que o mecanismo exato pelo qual esse par de iniciadores forma radicais é desconhecido e supõe-se que os radicais formados por cada espécie deve permanecer na respectiva fase do sistema. Em conjunto, CHP e TEPA formam um par redox capaz de gerar radicais predominantemente próximo da superfície da partícula de látex, favorecendo dessa forma, a formação da morfologia desejada.

Supõe-se que o CHP é o responsável por iniciar a enxertia, preferencialmente, pela abstração de átomos de Hidrogênio da cadeia principal do polieno, em lugar da adição do polímero na dupla ligação. Esta suposição é consistente com trabalhos anteriores com t-butilperóxido que mostra a preferência por abstração em lugar de adição (LAMB, 1999).

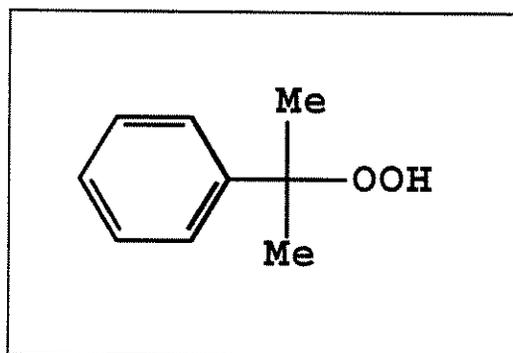


Figura 2.8- Estrutura do CHP

Com relação ao TEPA, supõe-se que, os radicais derivados do Nitrogênio central da molécula desse iniciador, não deve iniciar a polimerização com o monômero (DMAEMA). A literatura prevê que existem muitas barreiras à adição na dupla ligação ou à abstração do hidrogênio alílico e portanto, é muito pouco provável que essas reações venham a ocorrer, mesmo a elevadas temperaturas. Supõe-se portanto que, esses radicais, antes mesmo de começar uma possível reação de polimerização no meio aquoso, deverão sofrer terminação (MAXWELL, 1998).

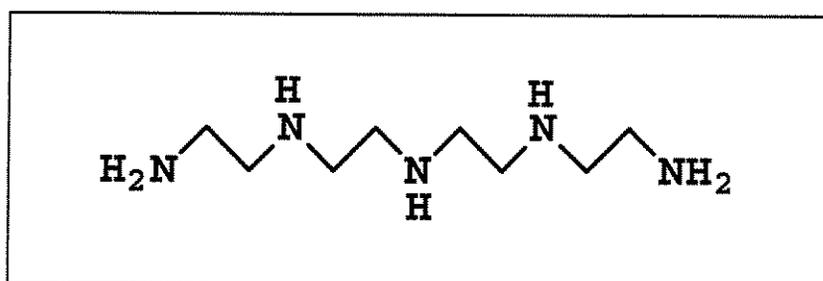


Figura 2.9- Estrutura do TEPA

2.5.3 - Provável mecanismo de reação

I- Iniciação

Iniciadores hidroperóxidos, na forma de R-O-OH, como é o caso do CHP, são conhecidos como capazes de dissociarem-se na presença de um íon metálico oxidável, formando o radical peroxila (Figuras 2.10 e Eq. 2.5) e um íon hidróxido. Não se sabe se a presença deste íon metálico é necessária para a formação do radical peroxila nas reações que ocorrem na presença de TEPA. Na verdade, o mecanismo de atuação deste tipo de iniciador, é desconhecido. Um possível processo pelo qual o CHP é reduzido, para então formar o radical cumiloxila e o íon hidróxido é mostrado na Figura 2.11 (LAMB, 2001b). O íon metálico oxidável pode ser substituído pela molécula de TEPA, a qual pode ser oxidada e gerar radicais positivamente carregados.

O radical iniciador C^{\bullet} pode reagir como polímero por adição à dupla ligação (*Equação 2.1*) ou abstrair um próton (*Equação 2.2*) ou até mesmo reagir com uma espécie não polimérica por recombinação com um segundo radical (*Equação 2.3*) ou ainda adição ao monômero (*Equação 2.4*).



A reação de abstração é a que deve ocorrer devido a presença do radical oxila, tal como ocorre com os radicais cumiloxilas. Assume-se que os radicais formados pelo iniciador TEPA, não polimerizarão o monômero.

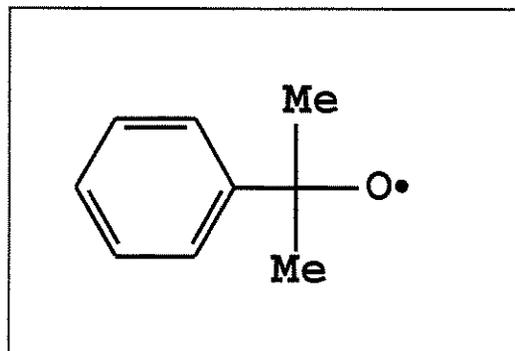
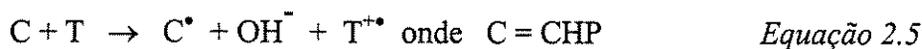


Figura 2.10- Estrutura do radical cumiloxila



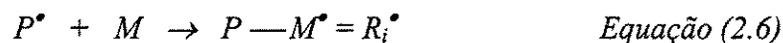
T = TEPA

C[•] = radical cumiloxila

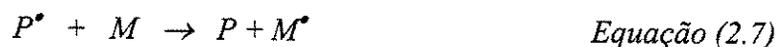
T^{+•} = radical amina

II- Polimerização e terminação

A próxima seqüência de reações compreende a reação do polímero, nos sítios de grafitização formados pela abstração de um próton pelo radical cumiloxila, para dar início a polimerização do monômero. O radical polimérico pode reagir com o monômero via adição (*Equação 2.6*) ou transferir ao monômero (*Equação 2.7*) para formar polímero enxertado e livre respectivamente, ou pode recombinar com um radical polimérico (*Equação 2.8*). Também há a possibilidade de terminação com um radical iniciador (*Equação 2.9*).



R_i^{\bullet} = cadeia de polímero em crescimento com uma unidade monomérica enxertada;



M^{\bullet} = radical monomérico.



Nessa etapa, a cadeia de polímero enxertada (R_i^{\bullet}) pode sofrer várias reações (as quais são também aplicáveis às espécies P^{\bullet}). Essa cadeia pode continuar a crescer pela adição de monômero (Equação 2.10), terminar com o radical monomérico (ou outras espécies radicais menores - Equação 2.11) ou com outra cadeia em crescimento (Equação 2.12). Pode também transferir ao monômero (Equação 2.13).



R_i, R_j^{\bullet} = cadeias de polímero e cadeias de polímero de comprimento x.

A eficiência do iniciador redox (CHP e TEPA) para as enxertias do DMAEMA ou do MMA é analisada em função das quantidades desses polímeros gerados nas reações de enxertia. Há a possibilidade de que alguma quantidade de polímero não tenha sido enxertada e provoque o aumento da viscosidade do sistema ou a existência de fases co-contínuas de homopolímeros.

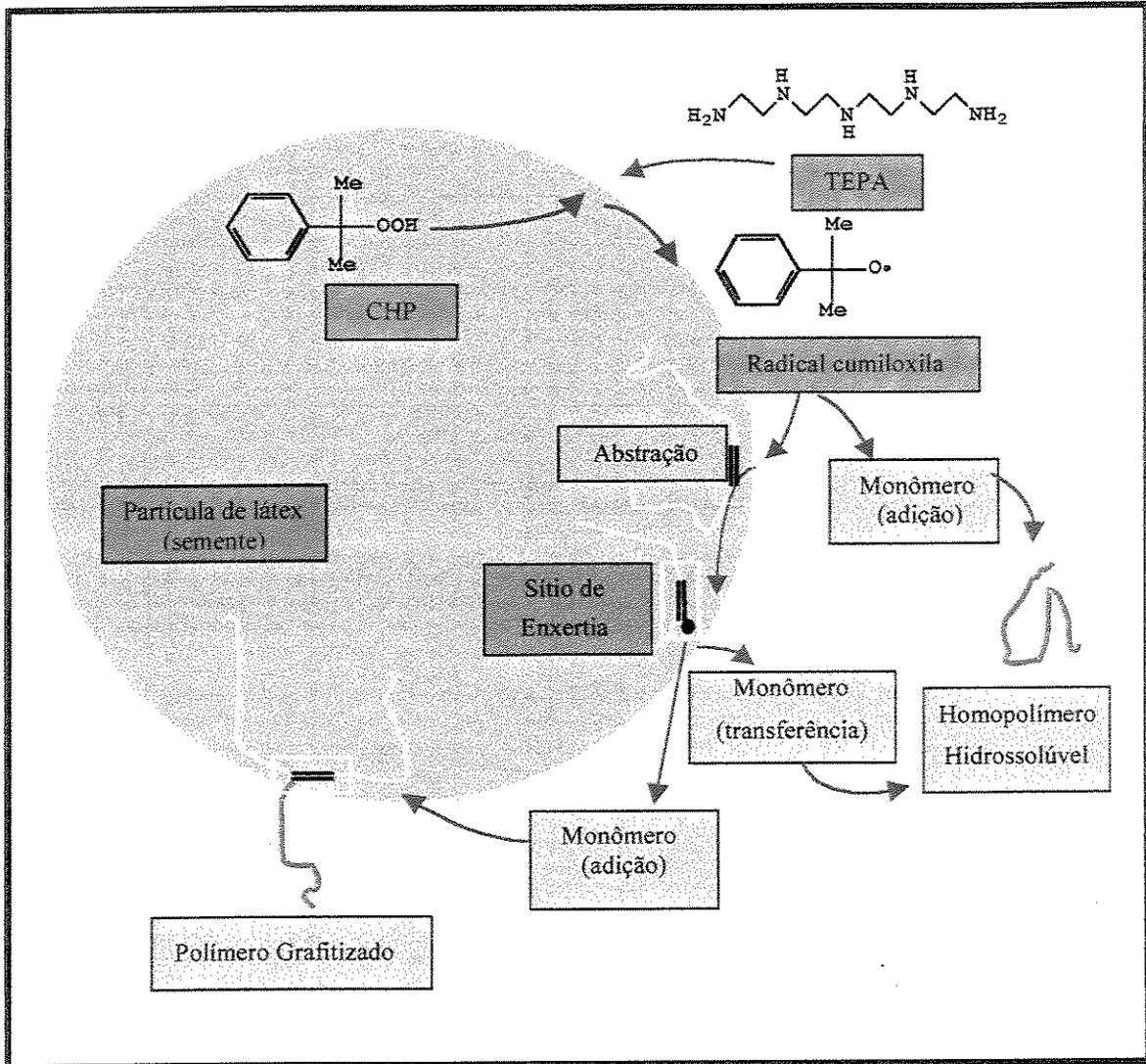


Figura 2.11- Representação esquemática do provável mecanismo de reação

2.6- A Microscopia Eletrônica de Transmissão para obtenção da morfologia das partículas de NRL

As propriedades da borracha natural modificada estão sempre relacionadas com a morfologia das partículas do látex obtidas após a etapa de modificação química, entretanto a caracterização da morfologia é necessária para o conhecimento da ligação entre síntese e morfologia da partícula.

Entre as técnicas para a obtenção das imagens das morfologias das partículas destacam-se:

➤ Radiação por feixe de elétrons

Essa técnica baseia-se, como todas as outras, na obtenção de contraste entre os dois polímeros constituintes das partículas do látex em análise (THOMAS, 1978). Na primeira aplicação dessa técnica, o látex modificado foi exposto ao feixe de elétrons por diferentes intervalos de tempo. Mais tarde essa técnica foi alterada e o contraste obtido era analisado após o congelamento do látex (TALMON, 1984, TALMON *et al.* 1985). O copolímero uma vez mergulhado no gelo deveria apresentar diferentes contrastes quando exposto ao feixe de elétrons. Com base nos danos padronizados causados pela exposição aos elétrons em diferentes intervalos de tempo, a microestrutura das partículas podia então ser caracterizada. Essa técnica foi muito utilizada para a visualização da morfologia interna das partículas de vários látices (NARKIS, *et al.*, 1985; SILVERSTEIN *et al.* 1989; SILVERSTEIN e NARKIS, 1989; SILVERSTEIN e NARKIS, 1990; NEMIROVSKI *et al.*, 1995).

Alguns pesquisadores, entre eles Winnik (WINNIK *et al.* 1993) relatam que essa técnica não revelava a imagem do segundo polímero se esse estivesse dentro ou na superfície da partícula.

➤ Congelamento e fratura

Recentemente, o método de fratura após congelamento foi utilizado por Winnik (Winnik *et al.*, 1993) para caracterizar a morfologia interna e a estrutura da superfície de partícula de látex de poli-estireno/poli-metacrilato de metila. Nesse método, a amostra de látex modificado é colocada em um disco de ouro, congelada em nitrogênio líquido e quebrada. A superfície fraturada é então copiada com um filme de platina e carbono, limpa com clorofórmio e as imagens são analisadas em microscópio para determinar a morfologia da partícula (SHIVERS e BRIGHTMAN, 1976).

➤ Crio-ultramicrotomia

Na crio-ultramicrotomia, as amostras são seccionadas no estado congelado. Essa técnica é comumente utilizada para a visualização da morfologia de partículas de latexes modificados (WINNIK *et al.*, 1983; LEE *et al.*, 1987; SHEN *et al.*, 1991). Um gota de látex modificado é inicialmente congelada em nitrogênio líquido a depois seccionada ainda no estado congelado. As seções são metalizadas apropriadamente antes de serem levadas ao microscópio. Entretanto há a possibilidade de formação de cristais de gelo, os quais podem atrapalhar o processo de seccionamento.

A literatura fornece somente uma referencia que relata o meio utilizado para dispersão do látex modificado antes do seccionamento da amostra (LEE *et al.* 1987) isto é, solução aquosa de metilcelulose. A utilização dessa técnica permite que a morfologia das partículas de latexes contendo copolímeros de acrilatos carboxilados, poli-estireno e de estireno-butadieno sejam reveladas.

Entre as técnicas aplicadas exclusivamente para a análise de látex de NR há aquela adaptada do método de Tokuyasu (TOKUYASU, 1973). Nesta adaptação o látex de borracha natural é inicialmente diluído a uma concentração de aproximadamente 20% de sólidos e então misturada com sucrose em uma proporção de 1:4 de solução 2,3M de sucrose. Gotas dessa mistura são então congeladas em nitrogênio líquido por cerca de 12h e então transferidas para uma câmara onde são mantidas a -80°C e então cortadas com o auxílio de uma faca de vidro de Roberts (ROBERTS, 1975). As seções ultra finas são obtidas desse bloco em uma outra câmara a -100°C e então metalizadas e analisadas.

➤ Ultramicrotomia

A ultramicrotomia é uma técnica utilizada para a produção de seções ultrafinas de uma amostra, na temperatura ambiente. A preparação da amostra é extremamente importante no processo. Geralmente a ultramicrotomia é realizada em um molde adequado (MATSUO e NOZAKI, 1969; HAMAZAKI *et al.*, 1977) ou então a amostra desidratada de látex é embebida em uma matrix rígida de resina epóxi (JONSSON *et al.*, 1991). Em ambos os casos, as amostras são metalizadas antes de serem analisadas no microscópico.

2.7- A Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectrometria de ressonância magnética nuclear é basicamente uma outra forma de espectrometria de absorção, semelhante à espectrometria de infravermelho ou de ultravioleta. Sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência em uma frequência governada pelas características estruturais da amostra. A absorção é função de determinados núcleos da molécula. A natureza da absorção está ligada com transições entre energias dos dipolos magnéticos. As transições entre os estados de energia do momento magnético dos núcleos no campo magnético estacionário é chamada de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Um espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades (SILVERSTEIN, 1994). Em outras palavras, a Ressonância Magnética ocorre quando um material, colocado em um campo magnético estacionário, absorve energia de um campo magnético oscilatório, devido a presença de pequenas partículas magnéticas no material.

A técnica de RMN é atualmente, uma das ferramentas mais úteis para a pesquisa das estruturas químicas dos compostos e esteve por muitos anos, restrita a poucos núcleos abundantes e com altos momentos magnéticos (^1H , ^{19}F e ^{31}P). Para núcleos menos receptivos, como ^{13}C e ^{29}Si , eram necessários tempos muito longos de análise. Com a moderna técnica que utiliza a Transformada de Fourier (FT) e que substituiu a técnica de ondas contínuas, os espectros podem ser coletados com muito mais rapidez, tornando os espectros de ^{13}C uma análise de rotina.

A espectrometria de RMN tem evoluído tanto nas três últimas décadas com o aparecimento de novas técnicas de análise, que até mesmo os profissionais da espectrometria, muitas vezes sentem-se confusos com um avanço tão rápido.

Entre os avanços dessa técnica, destacam-se as utilizações de altos campos magnéticos e de diferentes seqüências de pulsos para o “manuseio” de spins nucleares para gerar mais e mais informações.

A ressonância magnética utiliza a propriedade do spin (momento angular e seus momentos magnéticos associados) que certos núcleos possuem quando os seus números atômicos e números de massa não são ambos pares. Tais núcleos incluem ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F e ^{31}P .

No estudo do fenômeno da ressonância dos polímeros orgânicos, os núcleos mais utilizados para a análise de RMN são os do isótopo do Hidrogênio ^1H (próton) e o isótopo do Carbono ^{13}C . O RMN de próton fornece informação acerca da “pele” da molécula enquanto que o RMN- ^{13}C fornece informações sobre o “esqueleto” da molécula.

A observação direta do esqueleto de carbonos de substâncias orgânicas tornou-se prática a partir dos anos 70. O núcleo ^{12}C não é magneticamente ativo, porém o núcleo ^{13}C , da mesma forma que o núcleo ^1H , tem número de spin $\frac{1}{2}$. Contudo, como a substância isotópica de ^{13}C é de somente 1,1% da de ^{12}C e sua sensibilidade é apenas 1,6% da de ^1H , a sensibilidade total de ^{13}C comparada à de ^1H é de cerca de 1/5700, apenas. A disponibilidade de instrumentação por Transformada de Fourier (FT), que permite a irradiação simultânea de todos os núcleos de ^{13}C , resultou em um acréscimo da atividade na espectrometria de ^{13}C , a partir dos anos 70 em comparação com o rápido desenvolvimento da espectrometria de ^1H já no fim dos anos 50.

Na técnica FT, um pulso de radiofrequência curto e potente (da ordem de alguns microssegundos) excita todos os núcleos ^{13}C simultaneamente. Como a frequência central do pulso está ligeiramente fora de ressonância com todos os núcleos, cada núcleo mostra um decaimento exponencial, com frequência igual à diferença entre a frequência aplicada e a frequência de ressonância de cada núcleo. Dessa forma elimina-se a necessidade de varredura de frequência ou campo. Os dados são digitalizados automaticamente e guardados em um computador, e uma série de pulsos repetidos, com aquisição de sinal e acumulação dos pulsos,

constrói o sinal. A Transformada de Fourier pelo computador converte a informação assim obtida em um espectro convencional de RMN de ^1H ou ^{13}C .

No estudo de moléculas de polímero em solução, pode ocorrer um alargamento dos sinais devido em parte aos movimentos mais lentos dessas moléculas maiores. Por outro lado, no estudo de polímeros no estado sólido, onde o movimento das moléculas é muito lento, os sinais de RMN são normalmente tão largos que podem obscurecer informações estruturais.

O interesse no estudo do movimento molecular em polímeros sólidos, tem feito com que a teoria do alargamento dos sinais de RMN se desenvolva. Pode ser mostrado que o campo local visto por um par de núcleos semelhantes em uma amostra sólida é dado por um componente isotrópico mais um componente de alargamento proporcional a $3 \cos^2\theta - 1$, onde θ corresponde ao ângulo entre a linha que conecta o núcleo e a direção do campo magnético. Se a estrutura do polímero sólido é aleatória, este componente alarga a ressonância para uma dimensão maior que o espectro do ^{13}C total; mas se a amostra pode ser orientada e rotacionar em torno de um eixo em $\theta = 54,7^\circ$ para o qual $3 \cos^2\theta - 1 = 0$ (o chamado ângulo mágico), então a largura da linha é reduzida de maneira que todas as ressonâncias do carbono podem ser resolvidas.

A maior aplicação da análise por RMN para sistemas poliméricos, tem sido na elucidação das configurações estereoquímicas das cadeias. Tanto o RMN de ^{13}C como o de Próton, têm provado serem bastante úteis na determinação do isomerismo em torno da ligação carbono-carbono em cadeias poliméricas, suplementando a espectroscopia de Infravermelho (IR). As seqüências de copolímeros são também, perfeitamente analisadas por RMN, pois os princípios para se analisar seqüências curtas de monômeros em um copolímero, não são diferentes daqueles na determinação da configuração estereoquímica.

2.8- Ângulo de contato

A energia livre na superfície de um sólido é um parâmetro importante para entender, para interpretar e para estimar fenômenos como os de absorção de água e adesão. As energias de superfície são responsáveis pelo comportamento e propriedades de materiais como tintas, adesivos, detergentes e lubrificantes. A análise da energia livre de superfícies tem sido muito explorada pelos pesquisadores nos mais diversos estudos do comportamento de sólidos, tais

como os polímeros, principalmente para a obtenção de informações a respeito de sua relação com as propriedades da superfície como caráter hidrofílico ou hidrofóbico (MATSUNAGA, 1977), estabilidade a radiação UV (KO *et al.*, 1981), comportamento quanto a fluoração de copolímeros em bloco (RUCKENSTEIN e LEE, 1987), adição seletiva de grupos funcionais (CHAPMAN e MARRA, 1995) entre outras. Além disso, o estudo da tensão interfacial entre uma gota de um líquido e a superfície de um polímero, tem sido estudada tanto no aspecto teórico quanto experimental, devido a sua importância, por exemplo, na formulação de blendas poliméricas. A tensão interfacial é um dos quatro fatores que podem definir a morfologia de blendas binárias (WU, 1987; UTRACKI, 1996), ternárias e quaternárias (GUO *et al.*, 1997), além das propriedades finais do produto.

O valor da tensão interfacial pode também definir o caráter hidrofílico ou hidrofóbico de um polímero modificado e então determinar como esse polímero poderá ser utilizado na formulação de materiais compostos como as próprias blendas ou os compósitos. Alguns dos métodos mais recentes de medida da tensão superficial podem ser encontrados na literatura (ROE, 1969; WU, 1969). Desde então, diferentes técnicas de medidas têm sido desenvolvidas. O princípio geral dessas técnicas envolve um balanço entre forças dispersivas ou não, gravitacionais, brownianas ou viscosas e a força resistente que tende a minimizar a própria área interfacial.

Os métodos experimentais podem ser divididos em três categorias: a) métodos estáticos, que envolvem a avaliação de uma gota séssil, b) métodos dinâmicos tais como aquele que envolve a evolução de uma gota ou um fio de polímero imerso em outro em função do tempo, c) métodos reológicos que utilizam modelos de emulsão para determinar a tensão interfacial de experimentos de tensão de ruptura oscilatória de baixa amplitude.

O método da gota séssil consiste basicamente de um estudo do perfil de uma gota de líquido em repouso sobre uma superfície plana, envolvida por um outro líquido de menor densidade ou pelo ar atmosférico. A forma da gota é determinada pelo balanço entre a força gravitacional e as forças da superfície. Trata-se de uma metodologia utilizada para medir os ângulos de contato formados pelas gotas de líquidos sobre uma superfície sólida e avaliar a energia de superfície de um sólido usando princípios clássicos da físico-química (KAEBLE e CIRLIN, 1973). Detalhes da evolução das medidas de energia de superfície a partir da medida de

ângulo de contato pode ser encontrada na literatura (ADAMSON e GAST, 1997). Entre as grandes desvantagens do método destacamos a sua complexidade, desde que o valor do ângulo de contato depende da rugosidade da superfície (LI *et al.*, 1991), homogeneidade da superfície (LI, 1996), possibilidade de inchamento (KWOK *et al.*, 1998) e também das relações entre ângulo de contato e energia de superfície serem empíricas, envolvendo grandes variações nos valores calculados (SHIMIZU e DEMARQUETTE, 2000).

Por outro lado o método em questão pode apresentar algumas vantagens como a utilização de uma pequena quantidade de material e a utilização de líquidos Newtonianos, ou viscoelásticos para os quais o método foi desenvolvido.

2.9 - A Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica é uma das técnicas mais eficazes na avaliação do comportamento viscoelástico e da miscibilidade de misturas poliméricas.

O comportamento dinâmico-mecânico pode ser avaliado em experimentos envolvendo torção, cisalhamento e tração ou flexão. De modo geral, a análise dinâmico-mecânica consiste na aplicação de uma tensão ou deformação oscilatória ou tensão de pequena amplitude em um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida ou a tensão, respectivamente, sob variação de frequência ou de temperatura (GALLAGHER, 1997). Normalmente, o material é submetido a uma deformação senoidal. Se o comportamento viscoelástico for linear, o material responderá à oscilação com uma tensão também senoidal, porém defasada de um ângulo δ em relação à deformação, devido à dissipação de energia (ROCHA, 1998). Por DMA, podem ser medidos o módulo de armazenamento, E' ou G' , o módulo de perda, E'' ou G'' , e o fator de perda ou “damping” ou $\tan \delta$, que é a razão entre os módulos ou seja: $\tan \delta = E''/E'$ ou G''/G' .

O módulo de armazenamento é uma medida da energia mecânica que é armazenada pela amostra na forma de energia elástica. O módulo de perda reflete a energia mecânica convertida em calor produzido pelas relaxações que o material pode sofrer. Pode-se medir os módulos e $\tan \delta$ em função da temperatura, da frequência e do tempo.

A principal vantagem dessa técnica sobre o DSC no estudo de transições, é que o DMA é cerca de 1000 vezes mais sensível na determinação de transições de fases, possibilitando identificar relaxações secundárias tais como as relaxações β e γ que não podem ser detectadas por DSC (FELISBERTI, 1998). A figura 2.12 mostra uma curva típica do módulo de armazenamento, identificando as regiões com diferentes comportamentos. A região viscoelástica da curva corresponde à região de transição vítrea e está relacionada nas curvas do módulo de perda e fator de perda a um máximo, e com uma queda brusca na curva do módulo de armazenamento. Outras relaxações podem ocorrer no estado vítreo, isto é, em temperaturas menores do que a temperatura de transição vítrea, T_g . Essas relaxações são chamadas de relaxações secundárias, sendo designadas pelo alfabeto grego, β , γ etc, de acordo com a diminuição da temperatura.

Uma vez que fenômenos viscoelásticos envolvem a mudança das propriedades com o tempo, as medidas das propriedades viscoelásticas de polímeros sólidos podem ser chamadas de dinâmico-mecânicas.

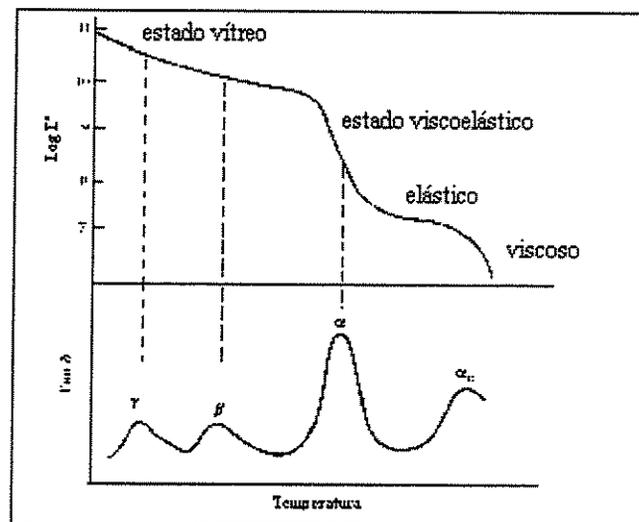


Figura 2.12 - Representação de um diagrama de DMA para polímeros

Muitas técnicas são utilizadas para medir propriedades dinâmico-mecânicas e cada uma abrange somente uma pequena parte da faixa de frequência ou tempo. Entretanto um número de diferentes técnicas que se complementam são necessárias.

Medidas da resposta na deformação de um material a forças periódicas, por exemplo durante vibração forçada, mostram que tensão e deformação não estão em fase; a deformação está defasada da tensão de um ângulo δ , o ângulo de perda.

Se a vibração é do tipo senoidal, tem-se:

$$\sigma = \sigma_0 \text{ sen } \omega t \quad (\text{tensão}) \quad \text{Equação 2.13}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{ sen } (\omega t - \delta) \quad (\text{deformação}) \quad \text{Equação 2.14}$$

Outra notação é:

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad \text{Equação 2.15}$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp\{i(\omega t - \delta)\} \quad \text{Equação 2.16}$$

Então,

$$\sigma^*/\varepsilon^* = E^* \quad \text{Equação 2.17}$$

$$E^* = \sigma_0/\varepsilon_0 \exp(i\delta) = \sigma_0/\varepsilon_0 (\cos\delta + i \text{ sen}\delta) = \sigma_0/\varepsilon_0 \cos\delta + i\sigma_0/\varepsilon_0 \text{ sen}\delta \quad \text{Equação 2.18}$$

ou

$$E^* = E' + i E'' \quad \text{Equação 2.19}$$

Onde:

E^* é o chamado módulo complexo;

$E' = \sigma_0/\varepsilon_0 \cos\delta$ é a parte real ou módulo de armazenamento;

$E'' = \sigma_0/\varepsilon_0 \sin\delta$ é a parte imaginária, ou módulo de perda.

A medida característica do poder de absorção de vibrações é a razão de energia dissipada por ciclo até uma energia potencial armazenada durante um ciclo; é a chamada de fator de dissipação ou tangente de perda ou $\tan \delta$.

$$E'' / E' = \tan \delta_E \text{ ou } G'' / G' = \tan \delta_G \quad \text{Equação 2.20}$$

2.9.1- Parâmetros dinâmico-mecânicos e a estrutura dos polímeros

Em muitas pesquisas, as propriedades dinâmico-mecânicas são determinadas não somente para correlacionar propriedades mecânicas como também para estudar a estrutura do polímero em função da temperatura à uma frequência constante.

Em todas as regiões de transição existe uma certa queda do módulo juntamente com um pico definido de tangente de perda (Figura 2.13). Esses fenômenos são chamados de transições dinâmicas e são característicos dos polímeros. A temperatura correspondente ao pico de $\tan \delta$ não é a mesma na qual a mudança descontínua em uma quantidade termodinâmica é encontrada. Esse pico estará sempre muito próximo do ponto de inflexão da curva de módulo de armazenamento vs temperatura, onde a temperatura de transição convencional se encontra na interseção das duas tangentes da curva do módulo vs temperatura, pelo menos se a frequência for baixa. Para muitos polímeros esta diferença $T_d - T_{g(\text{dyn})}$, pode ser da ordem de 25°C (VAN KREVELEN, 2000).

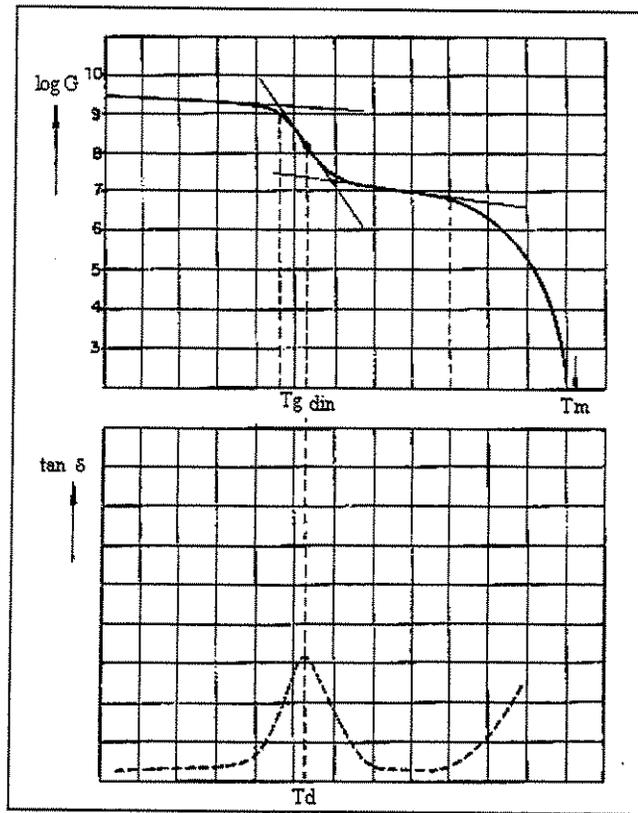


Figura 2.13- Módulo de torção (G) e $\tan \delta$ em função da temperatura para polímeros semi-cristalinos

2.9.2- Caracterização de elastômeros por DMA

Materiais que exibem certa elasticidade ou que possuem comportamento elastomérico compartilham duas importantes características: 1) a habilidade de longas deformações sem se romperem e (2) a propriedade de recuperar suas dimensões originais quando não mais submetidos às forças de deformação. Essas substâncias são geralmente compostas de longas cadeias de polímeros, irregulares e estatisticamente randômicas quando no estado não deformado. Essas cadeias alongam-se durante deformações, acompanhada de diminuição da entropia e retorno ao emaranhado randômico durante a retração. A força de retração está associada à mudança da entropia devido à expansão das cadeias a uma configuração mais ordenada. Para que isso ocorra,

a mobilidade das cadeias de polímero deve ser alta. Portanto, o polímero não deve ter alto grau de cristalinidade quando não submetido à qualquer deformação.

Além disso, para elastômeros convencionais, a temperatura de transição vítrea deve estar bem abaixo da temperatura de aplicação mesmo que para isso seja preciso a adição de plastificantes. Para a utilização do polímero, suas cadeias são geralmente interligadas por uma espécie de processo de reticulação para formar uma rede permanente. Esse processo favorece a recuperação da elasticidade, impedindo a fluidez plástica, seguida da deformação permanente. Nesse sentido, as borrachas comportam-se como as molas metálicas. A diferença é que enquanto as molas exibem elasticidade pura, isto é, elas transmitem muito próximas, todas as energias colocadas no sistema, as borrachas exibem uma componente de viscosidade significativa, pela qual uma grande parte da energia cinética é convertida a energia calorífica, pelos movimentos internos das macromoléculas.

Medidas dinâmico-mecânicas são ferramentas muito úteis no estudo desses processos viscoelásticos. A técnica fornece dados quantitativos das mudanças dos módulos durante processos termodinâmicos de primeira ordem, como fusão e cristalização, e pode detectar transições secundárias com muito mais precisão em comparação às técnicas de DSC e DTA (WETTON, 1986, FELISBERTI, 1998).

Embora seja mais utilizada na caracterização de termoplásticos, a técnica de DMA tem se tornado bastante comum na caracterização também de materiais elastoméricos. A causa pode estar presente nas dificuldades encontradas nas calibrações dos equipamentos para a análise desses materiais e também nas largas faixas de temperatura nas quais os experimentos devem ser conduzidos.

3- MATERIAIS e MÉTODOS

3.1- Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados no desenvolvimento da parte experimental dessa tese:

1. Polímero semente:

- ✓ Látex de borracha natural contendo 0,68% em massa de Amônia

Esta forma de borracha natural é processada para que se tenha aproximadamente 60% de sólidos e é estocada com pH em torno de 9,0 pela adição de Amônia para garantir a estabilidade do material frente à presença de bactérias.

2. Comonômeros

- ✓ Metacrilato de Dimetilaminoetila, 98%;
- ✓ Metacrilato de Metila, 99%.

3. Iniciadores

- ✓ Tetraetilenopentamina, grau técnico;
- ✓ Hidroperóxido de Cumila, grau técnico.

4. Emulsificante

- ✓ Lauril Sulfato de Sódio, 99%.

5. Solução de Hidróxido de Amônio 1,5% em volume (1,5mL/100 mL solução)

6. Meio contínuo

- ✓ Água destilada;

7. Nitrogênio gasoso

- ✓ Classificação 5.0, grau analítico.

8. Tetróxido de Ósmio 98%

9. Etanol absoluto 95%

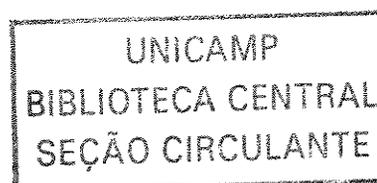
Foram utilizados dois latices de NR, ambos com alto teor de amônia e 60% de sólidos. O primeiro, adquirido numa fazenda do Estado de São Paulo, foi utilizado somente na primeira série de experimentos e o segundo, gentilmente cedido pela LATEX PLAN - HEVEA IND. COMÉRCIO LTDA, foi utilizado nas segunda e terceira séries de experimentos. O comonômero Metacrilato de Dimetilaminoetila, o Tetróxido de Ósmio e os iniciadores Hidroperóxido de Cumila, e Tetraetilenopentamina, foram adquiridos da Aldrich. O Etanol foi adquirido da Labsynth. O comonômero Metacrilato de Metila e o emulsificante Lauril Sulfato de Sódio foram gentilmente fornecidos pela RHODIA do Brasil Ltda. Todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos, com exceção do MMA, que foi destilado antes de sua utilização. A solução de Hidróxido de Amônio 1,5% foi preparada no laboratório. O Nitrogênio foi adquirido da White Martins Gases Industriais SA.

3.2 - Métodos

3.2.1 – Caracterização da NR não modificada

- ✓ *Teor de sólidos - % em massa de material borrachoso (TS)*

O teor de sólidos da NR foi determinado no látex por gravimetria, com o auxílio de um analisador halógeno de umidade, marca Mettler Toledo, modelo HG53. Cerca de 0,5g do NRL foram submetidas, durante 20 min, a uma temperatura de 105°C. Esse tempo foi suficiente para a obtenção de uma massa constante. O resultado do *TS* foi obtido por leitura direta no aparelho. O valor de *TS* adotado correspondeu à média de três ensaios.



✓ *Diâmetro médio de partícula ($\overline{D_p}$) e Distribuição de tamanho de partículas (DTP)*

Estas variáveis foram determinadas no NRL utilizando-se a técnica de espalhamento de luz (light scattering) que está baseada na propriedade da luz de sofrer espalhamento quando atravessa um meio que é polarizável ou tem uma constante dielétrica constante e diferente da unidade. Esta análise foi realizada com o auxílio de um equipamento marca Malvern, modelo Zetasizer 1000. Em uma cubeta de poli-estireno, uma alíquota de cerca de 0,04 mL do látex com 60% de sólidos foi diluída em 3 mL de água deionizada. Essa diluição foi suficiente para a obtenção de uma solução translúcida, evitando as interferências destrutivas e comuns à técnica de espalhamento de luz. A cubeta contendo a solução de látex foi então colocada no equipamento para as medidas de diâmetro médio de partícula e distribuição de tamanho de partículas na temperatura ambiente.

✓ *Temperatura de transição vítrea (T_g)*

A temperatura de transição vítrea da amostra do filme de NR, foi medida pela análise dinâmico-mecânica em módulo de tensão, em equipamento da marca TA Instruments, modelo 2980, utilizando os seguintes parâmetros: amplitude de 6,0 μm , razão de aquecimento de 2°C/min, frequência de 1,0 Hz, faixa de temperatura de -120°C a 120°C e tamanho da amostra de 16,0 x 7,00 x 1,2 (mm). Foi utilizada a garra específica para filmes.

O filme de NR foi obtido conforme descrito no item 3.2.5.

3.2.2 - Reações de modificação química da NR

As reações foram realizadas utilizando o sistema mostrado na Figura 3.1, constituído de uma bomba dosadora marca Kent Scientific Corporation, modelo Genie, um agitador mecânico marca CAT, modelo R50D, um reator de vidro encamisado com capacidade volumétrica de 1000 mL confeccionado pela FGG Comercial Ltda e um banho termostático marca Haake, modelo DC10-20. As temperaturas do meio reacional foram mantidas constantes durante todo o tempo de reação e a 2°C quando DMAEMA foi utilizado como comonômero e a 50°C quando MMA foi utilizado como comonômero. As reações foram

mantidas sob agitação mecânica, constante e em torno de 400 rpm durante todo o período de reação. Foi mantida atmosfera de nitrogênio de alta pureza durante todo o período de reação. Foi empregada água destilada como meio contínuo e o pH do meio foi mantido em torno de 9,0 pela adição de solução de Hidróxido de Amônio 1,5%.

I- Primeira série de experimentos

As primeiras reações de modificação da borracha natural foram realizadas somente com o comonômero DMAEMA e o NRL, variando a maneira pela qual a base TEPA foi adicionada (batelada e semi-contínuo). Na tabela 3.1 encontram-se as quantidades dos reagentes e iniciadores utilizados nesta etapa do trabalho.

- 1- Bomba dosadora;
- 2- Agitador mecânico;
- 3- Reator encamisado;
- 4- Banho Termostático.

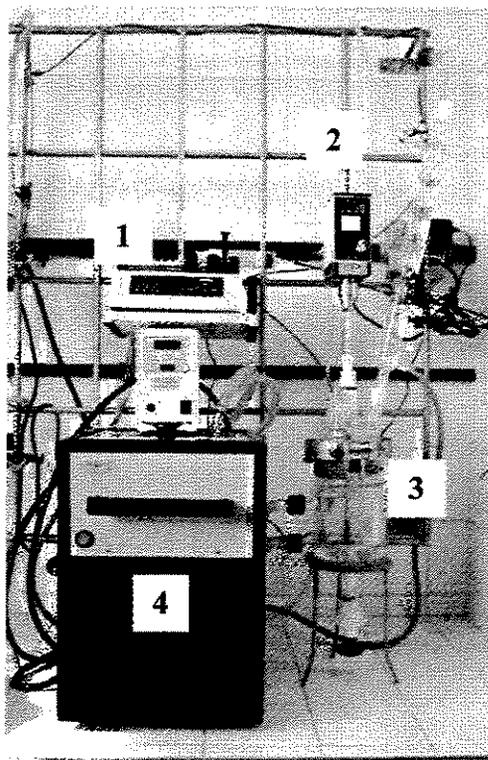


Figura 3.1- Sistema de polimerização utilizado nas reações de modificação da NR

Na primeira reação, após a adição da água destilada e do NRL, foi adicionada a solução de Hidróxido de Amônio 1,5% em volume e logo após o iniciador CHP (hidrofóbico). Depois de 30 minutos foi adicionado o comonômero DMAEMA e em seguida a massa de base TEPA (hidrofilico) contida em uma solução 0,01g/mL foi adicionada numa vazão controlada de 0,04mL/min (semi-contínuo). Na segunda reação, seguiu-se o mesmo procedimento da primeira reação, com exceção da base TEPA, cuja carga foi toda adicionada logo após a adição do comonômero DMAEMA (batelada). Em ambas as reações, o tempo total de reação foi de 10 horas.

Tabela 3.1-: Formulação utilizada nas primeiras reações de modificação química da NR

NRL (g)	50
Água destilada (mL)	100
Solução NH ₄ OH 1,5% (mL)	25
DMAEMA	7,0
CHP	0,15
TEPA	0,20

II- Segunda série de experimentos

Novas reações foram realizadas variando o tipo e a concentração de comonômero. Nessa série de experimentos foram utilizados os comonômeros MMA ou DMAEMA, nas concentrações de 10, 20 e 30% em massa e em relação ao *TS* do NRL, isto é, 60%. Com o objetivo de verificar uma possível reação de reticulação das cadeias de poli-*cis*-isopreno provocada pelos radicais gerados pelos iniciadores (CHP e TEPA), foi conduzida uma reação na presença somente do par de iniciadores e na ausência de comonômeros.

Todas as reações foram realizadas no mesmo reator de vidro encamisado descrito anteriormente. As temperaturas do meio reacional foram mantidas constantes por meio do mesmo banho termostático já mencionado (item 3.2.2) e a 2°C quando DMAEMA foi utilizado como comonômero e a 50°C quando MMA foi utilizado como comonômero. Todas as reações foram conduzidas empregando água destilada como meio contínuo e sob atmosfera de nitrogênio de alta pureza. O pH do meio reacional foi mantido em torno de 9,0 pela adição da solução de Hidróxido de Amônio 1,5%.

As reações foram conduzidas de acordo com a seguinte metodologia: inicialmente o reator foi carregado com o NRL e com a água destilada. Após o ajuste do pH do meio com a adição da solução de Hidróxido de Amônio, foi colocado o comonômero MMA e o iniciador CHP à temperatura de 10°C. Após 30 minutos (tempo estipulado para a etapa de inchamento ou de migração dos reagentes hidrofóbicos para dentro das partículas de NRL) foram adicionados 20% da massa de SLS e então o reator foi aquecido para 50°C. Em seguida foi dado início à adição da base TEPA em processo semi-contínuo. Após o término da adição da base foram adicionados os outros 80% da massa de emulsificante.

Nas reações onde DMAEMA foi utilizado como comonômero, seguiu-se seguinte procedimento: o reator foi carregado com o NRL e com a água destilada. Após o ajuste do pH do meio com a adição da solução de Hidróxido de Amônio, foi colocado o comonômero DMAEMA e o iniciador CHP à temperatura de 10°C. Após 30 minutos a temperatura do reator foi diminuída para 2°C. Nessa temperatura, foi dado início à adição da base TEPA em processo semi-contínuo.

Em todas as reações dessa série, a massa de base TEPA contida em uma solução 0,01g/mL, foi adicionada numa vazão de 0,08mL/min durante um período de oito horas. Após este período as reações foram mantidas sob agitação por mais duas horas. Foi utilizado o mesmo sistema mecânico de agitação constante e na mesma rotação das reações da primeira série de experimentos durante todo o período de reação. A tabela 3.2 apresenta as formulações que foram utilizadas nas reações de modificação da NR nesta etapa do trabalho.

Dessa série de experimentos, as amostras de NRL modificado foram caracterizadas quanto a suas propriedades coloidais (\overline{Dp} e DTP) e TS . Os filmes obtidos a partir dos latexes modificados nesses experimentos foram caracterizados quanto a morfologia das partículas por TEM, extensão de enxertia por RMN, caráter hidrofílico pela medida do ângulo de contato, grau de reticulação por teor de gel e grau de inchamento, comportamentos viscoelástico por DMA e mecânico por ensaio de tração segundo norma ASTM D 412.

Tabela 3.2- Formulações utilizadas na segunda série de reações de modificação da NR

Reagentes	Reação1	Reação2	Reação3	Reação4	Reação5	Reação6	Reação7
NRL	100g						
DMAEMA	-	6,0g	12,0g	18,0g	-	-	-
MMA	-	-	-	-	6,0g	12,0g	18,0g
CHP	0,30g						
TEPA	0,40g						
SLS	-	-	-	-	0,172g	0,172g	0,172g
Água destilada	100mL						
Sol.NH ₄ OH 1,5%	50mL						

III- Terceira série de experimentos

Foi também realizada uma outra série de reações para avaliar o efeito do tempo de inchamento das sementes de poli-*cis*-isopreno pelo MMA na morfologia das partículas e nas propriedades finais dos filmes preparados a partir dos látices modificados.

É importante lembrar que, no caso da modificação pelo MMA, o objetivo principal é a obtenção de partículas com morfologia casca-núcleo (core-shell) do tipo "bolo de frutas" (fruit-cake) ou inclusão (Figura 2.6).

Com base nos resultados obtidos com os materiais sintetizados anteriormente, as sínteses dessa série foram conduzidas seguindo o mesmo procedimento do item 3.2.2, desta vez com um tempo de inchamento de 12 horas, no lugar dos 30 minutos utilizados nas sínteses anteriores. Com este maior tempo de inchamento, esperava-se favorecer a migração e a reação do MMA no interior das partículas do NRL. As quantidades de reagentes empregadas foram as mesmas constantes na tabela 3.2, reações 5, 6 e 7.

3.2.3 - Caracterização da NR modificada

➤ *Determinação do teor de sólidos - % em massa de material borrachoso (TS)*

O teor de sólidos da NR modificada ainda na forma de látex foi determinado por gravimetria, com o auxílio do mesmo analisador halógeno de umidade seguindo o procedimento descrito no item 3.2.1.

➤ *Diâmetro médio de partícula (\overline{DP}) e distribuição de tamanhos de partículas (DTP)*

Estas variáveis foram determinadas utilizando-se a mesma técnica de espalhamento de luz (light scattering) do item 3.2.1. Em uma cubeta de poli-estireno, uma alíquota de cerca de 0,1 mL do látex de NR modificada, com 22 - 24% de sólidos, foi diluída em 3 mL de água deionizada. Essa diluição foi suficiente para a obtenção de uma solução translúcida, evitando as interferências destrutivas e comuns à técnica de espalhamento de

luz. A cubeta contendo a solução de látex foi então colocada no equipamento para as medidas de diâmetro médio de partícula e distribuição de tamanho de partículas.

3.2.4-Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Para serem submetidas às análises de TEM as amostras foram preparadas conforme descrito nos itens 1-4 do procedimento abaixo e em seguida analisada (item 5):

1. Inicialmente 0,5mL do látex de NR modificada, com *TS* em torno de 23% em média, foram misturados com 0,5mL de uma solução aquosa a 1% de Tetróxido de Ósmio (OsO_4). Depois de uma hora a amostra foi centrifugada a 5000 RPM por 5min, descartando-se o sobrenadante. A amostra foi então lavada com água deionizada e centrifugada novamente a 5000 rpm por 5 min. Este procedimento foi repetido por mais três vezes para a remoção total do OsO_4 residual.
2. Em seguida a amostra quimicamente fixada foi dispersa em etanol para desidratação, na seguinte seqüência: EtOH 50% (três vezes); EtOH 70% (duas vezes); EtOH 95% (três vezes); EtOH absoluto (4 vezes). Entre uma dispersão e outra, a amostra foi centrifugada a 5000 rpm por 5 min.
3. Após o ciclo completo de desidratação, a amostra foi misturada com uma resina epóxi e um catalisador (endurecedor) em um cilindro de poli-etileno. A mistura foi mantida em repouso por 24 horas em estufa a 60°C.
4. O bloco cilíndrico de amostra fixada foi cortado com uma lâmina até que uma área na forma trapezoidal fosse atingida (Figura 3.2) e em seguida, seções ultrafinas (60-80nm) foram cortadas em um ultramicrótomo, com o auxílio de uma lâmina de vidro (Figura 3.3).
5. As seções ultrafinas foram então transferidas para grades de cobre e analisadas em equipamento Phillips EM-400 a 100kV para a obtenção das micrografias.

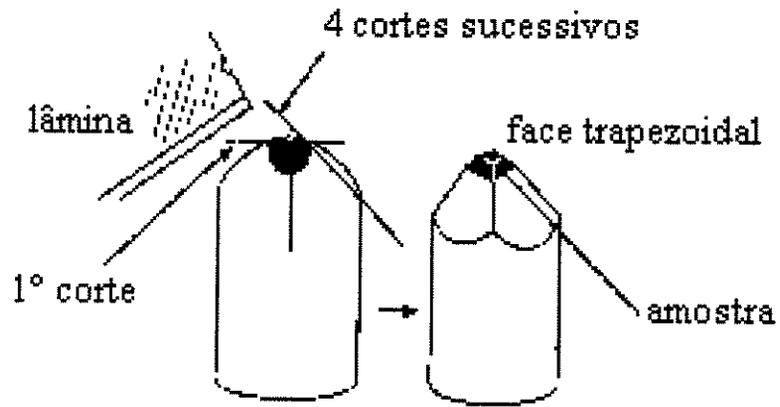


Figura 3.2- Esquema representativo da preparação da amostra fixada em um bloco de resina epóxi

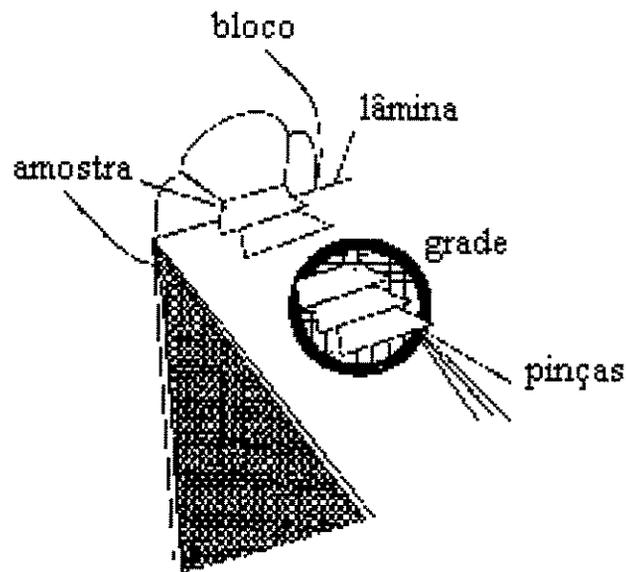


Figura 3.3- Esquema representativo do corte da amostra fixada em lâminas ultrafinas

3.2.5- Preparação dos filmes de NR e NR modificada

Os filmes de NR foram preparados conforme procedimento descrito a seguir: um molde de silicone cuja cavidade possuía as seguintes dimensões, 125X80X6,0 mm, foi preenchido com cerca de 56 mL de NRL ou de NRL modificado com teor de sólidos entre 20 e 24%. Em seguida, o molde com o látex foi colocado para secar em estufa com circulação de ar, nas temperaturas de 40°C por 15 horas ou 80°C durante 12 horas. Dos filmes secos, com aproximadamente 1mm de espessura, foram retiradas amostras para as análises desejadas.

3.2.6- Avaliação do grau de enxertia pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H

Para serem submetidas às análises de RMN de ¹H em um espectrômetro Varian, Mercury 300, as amostras dos filmes de NR e de NR modificada, com massa em torno de 1,0g cada uma, foram primeiramente submetidas à extração em fase orgânica (tolueno) durante um período de 24 horas seguido de secagem à temperatura ambiente por cerca de uma semana. Em seguida, as amostras secas foram pesadas e submetidas à extração em fase aquosa, também durante um período de 24 horas e então colocadas para secar à temperatura ambiente por um período de uma semana (LAMB, 1999). Ambas as extrações foram realizadas em extratores convencionais de Soxhlet.

Das amostras secas foram retiradas cerca de 0,1mg e inchadas em 0,6 mL de Clorofórmio Deuterado (CDCl₃) diretamente no tubo de RMN de 5 mm, na temperatura ambiente em torno de 22°C. Após o período necessário para completar o inchamento, cerca de 60 minutos, as amostras foram submetidas às análises na frequência de 300 MHz.

Primeiramente foi analisada a amostra de NR para identificação dos prótons da cadeia do polímero semente (poli-*cis*-isopreno). Cada unidade monomérica desse polímero possui 3 tipos de prótons identificados na Figura 3.4 como: 1- metílico, 2- metilênico e 3- metínico.

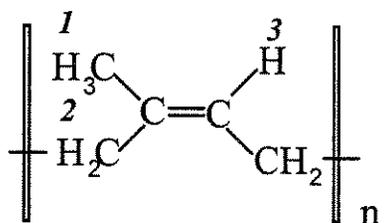


Figura 3.4 – Estrutura de uma unidade monomérica

da cadeia de poli-*cis*-isopreno

Para analisar os produtos (copolímeros) foi utilizada a mesma técnica e foram então escolhidos os grupos de prótons que puderam ser utilizados para a análise comparativa e quantitativa. Na análise de espectro de RMN de ^1H dos produtos observou-se uma boa relação sinal/ruído, o que possibilitou a identificação dos prótons da molécula de NR nos copolímeros.

Uma vez estabelecidos os parâmetros ideais para a obtenção de um bom espectro, as análises foram realizadas e as integrais de cada grupo de prótons foram calculadas. Após o cálculo das integrais e a partir de seus valores numéricos, foi possível a realização das análises comparativas.

Para a NR foram identificados os seguintes sinais: ^1H RMN (300MHz, CDCl_3) δ 5,15 (1H, =CH), δ 2,10 (4H, $(\text{CH}_2)_2$), δ 1,70 (3H, CH_3).

No caso da NR modificada DMAEMA foi identificado: ^1H RMN (300MHz, CDCl_3) δ 4,05 (2H, OCH_2 do DMAEMA). Na análise quantitativa foram utilizados os sinais: ^1H RMN (300MHz, CDCl_3) δ 5,15 (1H, =CH da NR) e δ 4,05 (2H, OCH_2 do DMAEMA).

Para a NR modificada com MMA foi identificado o sinal ^1H RMN (300MHz, CDCl_3) δ 3,60 (3H, OCH_3 do MMA). Para a análise quantitativa do copolímero NR-g-MMA foram utilizados os seguintes sinais: ^1H RMN (300MHz, CDCl_3) δ 5,15 (1H, =CH da NR) e δ 3,60 (3H, OCH_3 do MMA).

Após a identificação de todos os sinais necessários para a análise quantitativa, foi atribuído ao sinal da integral da NR δ 5,15 (1H, =CH) o valor de 1,0 e uma vez que a relação entre as integrais são proporcionais, foram obtidos os valores correspondentes aos sinais dos outros componentes.

Para o cálculo do grau de enxertia foram utilizados esses dados e as seguintes equações (LLAURO-DARRICADES *et al.* 1986; LLAURO *et al.*, 1993):

$$NR = y \quad \text{Equação 3.1}$$

$$MMA \text{ ou } DMAEMA = x \quad \text{Equação 3.2}$$

a- NR enxertado com MMA:

$$S_o = 1y \rightarrow y = S_o \quad \text{Equação 3.3}$$

$$S_I = 3x \rightarrow x = S_I/3 \quad \text{Equação 3.4}$$

onde: S_o = integral do sinal em δ 5,15 (1H, =CH);

S_I = integral do sinal em δ 3,60 (3H, OCH₃).

b- NR enxertado com DMAEMA:

$$S_o = 1y \rightarrow y = S_o \quad \text{Equação 3.5}$$

$$S_I = 2x \rightarrow x = S_I/2 \quad \text{Equação 3.6}$$

onde: S_o = integral do sinal em δ 5,15 (1H, =CH);

S_I = integral do sinal em δ 4,05 (2H, OCH₂).

3.2.7- Medidas dos ângulos de contato

Para a medida dos ângulos de contato, os látices passaram por diálise em meio a água deionizada utilizando sacos de celulose para diálise da marca Inlab com Cut-Off de peso molecular 12000-16000 e porosidade de 25Å nas seguintes medidas: 33mm de largura x 21mm de diâmetro x 30cm de comprimento. Os experimentos de diálise foram monitorados por condutimetria em um condutivímetro D31 da Digimed. Cada amostra foi deixada em contato com a água deionizada por um período de 72h, sendo trocada a água de diálise a cada período de 24h com leituras de condutividade a cada 08h. O tempo total de 72h foi determinado em função da leitura constante de condutividade da água deionizada utilizada para a lavagem dos latexes.

Após o período de diálise foram feitos filmes dos latexes conforme descrito no item 3.2.5 e então de cada filme foi retirado uma amostra de 30x15mm e submetida à medida de ângulo de contato na aparelhagem da Figura 3.5 e na temperatura de 21°C. Cada medida foi tomada após 30 minutos da aplicação da gota sobre as superfícies das amostras.

O aparelho consistiu de uma lente objetiva para aumento do tamanho da gota de água sobre a superfície em análise, estando essa sobre um elevador mecânico. Uma gota de cerca de 10µL feita por meio de uma micro-seringa foi colocada sobre a superfície do filme a ser analisado. Utilizou-se uma fonte de luz para a projeção da imagem da gota. Essa imagem foi projetada e ampliada num anteparo; a imagem foi então fotografada por uma câmera fotográfica digital Casio QV-10, conectada a um microcomputador. A foto foi gravada e com a ajuda do aplicativo Corel Draw 9, foi possível fazer as medidas dos ângulos entre a gota e a superfície. O uso da câmera digital na aparelhagem ofereceu a vantagem de registrar as formas das gotas no microcomputador.

Foram feitas as medidas de ângulo de contato sobre os filmes de NR e NR modificada. Cada resultado correspondeu à média de 3 medidas.

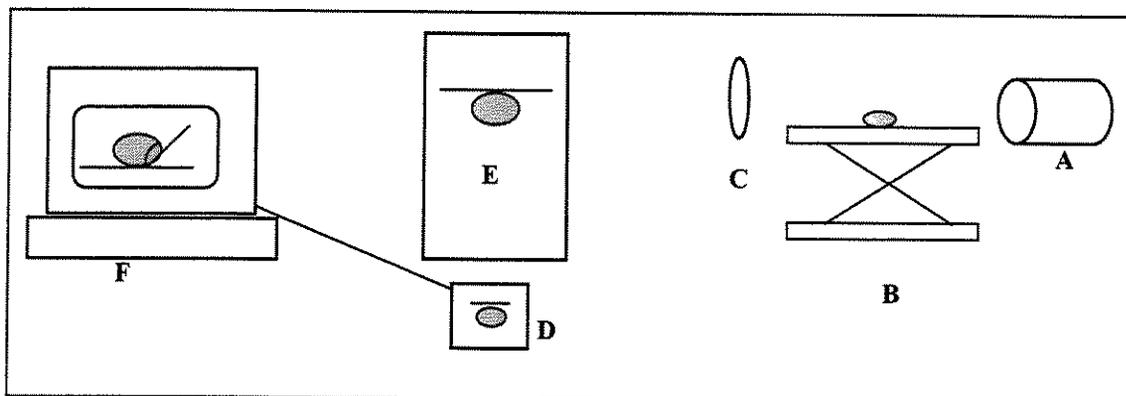


Figura 3.5- Representação esquemática da montagem da aparelhagem para medidas de ângulo de contato: (A) fonte de luz, (B) elevador mecânico, (C) lente, (D) câmera digital, (E) projeção da gota numa superfície lisa, (F) microcomputador para armazenagem da imagem e leitura do ângulo de contato.

3.2.8- Fração gel e grau de inchamento

As medidas de fração gel e grau e inchamento foram realizadas de acordo com a metodologia descrita na literatura (DEBAPRIYA DE e ADHIKARI, 2000; ISMAIL *et al.*, 2002; LEE *et al.*, 2002). Cerca de 0,05g de cada amostra foram mergulhadas em 15g de Tolueno e mantidas em repouso, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz, por uma semana. Após esse período de inchamento, a fração gel foi coletada por filtração e secada à temperatura ambiente. A fração gel foi estimada com base na seguinte equação:

$$\% \text{ Fração gel} = \left(1 - \frac{\text{massa inicial} - \text{massa seca}}{\text{massa inicial}}\right) \times 100 \quad \text{Equação 3.7}$$

O grau de inchamento de cada amostra foi medido pela razão entre o valor do volume da amostra inchada (volume final) e seu volume inicial.

3.2.9 - Propriedades dinâmico-mecânicas

A espectrometria mecânica permitiu estudar as propriedades viscoelásticas dos materiais, pela medida de seu módulo dinâmico em função da temperatura (medidas isocrônicas) ou em função da frequência (medidas isotérmicas).

As caracterizações das propriedades dinâmico-mecânicas dos filmes das amostras originadas pelas segunda e terceira séries de reações foram feitas com o auxílio de um Espectrômetro Mecânico (pêndulo de torção) comercializado pela METRAVIB Instruments. As análises foram realizadas em modo de torção à uma frequência constante de 0,1 Hz, taxa de aquecimento de 1°C/min e numa faixa de temperatura de -100°C a 120°C (CAVAILLÉ *et al.*, 2000). Para serem submetidas às análises dinâmico-mecânicas, as amostras deveriam ter as seguintes dimensões: comprimento (L) entre 12 e 16 mm, largura (l) entre 5 e 7 mm e espessura (e) entre 1,0 e 2,0 mm (CHAZEAU, 1998).

3.2.10- Propriedades mecânicas: ensaios de tração

As amostras foram testadas no modo de tração a uma velocidade de deformação de $2,1 \times 10^{-2}$ mm/min (velocidade semelhante à velocidade dos ensaios dinâmicos/DMA), a temperatura ambiente, utilizando equipamento marca MTS, modelo 1/MI. Este ensaio foi realizado com base na norma ASTM D412.

4- RESULTADOS e DISCUSSÃO

4.1- Determinação do teor de sólidos (*TS*)

O NRL quando extraído de sua fonte natural, possui um teor de sólidos em torno de 30%. Esse material não é utilizado em sua forma original devido a alta quantidade de água presente e portanto alta susceptibilidade ao ataque de bactérias. Geralmente, para ser comercializado sob a forma de emulsão, o NRL além de receber uma carga de Amônia deve ser concentrado a um teor de sólidos de no mínimo 60% (ROBERTS, 1990).

Para serem submetidos às análises dinâmico-mecânicas em módulo de torção, os filmes deveriam apresentar espessura de no máximo 2mm. Assim, uma amostra de NRL foi analisada quanto ao seu teor de sólidos conforme item 3.2.1 e então foi calculado o grau de diluição ao qual esse látex deveria ser submetido para que o filme obtido não ultrapassasse a marca dos 2mm de espessura quando um molde de volume igual 60 cm^3 fosse preenchido com cerca de 56 cm^3 de látex de NR modificada ou não modificada.

Experimentalmente concluiu-se que para a obtenção de um filme com espessura em torno de 1-1,2 mm, a cada 50 mL do NRL com 60% de sólidos deveria ser acrescentado em torno de 130 mL, de água obtendo um látex com um teor de sólidos final em torno de 23% em média.

A partir das análises realizadas pela técnica de gravimetria (itens 3.2.1 e 3.2.3) verificou-se que a amostra de NRL apresentou um resultado de *TS* em torno de 60% e que, as amostras de látex de NR modificada e de não modificada apresentaram um teor de sólidos na faixa de 22 a 24% quando submetidas ao grau de diluição calculado.

4.2- Diâmetro médio de partícula (\overline{DP}) e distribuição de tamanhos de partículas (DTP)

As partículas de poli-*cis*-isopreno contidas no látex são polidispersas e geralmente apresentam uma larga faixa de distribuição de tamanho, com diâmetro variando de 0,01 a 5 μm (10 a 5000 nm). O tamanho médio normalmente encontra-se entre 0,25 a 0,8 μm (250 a 800 nm) dependendo da técnica utilizada para sua determinação (TINKER *et al.*, 1989).

A distribuição de tamanhos de partículas de um látex é um fator que interfere no valor de sua viscosidade. A baixa viscosidade e o alto teor de material borrachoso no látex de NR são encontrados devido a larga faixa de tamanho de partículas, característica que não é encontrada em latexes de polímeros sintéticos (GORDON, 1978).

Embora a distribuição dos tamanhos de partículas não possa ser alterada pelos produtores (GORDON e PENDLE 1985), acredita-se que os tamanhos das partículas têm muito pouca influência nos processos tecnológicos da indústria da borracha. A moderna técnica de espectroscopia de correlação de fótons ou de espalhamento de luz (light scattering), permite a determinação rápida do tamanho das partículas e da distribuição de tamanhos de partículas, mesmo se o material apresentar uma altíssima polidispersão (ROBERTS, 1990).

De acordo com a técnica de espalhamento de luz, operando a um ângulo de varredura de 90° e temperatura de 25°C, o diâmetro médio de partícula do látex de borracha natural com 60% de sólidos foi de 440,3 nanômetros (nm), com uma polidispersidade de 0,668, conforme a Figura 4.1. Esta larga distribuição de tamanhos de partículas já era esperado pois, uma das características do látex de borracha natural é a alta polidispersão (HO *et al.*, 1996).

Nas amostras de látex de NR modificada, não foi detectada uma segunda família de partículas, o que indicou que possivelmente as partículas de homopolímeros (poli-DMAEMA e poli-MMA), responsáveis pelo fenômeno da nucleação secundária, tenham sido formadas porém não detectadas nas condições de análise. Essas partículas, portanto, apresentaram diâmetros inferiores a 100 nm.

Os diagramas das Figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.6, 4.7 e 4.8 mostram a distribuição do tamanho de partículas dos latexes originados pelas reações realizadas somente na presença do indicador CHP e da base TEPA e na presença desses reagentes e de 06 e 12 g de DMAEMA e 06, 12 e 18 g de MMA respectivamente.

Observou-se que esses latexes mantiveram um diâmetro médio de partículas entre 404 e 565 nm. Houve um deslocamento no diâmetro médio para 646 nm na amostra de látex originado pela reação realizada na presença dos iniciadores e de 30% (18g) do comonômero DMAEMA (Figura 4.5). Esse aumento no diâmetro médio foi atribuído à presença da camada de poli-DMAEMA enxertado na superfície das partículas sementes de NRL (morfologia "casca-núcleo" ou "core-shell" do tipo "cabeleira" ou "hairy-layer").

Para o látex enxertado com poli-MMA não foi observado esse aumento de diâmetro (Figuras 4.6, 4.7 e 4.8). Nesses casos não era esperado que isso viesse a ocorrer por conta da formação de domínios de poli-MMA, preferencialmente, no interior das partículas de látex (morfologia "casca-núcleo" ou "core-shell" do tipo inclusão ou "bolo de frutas" ou "fruit-cake").

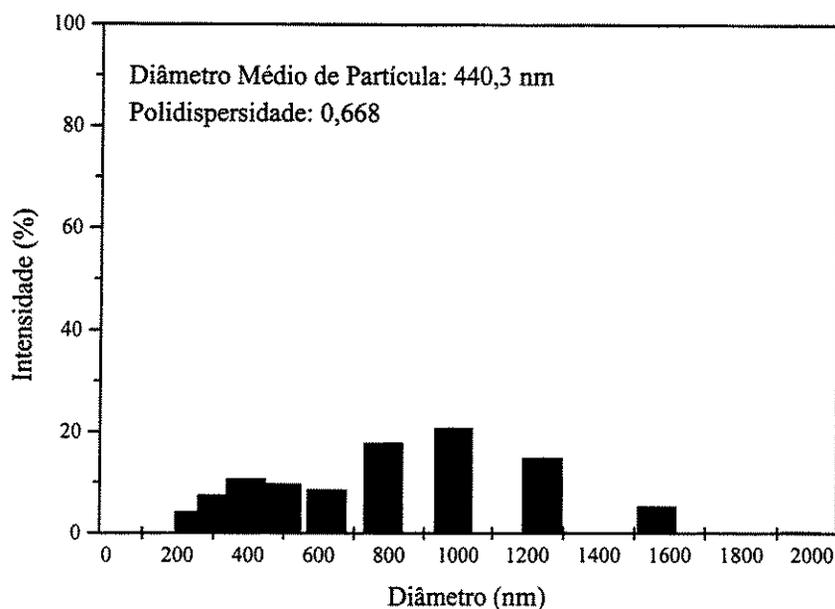


Figura 4.1- Distribuição do tamanho de partículas do NRL.

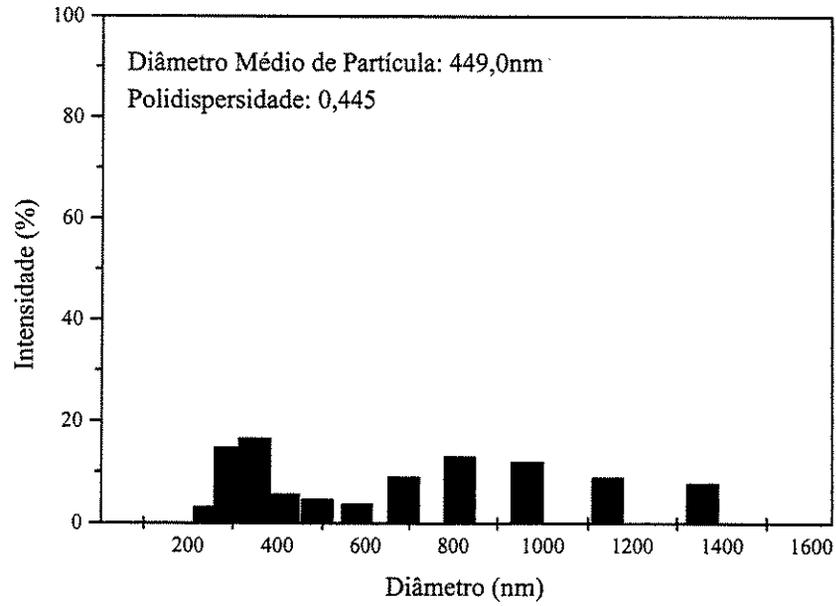


Figura 4.2- Distribuição do tamanho de partículas NRL na presença somente dos iniciadores.

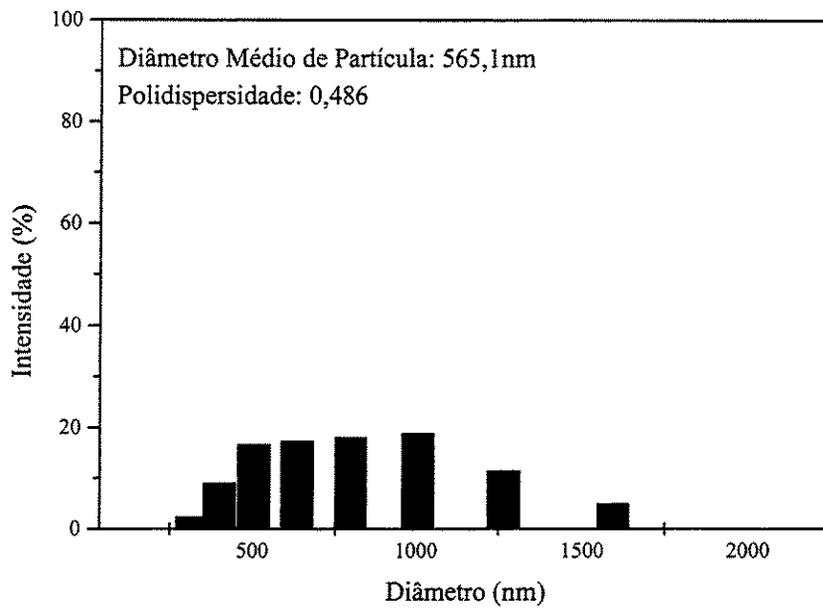


Figura 4.3- Distribuição do tamanho de partículas do NRL na presença dos iniciadores empregando 6g de DMAEMA (NR-g-10DMAEMA).

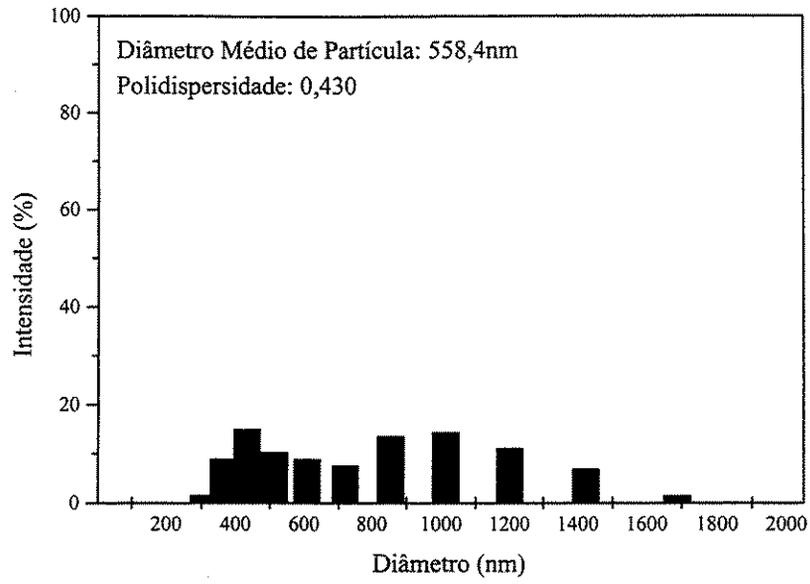


Figura 4.4- Distribuição do tamanho de partículas do NRL na presença dos iniciadores empregando 12g de DMAEMA (NR-g-20DMAEMA).

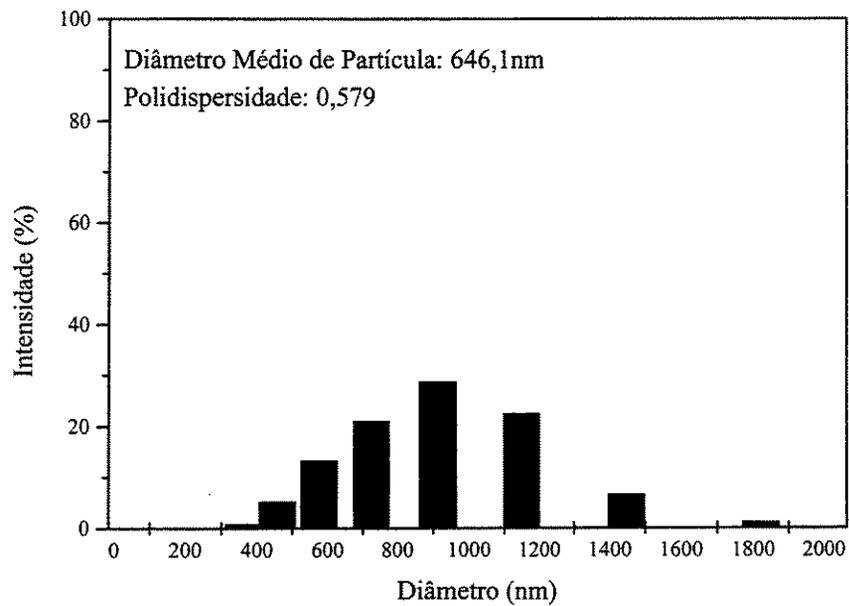


Figura 4.5- Distribuição tamanho de partículas do NRL na presença dos iniciadores empregando 18g de DMAEMA (NR-g-30DMAEMA).

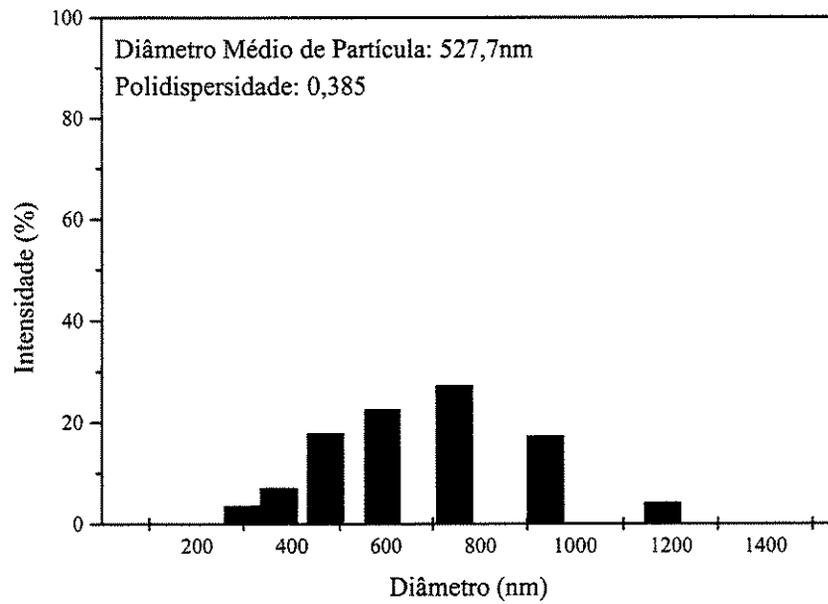


Figura 4.6- Distribuição do tamanho de partículas do NRL na presença dos iniciadores empregando 6g de MMA (NR-g-10MMA).

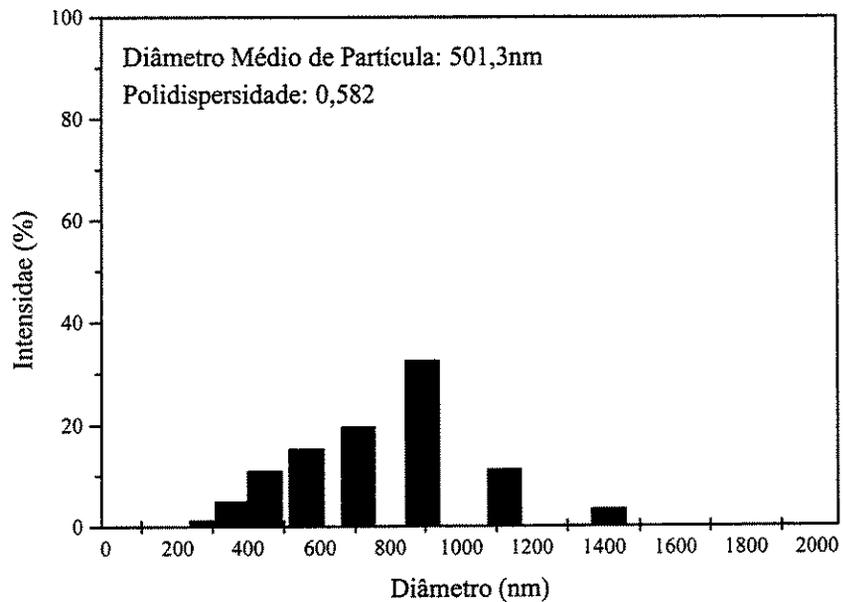


Figura 4.7- Distribuição do diâmetro médio de partícula do NRL na presença dos iniciadores empregando 12g de MMA (NR-g-20MMA).

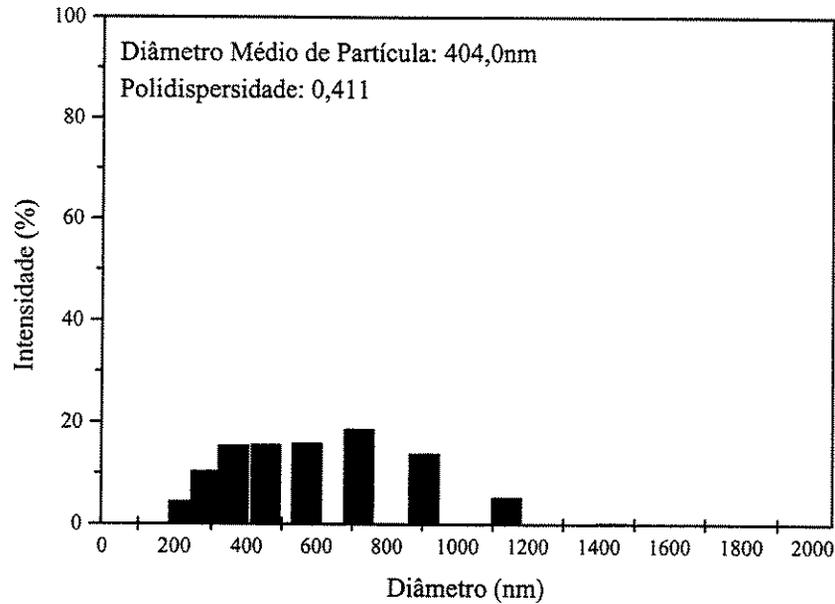


Figura 4.8- Distribuição do tamanho de partículas do NRL na presença dos iniciadores empregando 18g de MMA (NR-g-30MMA).

4.3 - Morfologia das partículas de NR e de NR modificada obtidas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

O conhecimento das morfologias das partículas de um látex é útil para o entendimento das propriedades mecânicas dos materiais sintetizados, como também para o conhecimento do mecanismo do processo de polimerização. Além disso, a morfologia é uma das mais importantes propriedades dos copolímeros heterogêneos, pois, uma larga distribuição do tamanho de partículas e ligações fracas das cadeias enxertadas podem resultar em produtos com baixas propriedades mecânicas (HASSAN, 2003).

A obtenção de uma boa imagem de uma partícula de um látex de material borrachoso é bastante difícil, pois tais partículas podem facilmente serem alteradas simplesmente pelo manuseio das amostras quando submetidas às técnicas convencionais de obtenção das imagens.

Na obtenção de imagens de partículas de um látex por TEM, a utilização de um agente contrastante desempenha duplo papel: o de, obviamente, acentuar o contraste entre os polímeros que formam o material em análise e o de reforçar suas estruturas, de forma a não danificá-las quando submetidas, por exemplo, a um feixe de elétrons.

Existem dois tipos de agentes de contraste, o positivo e o negativo. No positivo, a densidade do substrato é mais elevada que a do suporte e então esse aparece mais escuro. No negativo, a densidade do suporte é maior e o substrato aparece mais claro. Nos casos onde duplas ligações estejam presentes, como nas borrachas natural e de butadieno-estireno, os agentes de contraste positivos são os mais utilizados, tais como: Bromo (BRADFORD e VANDERHOFF, 1963). Tetróxido de Ósmio (KATO, 1966) e Tetróxido de Rutênio (OHLSSON e TORNELL, 1990).

Provavelmente quando se trata de partículas de látex, notadamente partículas de látex de NR modificada ou não, há uma dificuldade maior de verificar a sua morfologia por se tratar de um material elástico e extremamente macio. Uma das técnicas empregadas para a visualização da morfologia das partículas de um látex de NR consiste na mistura, em uma extrusora, do NRL e um outro polímero como o poliestireno, antes da realização da análise por microscopia (SCHNEIDER, 1996). Entretanto, existe a possibilidade dessa técnica alterar a microestrutura do látex por causa da extrusão ser realizada bem acima da Tg de ambos os polímeros.

Portanto, a melhor maneira de visualização das morfologias de latexes de polímeros borrachosos foi a utilização da técnica descrita no item 3.2.6, a qual foi uma variação da técnicas de ultramicrotomia e fixação-química, utilizada para análise de amostras biológicas (SABATINI, 1963; BOZZOLA e RUSSELL, 1992). Na técnica ora empregada,

foi utilizado um agente contrastante positivo, o Tetróxido de Ósmio; portanto o substrato (NR) aparece mais escuro que o suporte (resina epóxi).

O fenômeno da metalização por parte do Tetróxido sobre a amostra de NR ocorreu pela atuação do óxido diretamente na dupla ligação do poli-*cis*-isopreno bem como nos lipídeos e ácidos graxos presentes na NR.

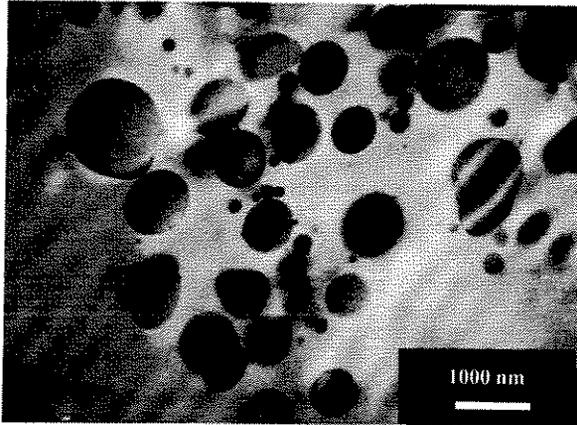
As figuras 4.9 a e b mostram as micrografias obtidas por TEM das partículas do látex de borracha natural que foi utilizado nas reações de enxertia. De acordo com estas micrografias foi possível verificar a alta polidispersidade das partículas do látex, como já havia sido verificado anteriormente pela técnica de espalhamento de luz.

As figuras 4.10 a, b e c mostram a morfologia interna das partículas de látex de NR modificadas pelo poli-MMA preparadas pelas técnicas de fixação química e ultramicrotomia. Nas imagens aparecem os domínios de poli-MMA (pontos claros) dentro da matriz da semente de NR (região mais escura da imagem). Também pode ser observado que as partículas de NR permanecem praticamente intactas e sem deformação aparente, o que indica que a técnica de fixação química pela dupla ligação foi adequada para o tratamento das partículas de NR passíveis de deformações, principalmente quando submetidas a baixíssimas temperaturas como descrito anteriormente na técnica de crio-ultramicrotomia (SUBRAMANIAM, 1999).

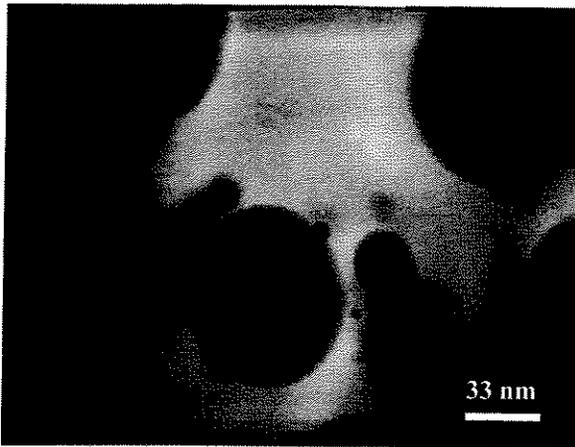
Pode ser observado a forma "casca-núcleo" (core-shell) do tipo inclusão ou "bolo de frutas" (fruit-cake) obtida para a NR modificada com 20 e 30% de MMA (reações 6 e 7 da Tabela 3.2). Essa morfologia, já esperada com a utilização desse comonômero e só foi verificada nos experimentos que envolveram o maior tempo de inchamento das sementes de NR (12 horas) antes da reação de modificação das mesmas pela enxertia do copolímero de MMA via adição da base TEPA. Foi observado uma distribuição uniforme de copolímero dentro das partículas. Estes resultados confirmaram a hipótese de enxertia do MMA no interior das partículas de NRL quando este comonômero foi deixado em contato com o

látex de NR por esse maior período de tempo. Não foi possível verificar a morfologia do tipo inclusão nas amostras de NR-g-10MMA (reação 5, Tabela 3.2) provavelmente devido ao baixo grau de enxertia.

As figuras 4.11 a e b apresentam outro tipo de morfologia casca-núcleo (core-shell), obtida na modificação da NR com 30% do comonômero hidrofílico DMAEMA (reação 4 da Tabela 3.2). A análise dessas micrografias permitiu observar a presença de núcleos de NR (regiões mais escuras das imagens das partículas) cobertos por camadas de poli-DMAEMA (regiões mais claras das imagens das partículas). Verificou-se ainda que as espessuras dessas camadas variaram de maneira significativa em função do diâmetro da partículas de NR. Para os menores diâmetros, as camadas de poli-DMAEMA são muito mais espessas quando comparadas com as camadas presentes nas partículas de NR de maiores diâmetros. Esse fenômeno pode ser explicado pelo número de sítios de enxertia gerado nas partículas. Para uma mesma quantidade de iniciador foi gerada a mesma quantidade de sítios de enxertia em todas as partículas da NR bem como aproximadamente a mesma quantidade de poli-DMAEMA sobre quase todas as partículas, levando à formação de uma camada de copolímero aparentemente mais espessa quanto menor for a partícula. Em todas as partículas, todavia, o contraste obtido indica a formação de uma morfologia "casca-núcleo" do tipo "cabeleira" (hairy-layer), como era esperado. Os contrastes de cores entre o núcleo (cinza escuro) e a camada externa (cinza claro) das partículas observados nas micrografias, foram mais uma vez obtidos pela fixação das cadeias do poli-*cis*-isopreno pelo OsO₄. A reação de fixação ocorre, principalmente, pela abertura das insaturações (ligações π) das cadeias do principal componente da NR, o poli-*cis*-isopreno, conforme já mencionado anteriormente.



a) Ampliação de 10000X



b) Ampliação de 30000X

Figura 4.9- Micrografias de amostras de NR não modificada obtidas por TEM.

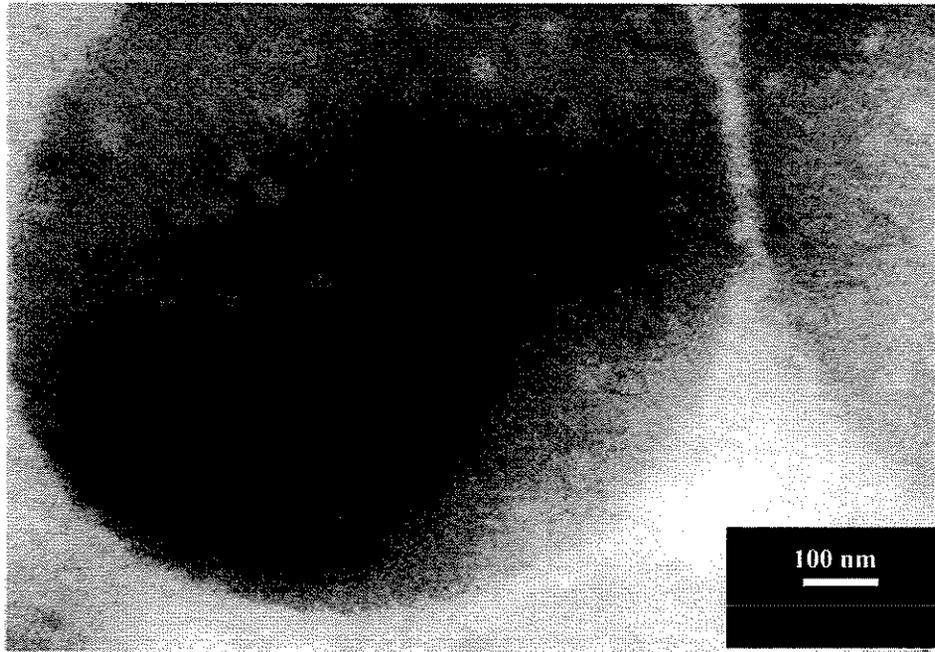


Figura 4.10 (a) NR-g-20MMA

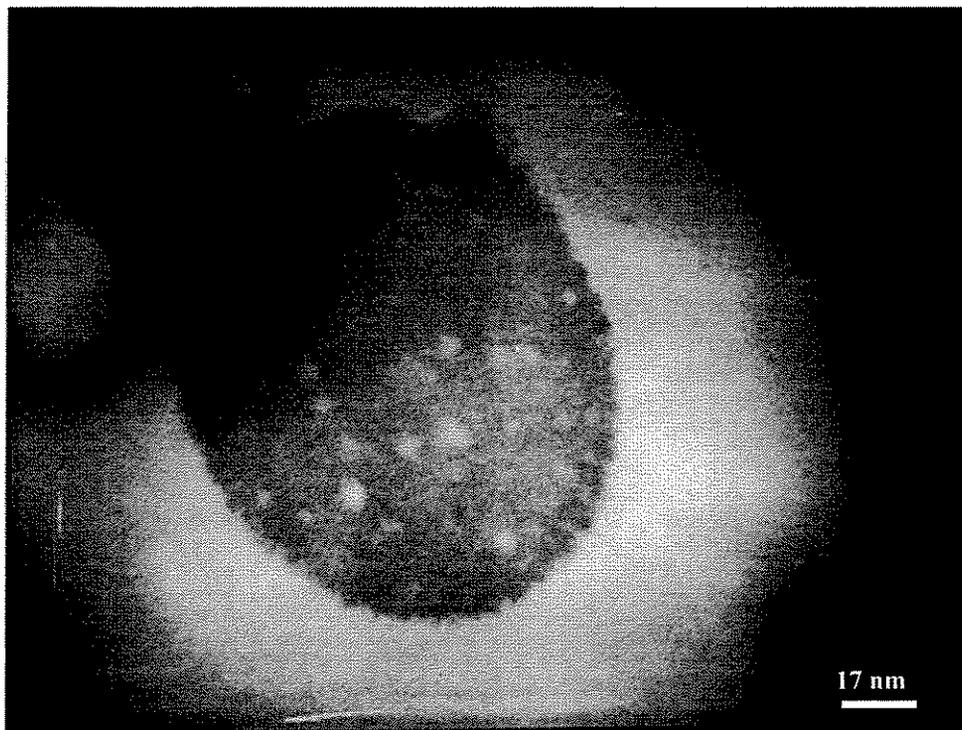


Figura 4.10 (b) NR-g-30MMA

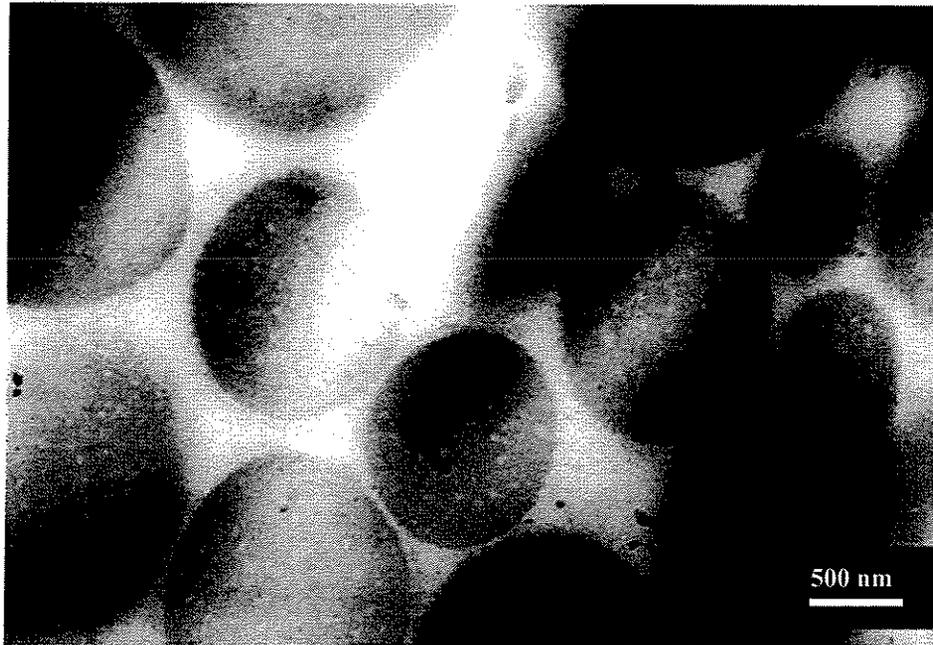


Figura 4.10 (c) Nr-g-30MMA

Figura 4.10- Micrografias obtidas por TEM de amostras de NR modificada pelo poli-MMA.

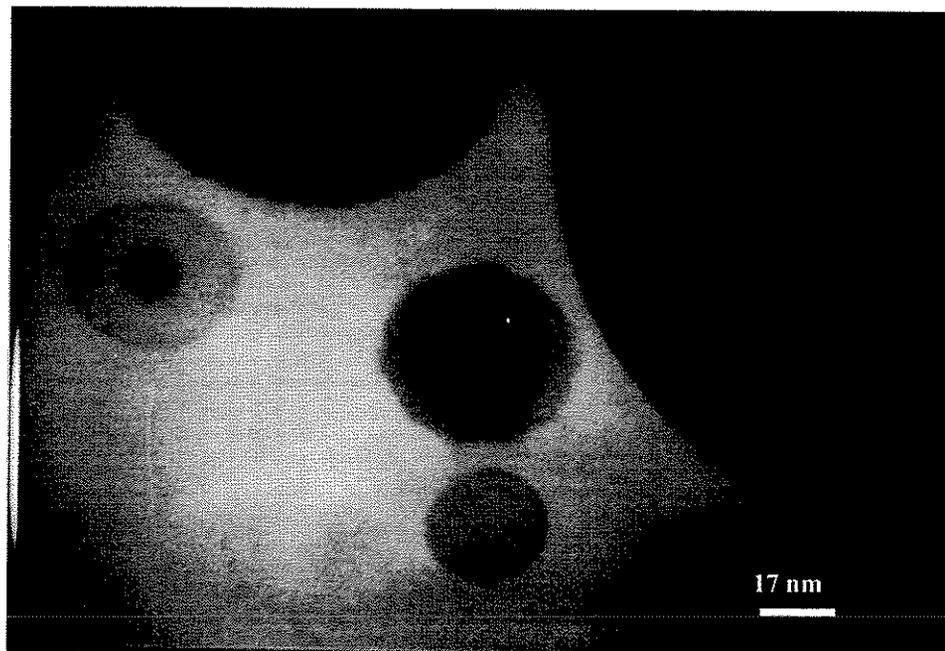


Figura 4.11 (a) NR-g-30DMAEMA

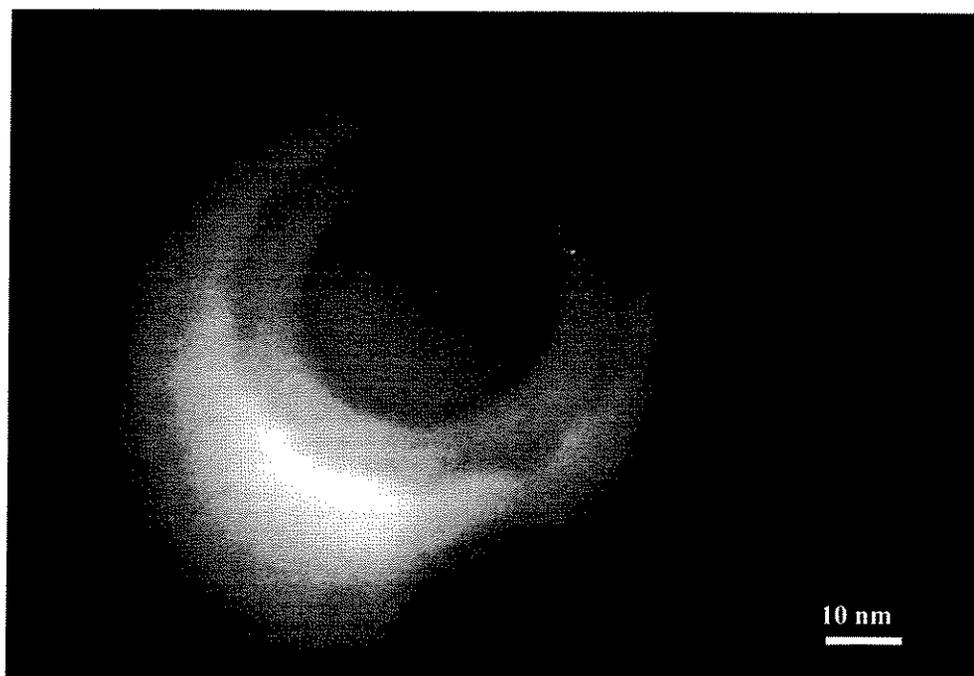


Figura 4.11 (b) NR-g-30DMAEMA

Figura 4.11.- Micrografias obtidas por TEM de amostras NR modificada por poli-DMAEMA.

4.4- Avaliação dos graus de enxertias pela técnica de RMN de ^1H

Neste item são discutidos os resultados obtidos da análise dos espectros de RMN de ^1H da NR e dos copolímeros de NR-g-DMAEMA e NR-g-MMA. Foram analisadas as frações gel e sol de cada copolímero.

As amostras dos copolímeros obtidos foram bastante similares em termos de rigidez e flexibilidade, entre outras características, quando avaliadas visualmente. Foram discutidas as hipóteses de que a polimerização em emulsão de monômeros, solúveis ou não em água, seria uma técnica de polimerização adequada para obtenção de alto grau de enxertia e morfologias do tipo “core-shell” ou casca-núcleo, em função da quantidade de comonômeros empregadas em cada reação.

Os espectros dos filmes de NR modificadas são apresentados nas Figuras 4.12 a 4.23.

As composições molares para cada copolímero foram calculadas utilizando as equações 3.1; 3.2; 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6 mostradas no item 3.2.6 (LLAURO-DARRICADES *et al.* 1986; LLAURO *et al.*, 1993):

a) NR enxertada com DMAEMA (equações 3.1, 3.2, 3.5 e 3.6):

$$\% \text{ molar} = (S_I/2)/(S_o + S_I/2) \quad \text{Equação 4.1}$$

$$\% \text{ massa} = 157 \times \% \text{ molar DMAEMA} + 68 \times \% \text{ molar NR} \quad \text{Equação 4.2}$$

157 = massa molar de DMAEMA; 68 = massa molar de poli-*cis*-isopreno.

Da Figura 4.12: $S_o = 1,0$ e $S_I = 0,0$. Esses valores das integrais forneceram a % molar e % em massa de DMAEMA na amostra de NR iguais a 0%. Esses dados correspondem ao espectro da fração gel.

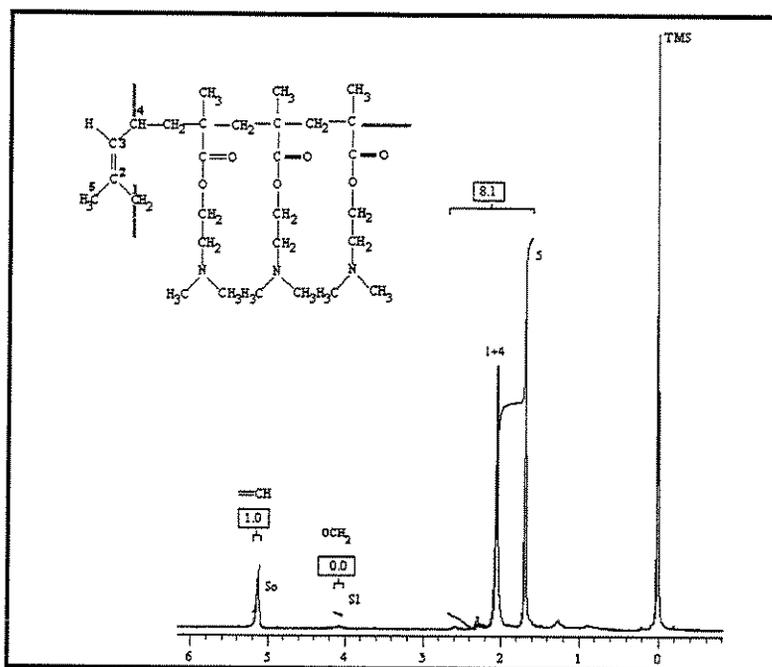


Figura 4.12- Espectro de RMN de ^1H da fração gel do copolímero NR-g-10DMAEMA

A Figura 4.13 mostra o espectro da fração sol para a amostra de NR-g-10DMAEMA.

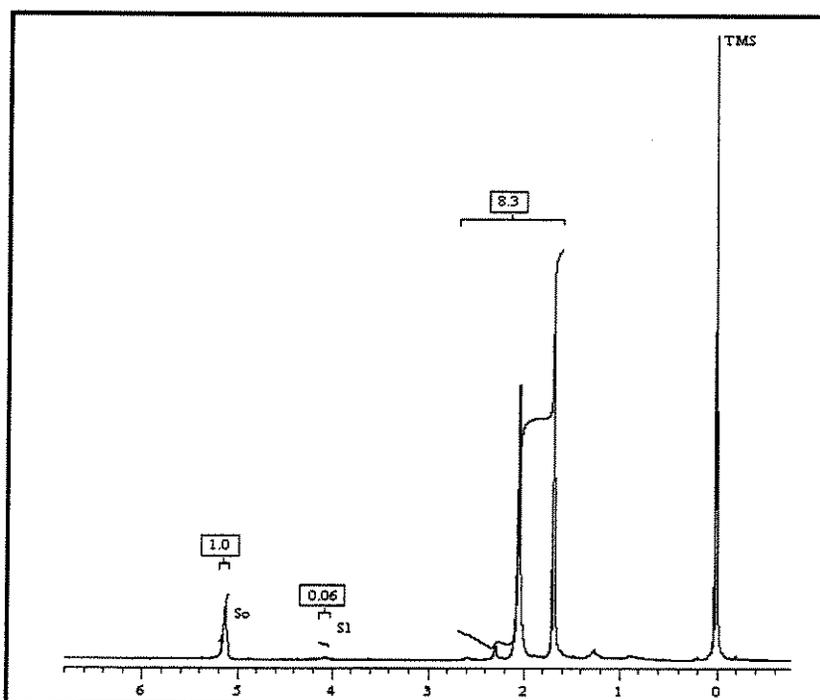


Figura 4.13- Espectro de RMN de ^1H da fração sol do copolímero NR-g-10DMAEMA

Utilizando as mesmas equações já mencionadas e $S_0 = 1,0$ e $S_1 = 0,06$, nessa fração foram obtidos os resultados de 2,9% em mol e 6,5% em massa de comonômero.

As figuras seguintes (4.14 a 4.17) apresentam os espectros de RMN de ^1H dos copolímeros: NR-g-20DMAEMA (frações gel e sol) e NR-g-30DMAEMA (frações gel e sol). Utilizando os valores de S_0 e S_1 dos respectivos espectros e as equações 4.1 e 4.2, foram calculadas as porcentagens molar e em massa de cada fração. Os resultados estão resumidos na Tabela 4.1.

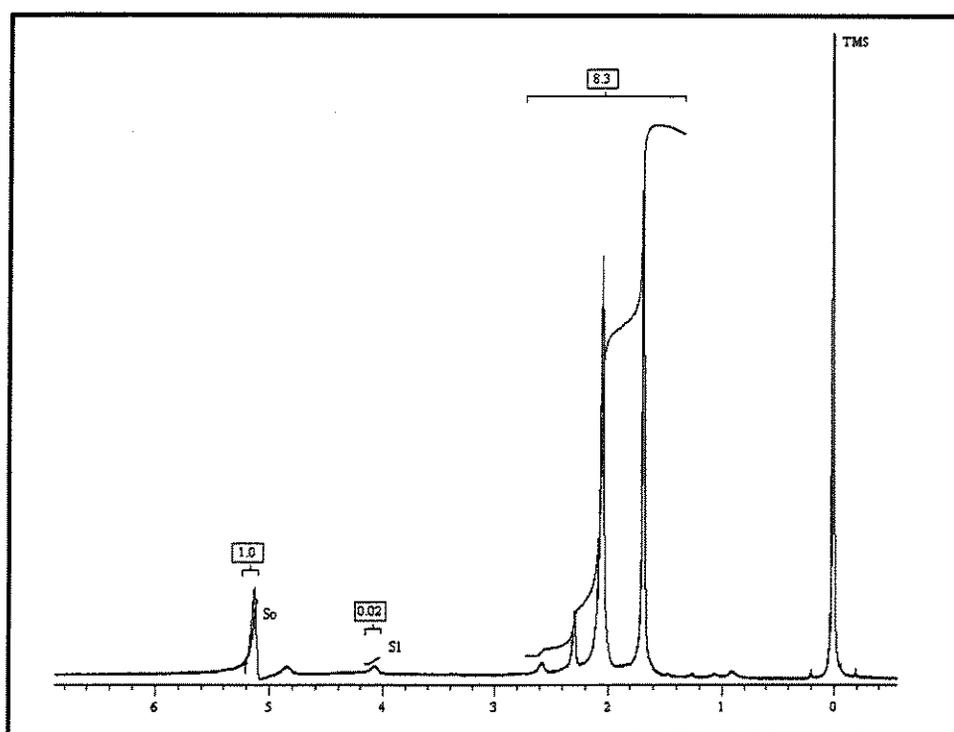


Figura 4.14- Espectro de RMN de ^1H da fração gel do copolímero NR-g-20DMAEMA

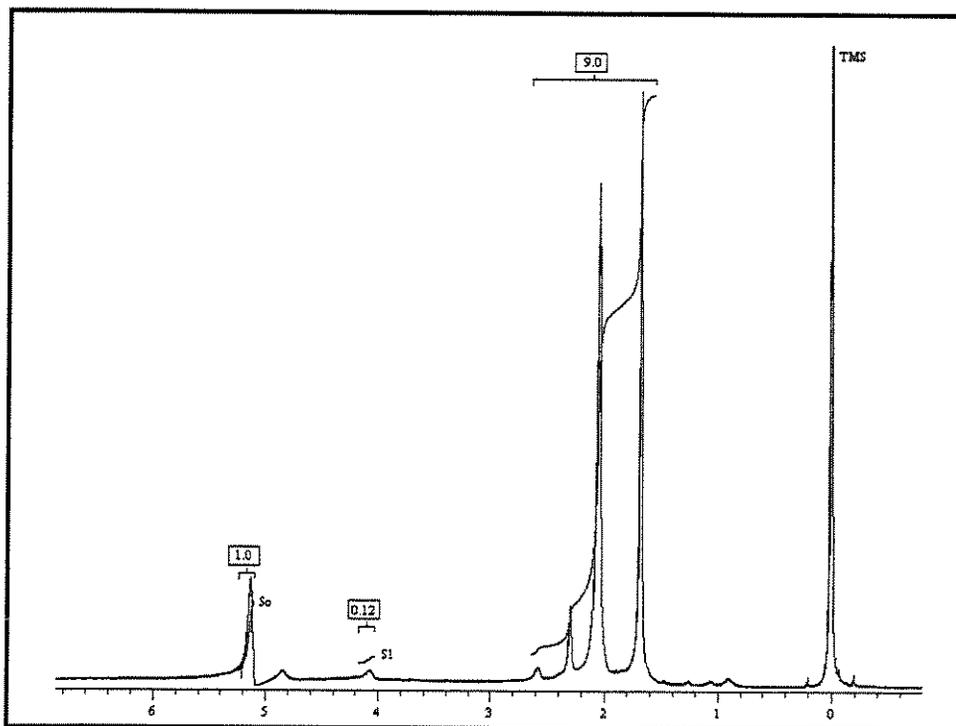


Figura 4.15- Espectro de RMN de ^1H da fração sol do copolímero NR-g-20DMAEMA

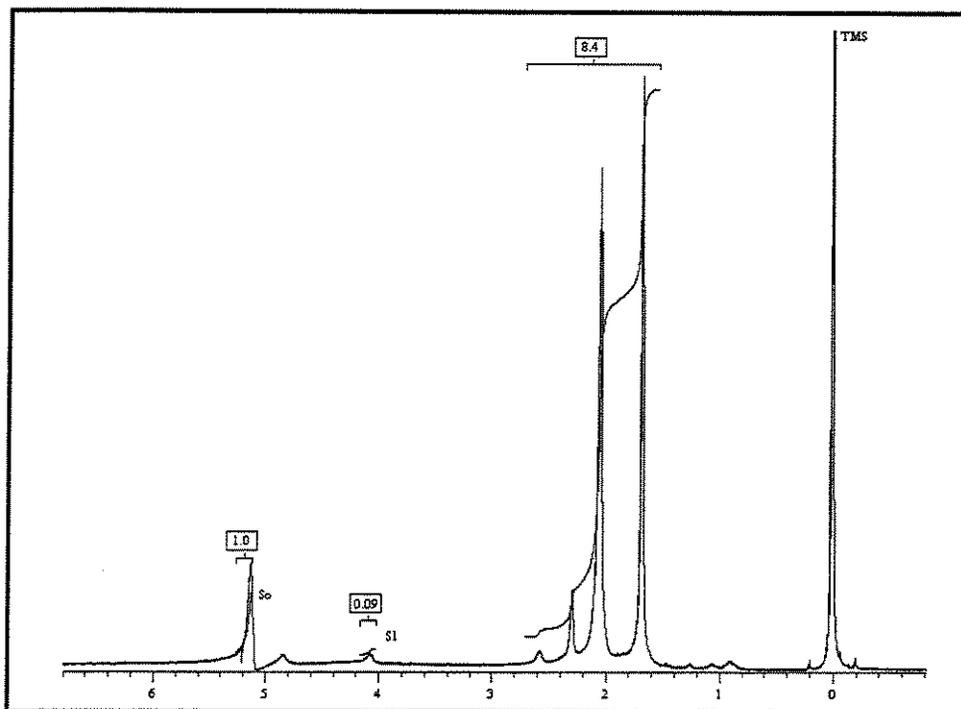


Figura 4.16- Espectro de RMN de ^1H da fração gel do copolímero NR-g-30DMAEMA

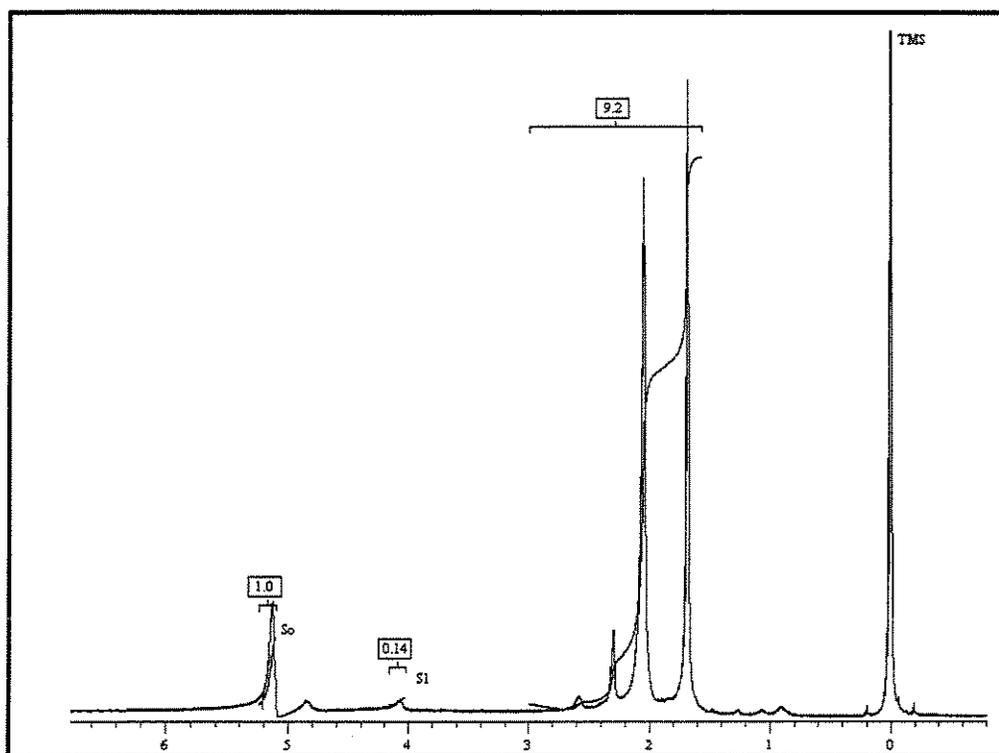


Figura 4.17- Espectro de RMN de ^1H da fração sol do copolímero NR-g-30DMAEMA

Tabela 4.1- Porcentagem molar e porcentagem em massa para as frações gel e sol dos copolímeros obtidos a partir da enxertia de DMAEMA

Copolímero	Fração	S _o	S ₁	% molar DMAEMA	% massa DMAEMA
NR-g-10DMAEMA	Gel	1	0	0	0
	Sol	1	0,06	2,9	6,5
NR-g-20DMAEMA	Gel	1	0,02	1,0	2,3
	Sol	1	0,12	5,7	12,3
NR-g-30DMAEMA	Gel	1	0,09	4,3	9,4
	Sol	1	0,14	6,5	13,8

b) NR enxertada com MMA (equações 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4):

$$\% \text{ molar} = (S_1/3)/(S_0 + S_1/3) \quad \text{Equação 4.3}$$

$$\% \text{ massa} = 100 \times \% \text{ molar MMA} + 68 \times \% \text{ molar NR} \quad \text{Equação 4.4}$$

100 = massa molar de MMA; 68 = massa molar de poli-*cis*-isopreno.

Da Figura 4.18: $S_0 = 1,0$ e $S_1 = 0,04$. Utilizando as equações 4.3 e 4.4 e esses valores das integrais, foram obtidos 1,3 % em mol e 1,9 % em massa de MMA na amostra de NR-g-10MMA. Esses dados correspondem ao espectro da fração gel.

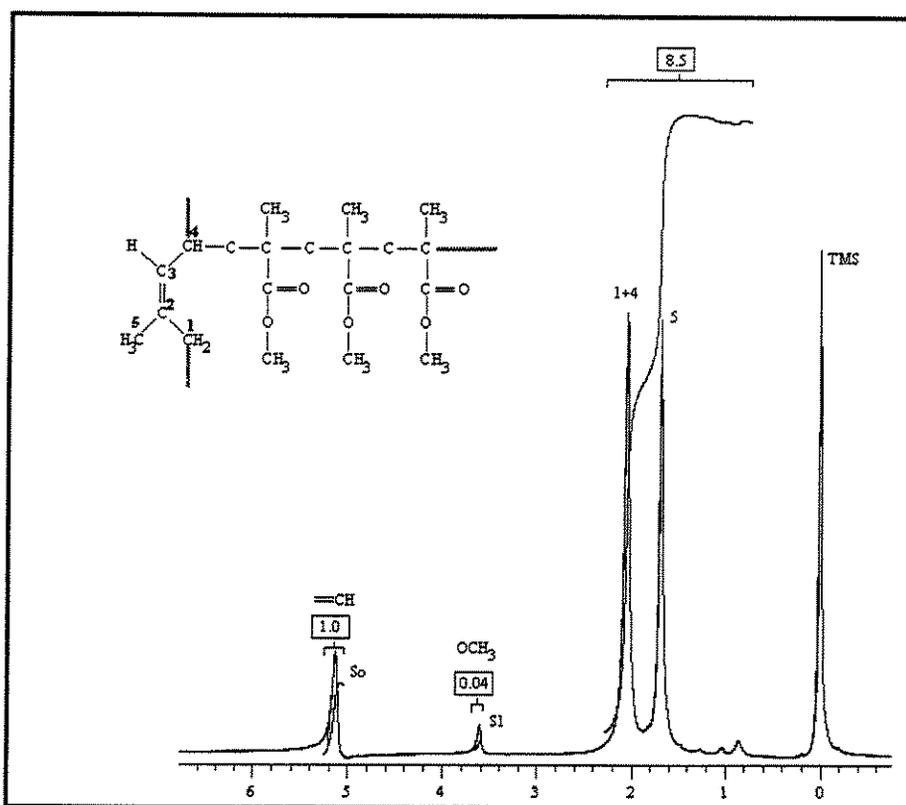


Figura 4.18- Espectro de RMN de ¹H da fração gel do copolímero NR-g-10MMA

A Figura 4.19 mostra o espectro da fração sol para a amostra de NR-g-10MMA.

Utilizando as mesmas equações 4.3 a 4.4, nessa fração foram obtidos os resultados de 1,9% em mol e 4,4% em massa de comonômero.

As figuras seguintes (4.20 a 4.23) apresentam os espectros de RMN de ^1H dos copolímeros: NR-g-20MMA (frações gel e sol) e NR-g-30MMA (frações gel e sol). Utilizando os valores de S_0 e S_1 dos respectivos espectros e as equações 4.5 a 4.8, foram calculadas as porcentagens molar e em massa de cada fração. Os resultados estão resumidos na Tabela 4.2.

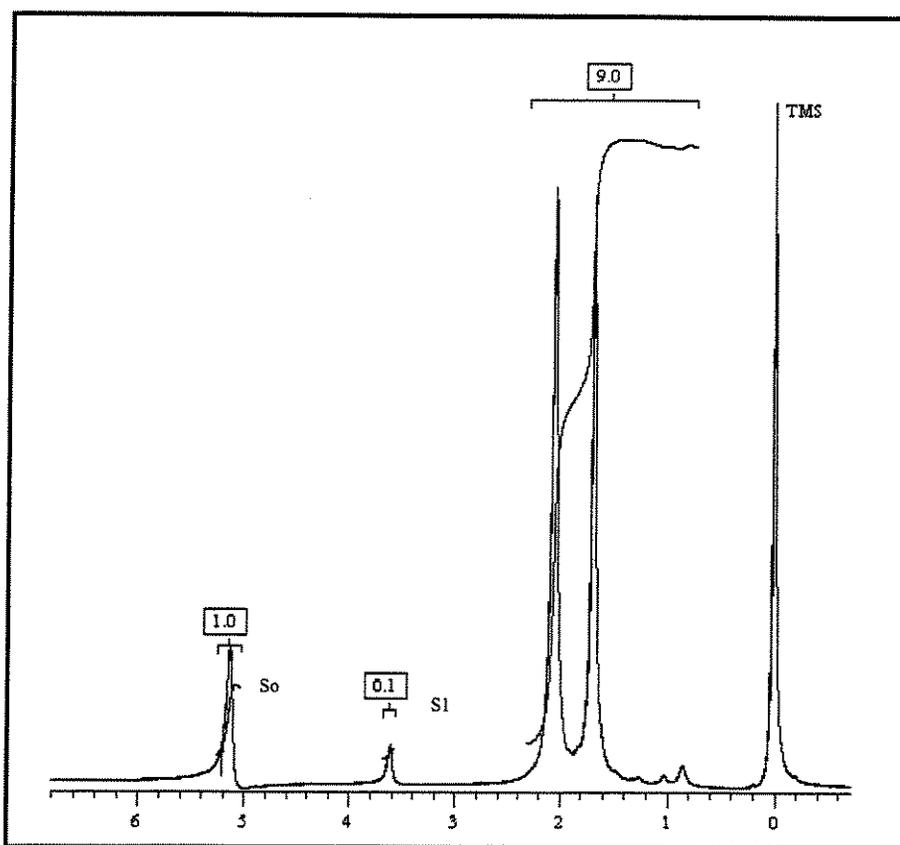


Figura 4.19- Espectro de RMN de ^1H da fração sol do copolímero NR-g-10MMA

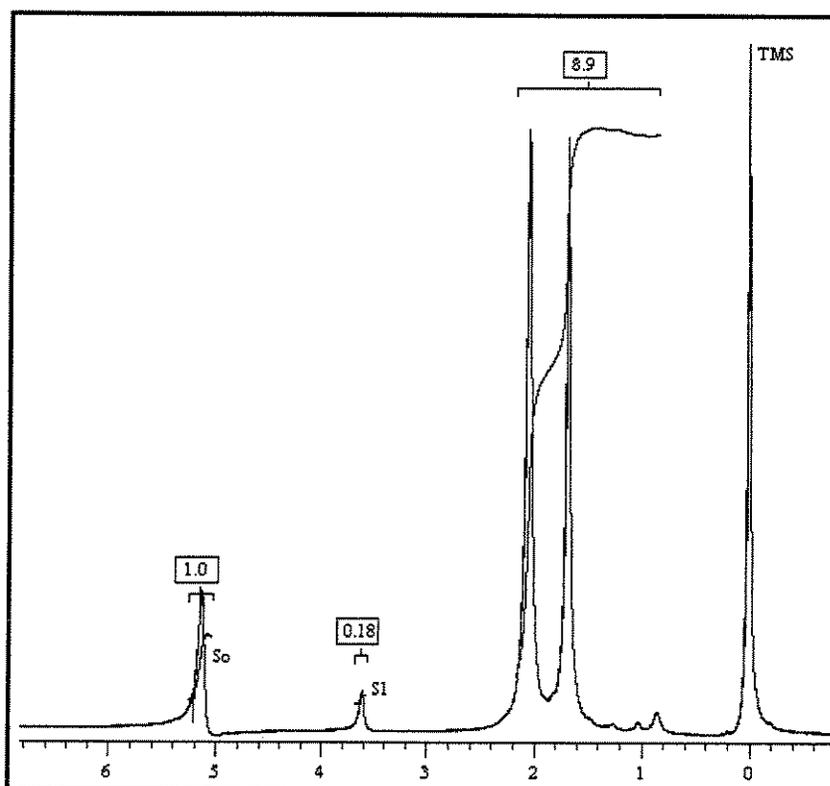


Figura 4.20- Espectro de RMN de ^1H da fração gel do copolímero NR-g-20MMA

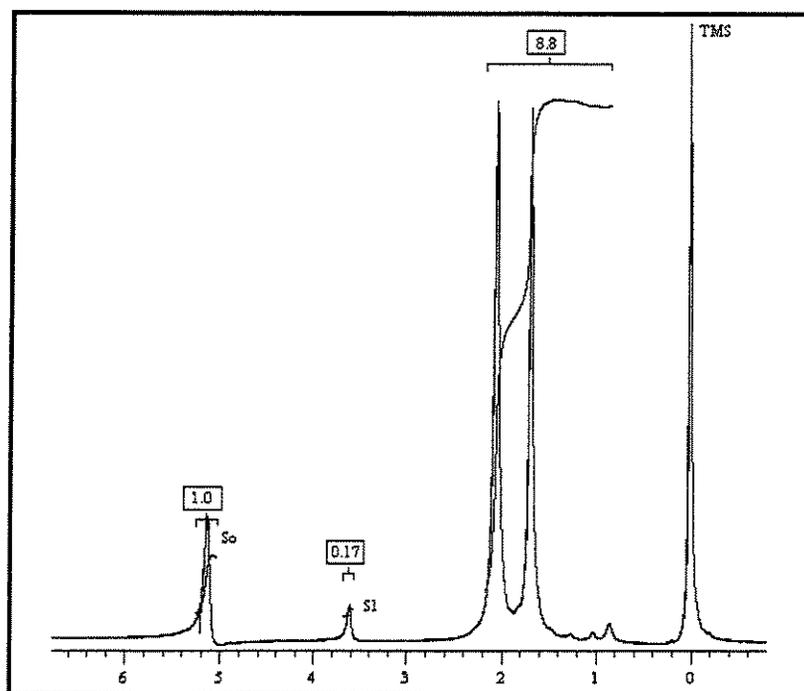


Figura 4.21- Espectro de RMN de ^1H da fração sol do copolímero NR-g-20MMA

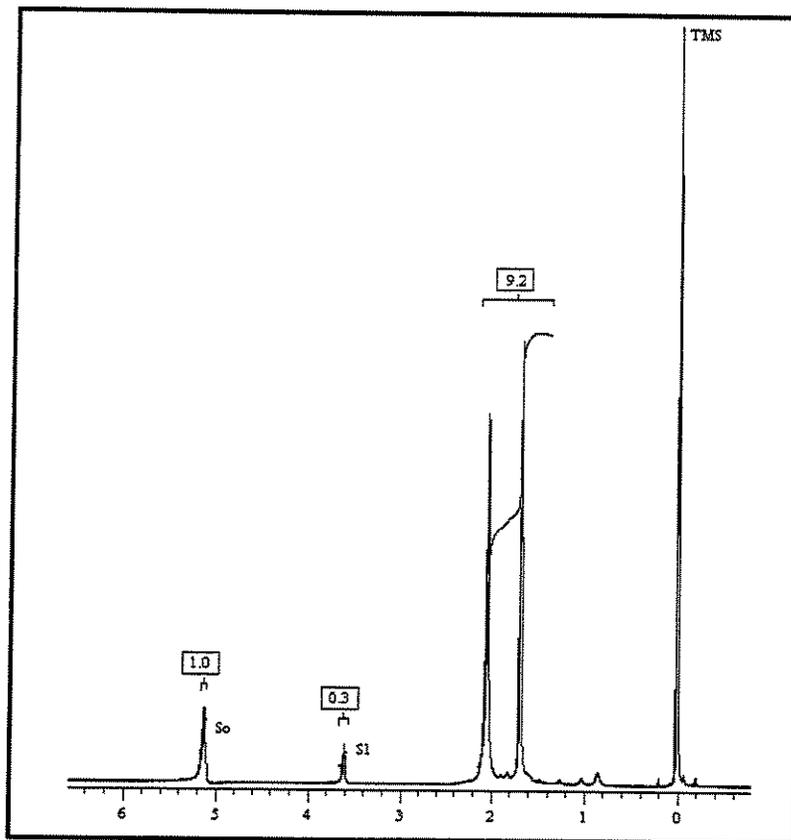


Figura 4.22- Espectro de RMN de ^1H da fração gel do copolímero NR-g-30MMA

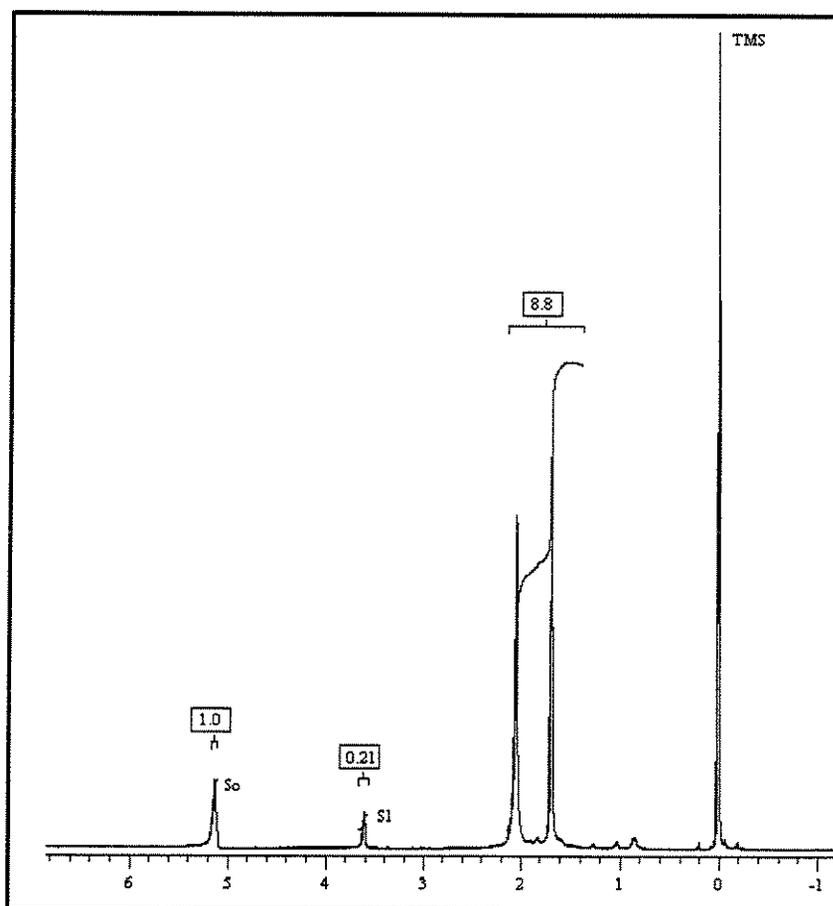


Figura 4.23- Espectro de RMN de ^1H da fração sol do copolímero NR-g-30MMA

Tabela 4.2- Porcentagem molar e porcentagem em massa para as frações gel e sol dos copolímeros obtidos a partir da enxertia de MMA

Copolímero	Fração	So	S1	% molar MMA	% massa MMA
NR-g-10MMA	Gel	1	0,04	1,3	1,9
	Sol	1	0,10	1,9	4,4
NR-g-20MMA	Gel	1	0,18	6,2	8,9
	Sol	1	0,17	5,4	7,7
NR-g-30MMA	Gel	1	0,30	9,1	12,8
	Sol	1	0,21	6,5	9,3

O efeito do iniciador está diretamente relacionado à taxa de fluxo de radicais, isto é, quanto maior o fluxo de radicais na fase orgânica maior o número de sítios de enxertia bem como maior a quantidade de reticulações e/ou entrelaçamentos permanentes de cadeias (LEE, *et al.*, 2002). Todavia, uma vez que a quantidade de iniciador foi a mesma em todos os experimentos, o aumento na quantidade de comonômero ocorreu exclusivamente pelas condições nas quais as reações foram realizadas, principalmente a temperatura conforme discussão na página 82.

Os resultados mostraram que o grau de enxertia de MMA foi proporcional à quantidade desse comonômero presente nas reações e nas condições descritas na Tabela 3.2, conforme suposto inicialmente. Pôde ser observado que quando 6 g do comonômero foram introduzidos na reação, cerca de 1,9% foram encontrados na fase gel do copolímero formado; para uma massa de 12 g a quantidade na fase gel aumentou para 8,9% e quando 18 g foram adicionados a quantidade de comonômero foi de 12,8% (Tabela 4.2).

Para o caso do DMAEMA o mesmo fenômeno foi observado. Os resultados mostraram uma variação de massa na fase gel entre 0 e 9,8%. Levando em consideração que esse comonômero é altamente solúvel em água, os resultados são extremamente otimistas. Deve também ser mencionado que a técnica de extração de Soxhlet utilizada para a purificação dos copolímeros, pode ter causado degradação dos filmes, ou ainda a extração de alguma molécula de copolímero enxertada juntamente com as moléculas não enxertadas, levando à perda de massa. Além disso parte da massa de copolímero ficou aderida ao filtro utilizado na técnica.

Os resultados do balanço de massa estão resumidos na Tabela 4.3.

A eficiência de abstração por parte dos radicais cumiloxilas e as quantidades de MMA nas partículas de NR sugerem que as enxertias foram superiores às reticulações. Por

outro lado o mesmo efeito não foi observado para as reações na presença do comonômero hidrofílico de DMAEMA. Nesse caso as reticulações foram superiores às enxertias no interior das partículas. As enxertias ocorreram, preferencialmente, nas superfícies das partículas de NR.

Tabela 4.3- Massas de comonômeros nas frações gel e sol dos copolímeros de NR-g-MMA e NR-g-DMAEMA

Copolímero	Fração	Massa comonômero adicionada (g)	Massa comonômero no copolímero (g)
NR-g-10DMAEMA	Gel	6	0
	Sol		4,9
NR-g-20DMAEMA	Gel	12	1,7
	Sol		9,2
NR-g-30DMAEMA	Gel	18	7,0
	Sol		10,8
NR-g-10MMA	Gel	6	1,3
	Sol		4,4
NR-g-20MMA	Gel	12	6,4
	Sol		5,5
NR-g-30MMA	Gel	18	10,0
	Sol		7,3

Nesse ponto das discussões vale a pena lembrar que as temperaturas nas quais as reações foram conduzidas (item 3.2.2 – II Série de Experimentos) são parâmetros que influenciaram a eficiência das reações de enxerto dos comonômeros. Estamos nos referindo ao coeficiente ou constante de velocidade de propagação dos comonômeros utilizados para a modificação da NR.

Trabalhos recentes encontrados na literatura têm estimado com bastante êxito os valores do k_p para diversos monômeros, principalmente os acrilatos, incluindo os metacrilatos. A polimerização via pulso de laser em conjunto com a análise de distribuição de massa molecular, essa por sua vez via cromatografia por exclusão de tamanho, se mantêm como as técnicas mais adequadas para a avaliação do k_p , segundo a IUPAC. Muitos laboratórios têm contribuído para o sucesso das publicações acerca dos valores dos coeficientes de propagação nas polimerizações via radicais-livres. Desses trabalhos têm-se a informação de que o k_p deve aumentar conforme aumenta o grupamento éster. Por exemplo, do MMA para o Metacrilato de Dodecila, o k_p a 50°C aumenta em cerca de 1,5 vezes (BEUERMANN, *et al.* 2000).

Portanto, para o MMA foi adotada a temperatura de 50°C, com base nos dados da literatura cujo valor de k_p para esse comonômero é de 630 L.mol⁻¹s⁻¹ (BUERMANN *et al.*, 1997) ou de 648 L.mol⁻¹s⁻¹ (BUERMANN *et al.*, 2000). Portanto nessa temperatura a possibilidade de polímeros de MMA enxertados, a partir dos sítios gerados pelo par redox, é favorecida.

Estima-se que, em baixas temperaturas, os radicais de cada iniciador do par redox devem permanecer na mesma fase das moléculas que lhe deram origem, isto é, fase orgânica para o radical do CHP e fase aquosa para o radical do TEPA. Além disso, estima-se também que a formação de radicais na cadeia da NR não deve ser inibida pela baixa temperatura e que o radical cumiloxila não deve atacar a molécula de DMAEMA devido a sua baixa concentração quando comparada com a concentração da semente (NR). As condições de reação para a formação da morfologia "cabeleira" (hairy-layer) foi cuidadosamente escolhida. Primeiramente a temperatura foi mantida baixa para evitar a geração térmica de radicais de CHP até mesmo na fase aquosa, o que possibilitaria a reação de homopolimerização.

Para um monômero hidrofílico a baixa temperatura também inibiu a possibilidade de homopolimerização em fase aquosa (LAMB, 1999) por parte da base TEPA. Nessas condições de reação o crescimento da cadeia de poli-DMAEMA ocorreu a partir da enxertia de uma unidade na cadeia de NR. Estudo mais detalhado deverá ser feito para determinar a temperatura mínima na qual a homopolimerização possa continuar a ser evitada e que ao mesmo tempo possa aumentar a quantidade de enxertia desse polímero na cadeia da semente de NR.

Mesmo que a quantidade de enxertia não tenha sido tão alta, principalmente quando DMAEMA foi utilizado, os resultados levaram a um bom entendimento dos mecanismos básicos da polimerização em emulsão por semente, o que significa que esta técnica pode ser utilizada para a síntese de materiais com propriedades bem específicas.

Vários procedimentos de polimerização podem levar a diferentes morfologias bastante influenciadas pela compatibilidade entre os dois polímeros e por qualquer enxerto que venha a ocorrer durante o processo.

O parâmetro de solubilidade (δ_{sp}) também pode ser usado para verificação do grau de miscibilidade de dois polímeros. Quando a diferença entre os valores de δ_{sp} dos polímeros são superiores a $0,2 \text{ (Jcm}^3)^{1/2}$ esses polímeros são incompatíveis (LEE *et al.*, 2000).

Para a borracha natural o parâmetro de solubilidade é de $16,12 \text{ (Jcm}^3)^{1/2}$ e para o poli-MMA é de $18,53 \text{ (Jcm}^3)^{1/2}$ (BRANDRUP, *et al.*, 1999). Para o poli-DMAEMA em solução aquosa com 34% de sólidos, o δ_{sp} foi calculado a partir da energia coesiva, conforme metodologia descrita por Van Krevelen (VAN KREVELEN, 1994).

A relação entre δ_{sp} e energia coesiva (E_{coh}) pode ser expressa pela equação:

$$\delta_{sp} = (E_{coh}/V)^{1/2} \quad \text{Equação 4.5}$$

onde E_{coh} = energia de coesão (J/mol);

$V =$ volume molar do monômero(cm^3/mol);

Utilizando o método direto, que corresponde à soma das E_{coh} de cada grupo da estrutura do mero de DMAEMA (Anexo I) chegou-se a um valor de $\delta_{\text{sp}} = 19,55 (\text{J}\cdot\text{cm}^3)^{1/2}$.

Por conta dos valores tão diferenciados dos parâmetros de solubilidade dos polímeros envolvidos nesse trabalho, pode-se dizer que os produtos aqui sintetizados não poderiam ser formados de outra maneira que não fosse aquela aqui adotada, isto é, enxertia via polimerização em emulsão por semente. A enxertia em ambos os casos foi induzida via radicais derivados do iniciador pela etapa de abstração do hidrogênio alílico preferencialmente à adição. Dois fatores podem contribuir para que um material não seja homogêneo: baixo grau de enxertia e a formação de partículas secundárias. Em ambas as situações todo cuidado foi tomado para que o material obtido fosse o mais homogêneo possível e que as cadeias de ambos os polímeros (poli-MMA ou poli-DMAEMA) estivessem covalentemente ligadas à cadeia de NR e não somente adsorvidas sobre a superfície das partículas de NR. Essa hipótese foi rejeitada a partir da etapa de purificação dos copolímeros empregando a extração em Soxhlet.

O processo de copolimerização combinou um método particular de uma polimerização em emulsão com a química dos radicais livres, de maneira que a metodologia pode ser aplicada a qualquer látex com apropriados sítios de enxertia no polímero semente. Os resultados foram de 0 a 38% de enxertia para o DMAEMA e 22 a 55% para o MMA calculados com base nas massas iniciais de cada monômero.

4.5- Fração gel e grau de inchamento

Os resultados obtidos para as frações gel e graus de inchamento para NR e NR modificadas estão apresentados na Tabela 4.4. Para todas as amostras, quanto maior a fração gel, menor o grau de inchamento. O menor valor de fração gel e maior valor de grau de inchamento foi obtido na amostra de NR, o que significou que material apresentou

poucas interações inter-moleculares e poucos pontos de reticulação. Na amostra NR-iniciador, a presença do iniciador aumentou o grau de reticulação entre as cadeias de poli-*cis*-isopreno, e provocou a diminuição do grau de inchamento e aumento da fração gel.

A ação do iniciador é minimizada na presença de comonômeros. A concorrência entre reticulação e enxertia a partir dos sítios gerados pelo iniciador aumenta conforme aumenta a quantidade de comonômero no meio reacional (LEE, *et al.*, 2000). Portanto, para as amostras dos copolímeros, os valores de grau de inchamento aumentaram, diminuindo conseqüentemente os valores da fração gel.

Tabela 4.4- Fração gel e grau de inchamento

Copolímero	Massa Inicial (g)	Massa seca (g)	Fração gel %	V final (cm ³)	V Inicial (cm ³)	Grau de inchamento (V _{final} /V _{inicial})
NR	0,0560	0,0301	53,75	1,744	0,070	24,91
NR-iniciador	0,0565	0,0532	94,16	1,436	0,0678	21,18
NR-g-10DMAEMA	0,0532	0,0410	77,07	1,142	0,071	16,09
NR-g-20DMAEMA	0,0522	0,0372	71,26	1,370	0,066	20,76
NR-g-30DMAEMA	0,0556	0,0355	63,85	1,565	0,067	23,36
NR-g-10MMA	0,0584	0,0501	85,79	1,260	0,068	18,53
NR-g-20MMA	0,0542	0,0437	80,63	1,410	0,073	19,32
NR-g-30MMA	0,0555	0,0425	76,58	1,378	0,065	21,20

4.6- Ângulo de contato

A modificação de polímeros pode contribuir sensivelmente para a melhoria de algumas propriedades de suas superfícies tais como: caráter hidrofílico ou hidrofóbico, biocompatibilidade, propriedades antiestáticas, propriedade de adesão e etc (DESAI e HUBBELL, 1991; KANG *et al.*, 1996).

Nos últimos anos a medida do ângulo de contato pela análise da imagem da gota e sistemas de aquisição de dados têm permitido obter a digitalização da imagem da gota por meio de, por exemplo, câmeras digitais (DEMARQUETTE e KAMAL, 1994). Os sinais digitais podem ser analisados por programas de computador com recurso para medida de ângulos a partir do perfil da gota. Na maioria dos aparelhos que utilizam recursos óticos para a obtenção da imagem de uma gota, os resultados podem estar sujeitos a algumas distorções de natureza ótica e, evidentemente, influenciar na medida do ângulo.

Embora possa parecer que o volume da gota pode ter influencia sobre as medidas dos ângulos, os estudos de Bashforth e Adams (BASHFORTH e ADAMS, 1982) concluíram que essas medidas são independentes do volume da gota. Entretanto, ainda existem controvérsias quanto aos resultados experimentais publicados acerca do efeito do volume sobre o valor das medidas dos ângulos. Recentemente foi observado que pode haver algumas variações nessas medidas decorrentes, mais uma vez, de distorções óticas do que do próprio volume da gota (MORITA e DEMARQUETTE, 2002). Ainda assim, quando comparado com outras técnicas utilizadas para medidas dos ângulos de contato, o método da gota séssil é o que apresenta um dos menores índices de erros (DEMARQUETTE, 1994).

Sob o ponto de vista somente da análise da mobilidade das moléculas sobre a superfície de um sólido, a energia de superfície desse sólido não pode ser determinada diretamente. Os métodos indiretos para a determinação dessa energia foram desenvolvidos basicamente no fenômeno de absorção de água (molhamento). Portanto a medida do ângulo de contato é uma técnica simples e muito adequada para a análise das baixas energias de superfície características dos polímeros. Normalmente tem sido utilizado para determinar os componentes das energias livres de sólidos e estudar a adesão de líquidos a superfícies

sólidas. O ângulo de contato depende de fatores como pressão de vapor do líquido, propriedades dos filmes de líquidos sobre a superfície do sólido e do método utilizado para a sua medida.

A interpretação do ângulo de contato muitas vezes não é tão clara e as vezes é quase impossível, sem recorrer a suposições e aproximações. Muitas vezes o cálculo do ângulo torna-se mais fácil quando a energia é considerada como consequência de forças dispersivas, dipolo-dipolo, dipolo induzida, pontes de hidrogênio, ligações π , eletrostáticas e interações entre doadores e receptores. Por razões práticas é comum incluir todas as forças não dispersivas em um único termo (HO e KHEW, 2000).

A Tabela 4.5 mostra a dependência da quantidade de comonômero adicionada nos valores dos ângulos de contato para os filmes de NR modificada. Foi observado que, para ambos os filmes, quanto maior a quantidade de comonômero adicionada ao meio reacional, mais hidrofílicos os filmes se tornaram. Para as enxertias com poli-DMAEMA, mesmo quando foi utilizado 30% desse comonômero hidrofílico, o grau de enxertia foi baixo, sendo significativo somente nas menores partículas de látex (Figura 4.11a). Nos filmes, essa pequena quantidade enxertada pode estar distribuída de maneira heterogênea, o que resulta em filmes menos hidrofílicos que os filmes de NR enxertada com poli-MMA. Os valores dos ângulos são praticamente os mesmos para as amostras de NR-g-10DMAEMA e NR-g-20DMAEMA (82 e 83° respectivamente). O menor valor foi para a amostra NR-g-30DMAEMA, isto é, 67,5°.

Nos filmes de NR-g-MMA, o grau de enxertia é muito maior e portanto tem-se uma quantidade de polímero enxertado de maneira muito mais homogênea. Além disso, há a possibilidade de formação de radicais oligoméricos de MMA envolvendo moléculas de TEPA (iniciador hidrofílico) e que estejam enxertados na superfície da partícula.

A solubilidade do MMA em água a 50°C é de 0,6M, portanto essas espécies são relativamente hidrofílicas, alterando portanto a energia livre da superfície, diminuindo o valor do ângulo de contato.

Tabela 4.5- Efeito da quantidade de conomômero nos valores dos ângulos de contato dos filmes de NR

Filme	Ângulo de contato (° ± 03)
NR	90
NR-iniciador	79,5
NR-g-10DMAEMA	82
NR-g-20DMAEMA	83
NR-g-30DMAEMA	67,5
NR-g-10MMA	53,5
NR-g-20MMA	52,0
NR-g-30MMA	40,5

A NR é um produto formado não só pelo poli-*cis*-isopreno mas também por proteínas, lipídeos, carboidratos e sais inorgânicos (Tabela 2.1). Essas substâncias são incompatíveis com o componente borrachoso e normalmente migram para a superfície durante a fase de coalescência na formação dos filmes de látex de NR (KIENZ *et al.*, 1994). É esperado portanto que essas substâncias e mais as outras utilizadas para a modificação da estrutura da NR, tenham influência marcante sobre os valores do ângulo de contato. Informação correta sobre um valor exato do ângulo de contato de filme NR não modificada parece não estar disponível na literatura. Alguns pesquisadores chegaram a valores que podem variar de $79^{\circ} \pm 03$ a 25°C (WANG *et al.*, 2000) até $100^{\circ} \pm 03$ a $22^{\circ}\text{C} \pm$

02 (HO e KHEW, 2000) utilizando respectivamente goniômetros Rame-Hart Modelo 100-00(230) e Kruss G40.

Nas medidas realizadas pelo método aqui utilizado foi encontrado um valor de $90^\circ \pm 03$ a 21°C para o filme de NR. Esse valor se comparado aos valores acima descritos, parece estar dentro da faixa dos encontrados na literatura, o que nos mostrou portanto a confiabilidade da técnica adotada.

Também foi analisado o filme obtido da reação com NR somente na presença dos iniciadores. Nesse caso o ângulo obtido foi de $79,5^\circ \pm 03$. Estimou-se que na presença somente dos iniciadores, as espécies geradas a partir do TEPA, foram as responsáveis por deixar o filme mais polar e portanto mais hidrofílico.

4.7- Temperatura de transição vítrea

A Tg da NR ficou por volta de -55°C conforme a análise de $\tan \delta$ da figura 4.24. De acordo com a literatura o pico máximo no diagrama de $\tan \delta$ em função da temperatura fornece o valor da Td, a qual está quase associada com a Tg no diagrama de G' vs Temperatura (Figura 2.13). Em muitos casos a diferença entre a Td e a Tg pode variar de até 25°C (VAN KREVELEN, 2000). Pela técnica de DSC a Tg medida foi de -64°C e nesse caso essa diferença pode ser atribuída ao próprio fundamento da técnica, isto é, DSC mede capacidade calorífica e DMA envolve a mobilidade de cadeias, segmentos e grupamentos pendentes, tratando-se portanto de uma técnica mais sensível (SUBRAMANIAM, 2000). A Tg da borracha pode variar de -74 a -69°C . Essa variação

pode estar relacionada às condições de cultivo da *Hevea Brasiliensis*, isto é, época de plantio da seringueira, pH do solo etc (ROBERTS, 1990).

A Figura 4.25 apresenta os resultados das determinações das Tg's das amostras de NR modificada pelo comonômero DMAEMA. De acordo com os resultados obtidos, não foi possível observar a presença de separações de fases entre a matriz de borracha natural (NR) e o enxerto de poli-DMAEMA, que permitisse considerar as formações de domínios desses enxertos. Dependendo da intensidade dessa separação de fases seria possível verificar pela técnica de DSC, duas transições vítreas (SUBRAMANIAM, 1997). Todas as curvas de DSC apresentaram apenas uma transição. Isto indica a formação de um material final homogêneo. Além disso, o efeito da variação do processo de adição do iniciador no fluxo de radicais não interferiu marcadamente nos valores de Tg's dos materiais obtidos. Esperava-se que a adição semi-contínua de TEPA gerasse grandes cadeias de polímeros enxertados e que portanto fossem detectadas pela técnica de DSC. Como os resultados não foram satisfatórios, o DSC foi descartado como técnica adequada para a análise da extensão de enxertia e das Tg's dos materiais modificados. Portanto optou-se por determinar a Tg pela análise dinâmico-mecânica em conjunto com as informações acerca das enxertias e reticulações nos materiais obtidos.

Size: 22.9400 x 9.1800 x 1.7600 mm

DMA

Operator: Pedro
Run Date: 30-Apr-03 10:50
Instrument: 2980 DMA V1.7.1

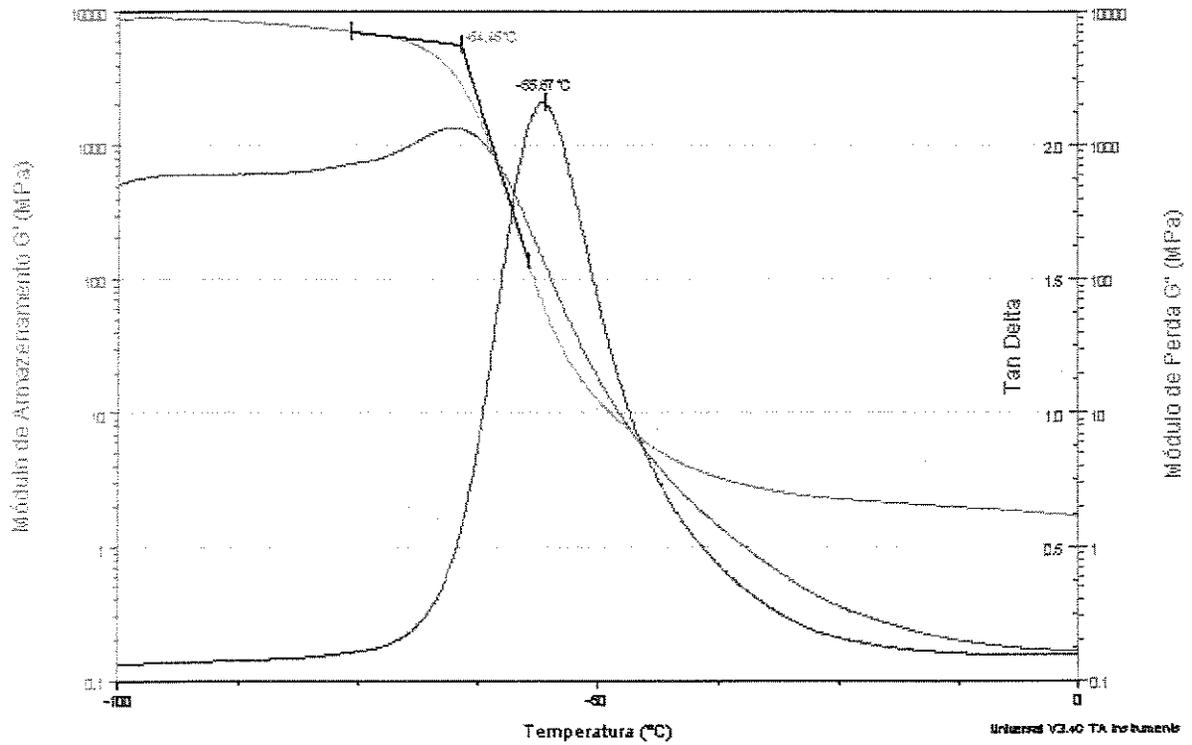


Figura 4.24 – Módulo de armazenamento, módulo de perda e Tan δ
para a amostra de NR.

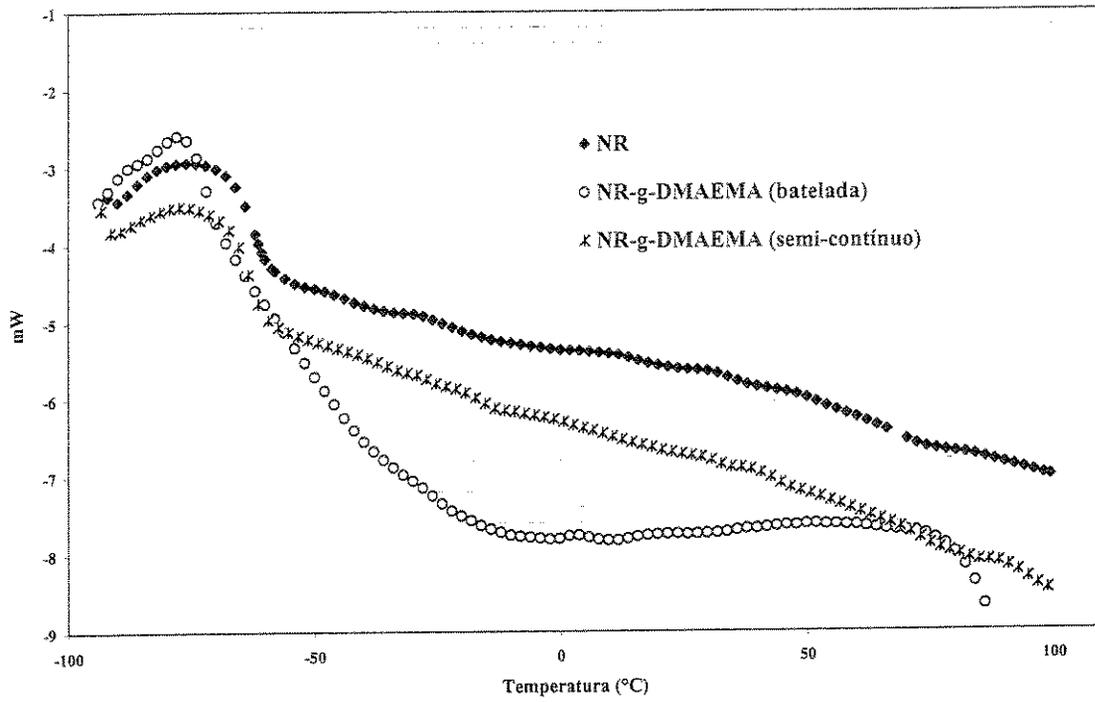


Figura 4.25- Curvas de DSC para as amostras de NR modificada pelo copolímero de DMAEMA

4.8- Propriedades viscoelásticas

I- Primeira série de experimentos (Tabela 3.1)

As figuras 4.26 e 4.27 mostram, respectivamente, a comparação do módulo de armazenamento (G') e $\tan \delta$ em função da temperatura, medidas por DMA, para os filmes de NR modificada e não modificada.

Na figura 4.26 a curva do filme de NR mostra uma relaxação principal associada à temperatura de transição vítrea, em $-44,9^{\circ}\text{C}$ e $1,4 \times 10^8$ Pa e a tendência a um platô elástico entre -11°C e $8,0 \times 10^6$ Pa e $-1,7^{\circ}\text{C}$ e $7,0 \times 10^6$ Pa. A diminuição desse valor é observada nas temperaturas acima de 0°C , correspondendo à temperatura de repitação das cadeias de poli-*cis*-isopreno. Os platôs elásticos observados para cada um dos os materiais modificados na mesma faixa de temperatura da NR (-11 a $-1,7^{\circ}\text{C}$), são mais elevados, com valores de módulos na faixa de 1×10^8 Pa a $8,0 \times 10^7$ Pa. Esse aumento de G' é também responsável pela diminuição do pico máximo de $\tan \delta$, de 0,7 (NR) para 0,25 (NR modificada) no processo semi-contínuo e de 0,7 (NR) para 0,19 (NR modificada) para o processo batelada (Figura 4.27). Essa variação ocorre devido a formação de uma fase co-contínua com T_g de 18°C constituída de poli-DMAEMA, durante a reação de modificação da borracha natural. Esta fase apresenta um módulo muito maior do que o da fase constituída de NR na região acima de sua temperatura de relaxação.

Nessas reações onde a NR foi enxertada com poli-DMAEMA, as fases acima descritas, caracterizam a morfologia "hairy layer". Neste caso, o alargamento da região dos domínios de relaxação (Figura 4.27) está provavelmente relacionado à larga distribuição do comprimento das cadeias do polímero enxertado. Esse fenômeno é especialmente visível no caso de $\tan \delta$ em 0,25 e temperatura de -40°C correspondendo ao processo semi-contínuo.

A curva de $\tan \delta$ vs T permitiu observar a extensão do enxerto dos copolímero na matriz de látex de borracha natural. Pela análise de DSC, a maneira pela qual o iniciador TEPA foi adicionado (batelada ou semi-contínuo) não influenciou nos resultados de T_g . Em ambos os casos porém, na análise de DMA (Figura 4.27) foi possível observar um deslocamento nos valores das T_g 's dos materiais modificados de -45°C para -40°C .

Foi observado também que a tendência à formação do platô elástico para o processo semi-contínuo é mais acentuado que o processo batelada. Essa observação levou a hipótese de formação de cabeleiras mais longas de poli-DMAEMA, conforme esperado.

Estes resultados mostraram que a técnica de polimerização em emulsão por semente pode ser eficiente para a modificação da borracha natural. Portanto, esses resultados nos levaram a uma posição bem definida consoante ao prosseguimento das investigações no que diz respeito a otimização da metodologia de enxerto.

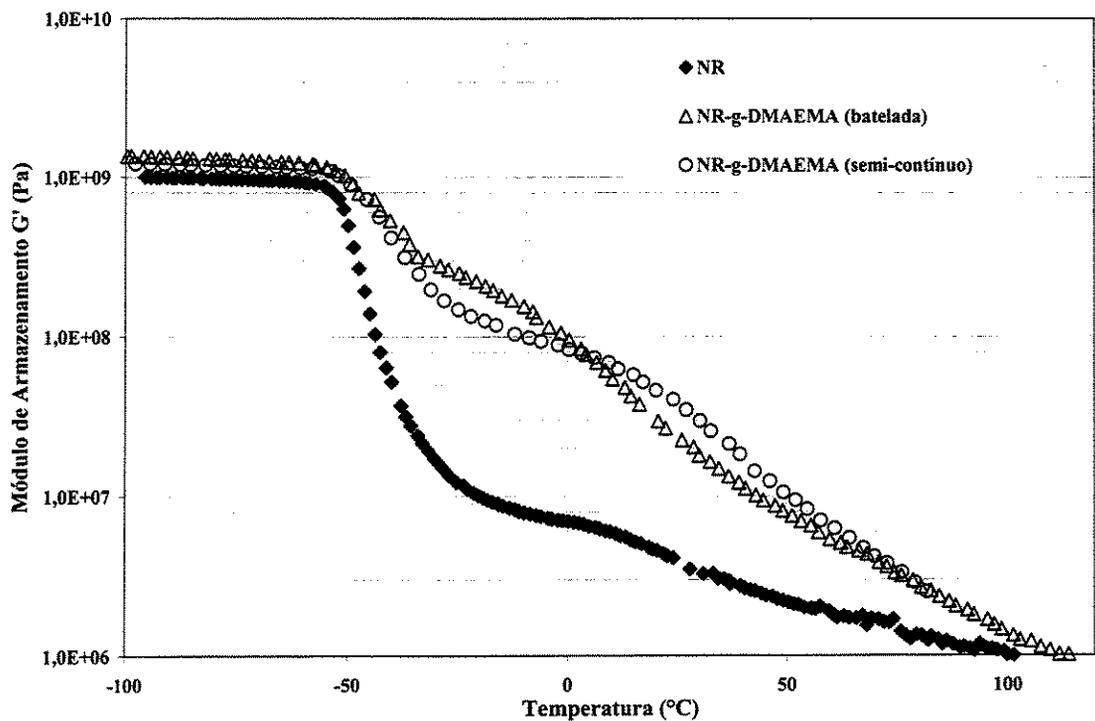


Figura 4.26- Módulo de armazenamento das amostras de NR modificada pelo poli-DMAEMA

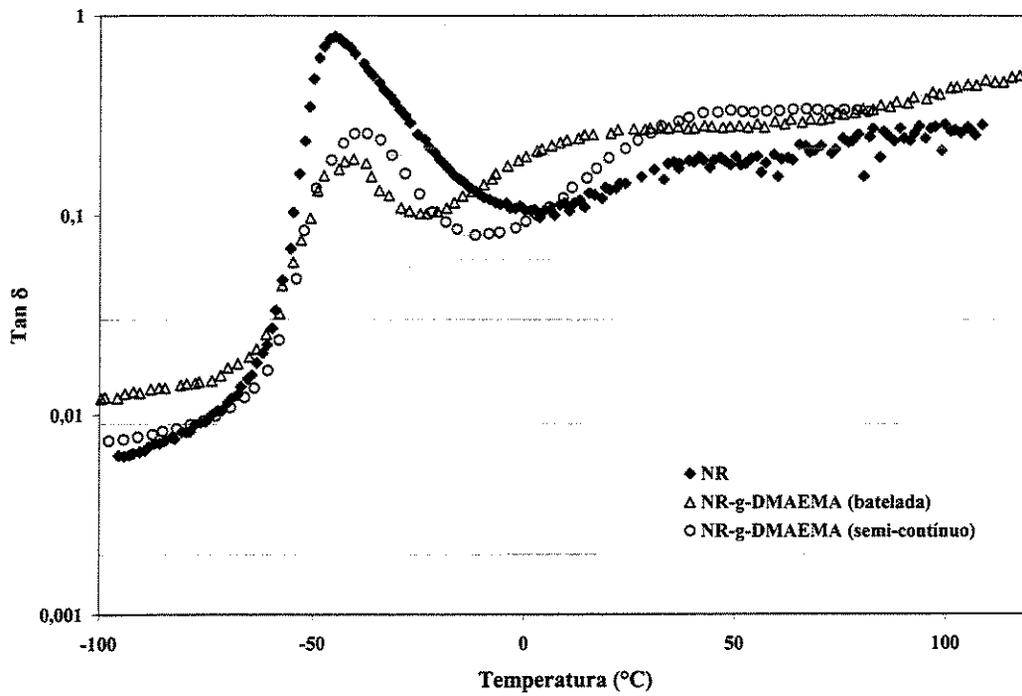


Figura 4.27- Curvas de Tan δ das amostras de NR modificada pelo poli-DMAEMA

II- Segunda série de experimentos (Tabela 3.2)

Os resultados das Figuras 4.28 a 4.33 permitiram verificar que a amostra de borracha natural (NR) apresentou um platô elástico muito mais regular e a um nível bastante inferior àquele observado para a amostra de NR da primeira série de experimentos. Para essa amostra o platô elástico variou de -36°C e $1,0 \times 10^6$ Pa a $-1,7^{\circ}\text{C}$ e $0,96 \times 10^6$ Pa. É importante salientar que as duas amostras de NR não tiveram a mesma procedência. Devido a problemas encontrados na aquisição de uma nova amostra do NRL testado inicialmente, fomos obrigados a mudar de fornecedor. A diferença observada nas propriedades do material utilizado como semente, poderia ser justificada pela maior homogeneidade da nova amostra de NR. Observou-se mais vez o fenômeno da repitação acima da temperatura de 0°C .

No caso da NR modificada apenas pelos iniciadores (NR-iniciador), o material apresentou um módulo elástico superior ao do não modificado (Figura 4.28). Esse platô variou de -36°C e $3,8 \times 10^6$ Pa a $4,0^{\circ}\text{C}$ e $3,6 \times 10^6$ Pa. A elevação do valor do módulo e alargamento da faixa de temperatura sugeriu um aumento significativo no grau de reticulação da borracha natural a partir do sítios gerados pelos iniciadores.

A NR modificada com 10% de Metacrilato de Metila (NR-g-10MMA) apresentou um comportamento semelhante àquele observado para a NR modificada na presença apenas dos iniciadores. Entretanto, observou-se um módulo elástico superior ($6,7 \times 10^6$ Pa) e uma faixa de temperatura de -38°C a $-25,6^{\circ}\text{C}$, o que sugeriu um material mais rígido devido ao aumento do grau de reticulação da borracha natural pela presença das enxertias de poli-MMA. Comparando-se as curvas de DMA das duas amostras em questão, observou-se também que tanto o NR-g-10MMA como o NR-iniciador apresentaram uma queda do módulo mais acentuada entre 50 e 100°C . Isto poderia ser explicado pela heterogeneidade

na reticulação dos dois materiais. Entre 100 e 110°C observou-se uma queda no módulo de $8,7 \times 10^5$ para $6,0 \times 10^5$ correspondendo à Tg do poli-MMA (HOURSTON e ROMAINE, 1990).

A modificação pelo DMAEMA (Figura 4.29) resultou na formação de um platô elástico situado entre -39°C e 5×10^6 Pa e $-8,3^\circ\text{C}$ e 5×10^6 Pa para o filme de NR-g-10DMAEMA e -44°C e 6×10^6 Pa e -20°C e $5,5 \times 10^6$ Pa para o filme de NR-g-20DMAEMA. Em ambos os casos, os platôs são seguidos de uma queda do módulo até o nível do módulo da borracha natural não modificada. Nota-se que o valor dos módulos elásticos variam muito para as amostras modificadas com 10 e 20% de DMAEMA. Não ocorreu a formação do platô para a amostra de filme de NR-g-30DMAEMA o que permitiu sugerir a hipótese de obtenção de um látex com uma morfologia do tipo “core-shell”, com as partículas sendo formadas por um núcleo (core) de poli-*cis*-isopreno cobertas por uma camada (shell) de poli-DMAEMA. Esta camada externa seria responsável pela deformação plástica e pela relaxação principal que ocorre em uma temperatura próxima da ambiente (10 - 20°C). Sabendo-se que os filmes foram preparados a 40°C , é possível imaginar que tenha ocorrido uma interdifusão das cadeias de poli-DMAEMA enxertadas na superfície das partículas de NR, resultando na formação de uma fase co-contínua deste polímero. Estes resultados explicam a impossibilidade de formação de filmes à temperatura ambiente, no caso dos latexes modificados pelo poli-DMAEMA.

Na Figura 4.30 são apresentadas todas as curvas dos filmes analisados para melhor visualização. Nas Figuras 4.31, 4.32 e 4.33 são apresentadas curvas em termos de G'' vs T, onde os comportamentos dos filmes mantêm-se o mesmo discutidos em G' vs T.

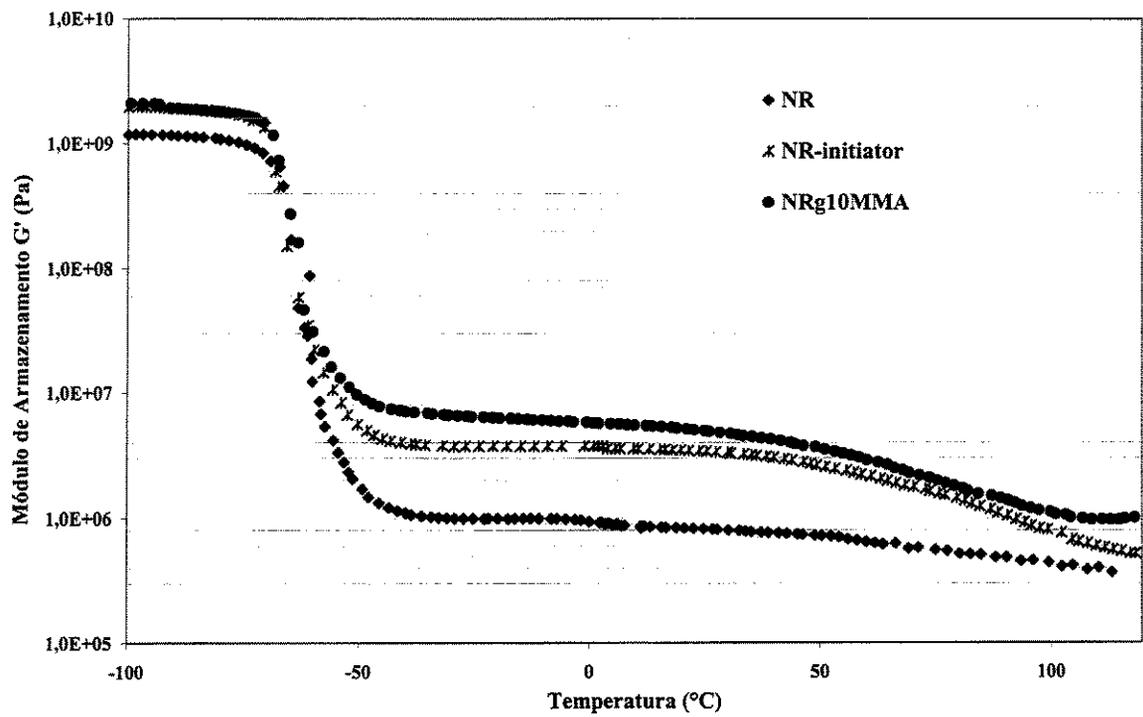


Figura 4.28 – Módulo de armazenamento das amostras de NR modificada pelo iniciador e pelo poli-MMA

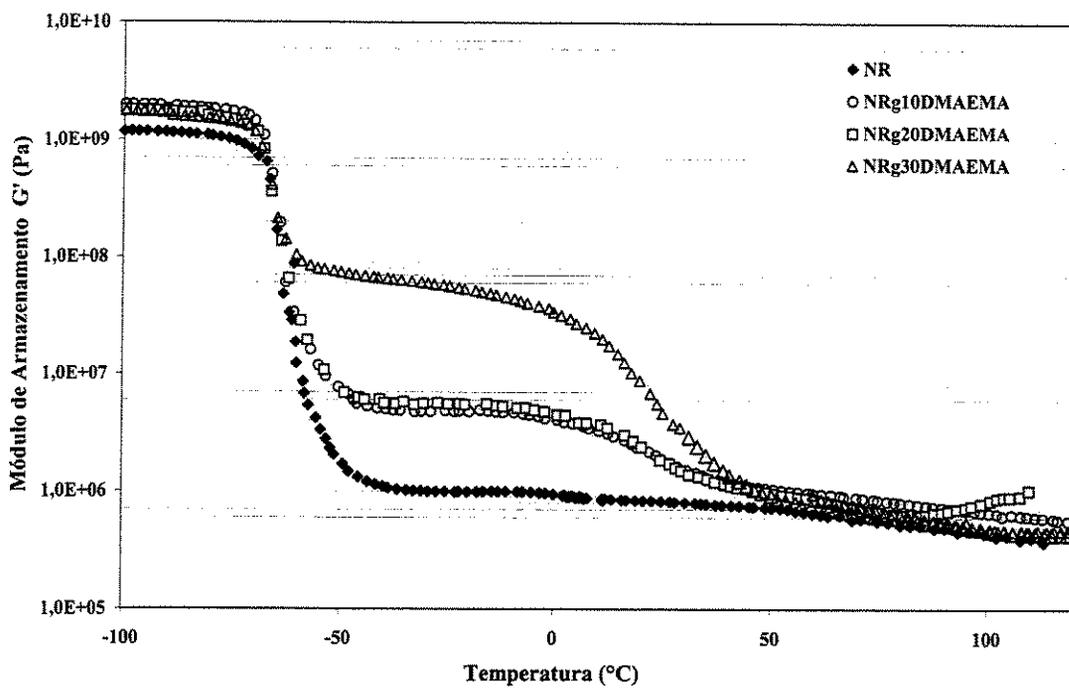


Figura 4.29 – Módulo de armazenamento para as amostras de NR modificada pelo poli-DMAEMA

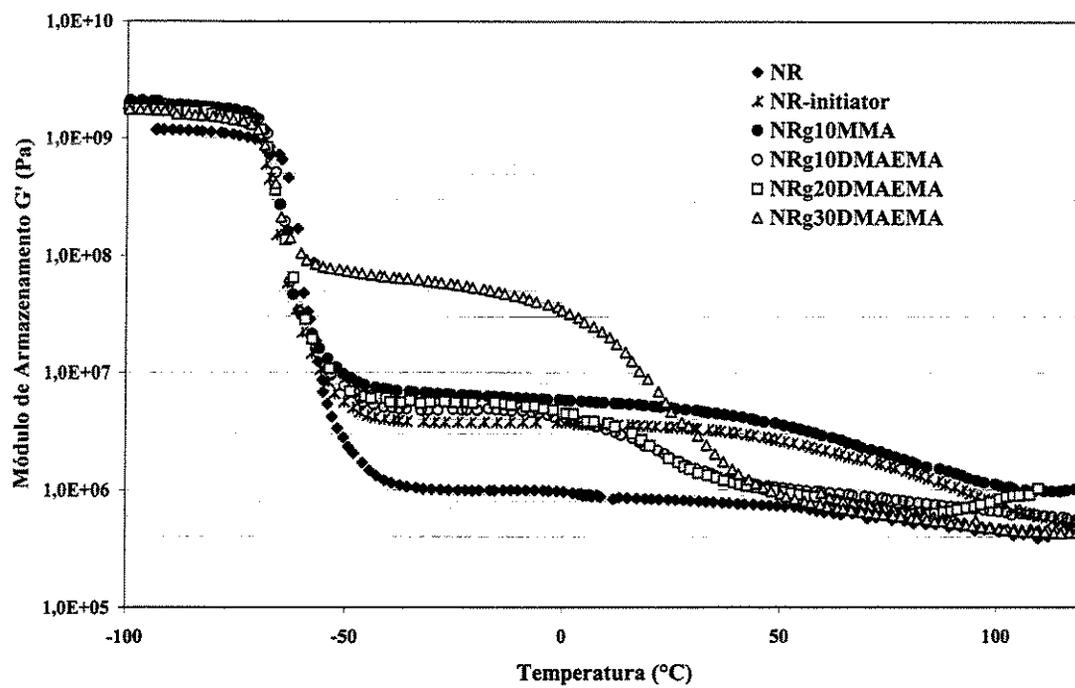


Figura 4.30 – Módulo de armazenamento das amostras de NR modificada pelo iniciador e pelos poli-DMAEMA e poli-MMA

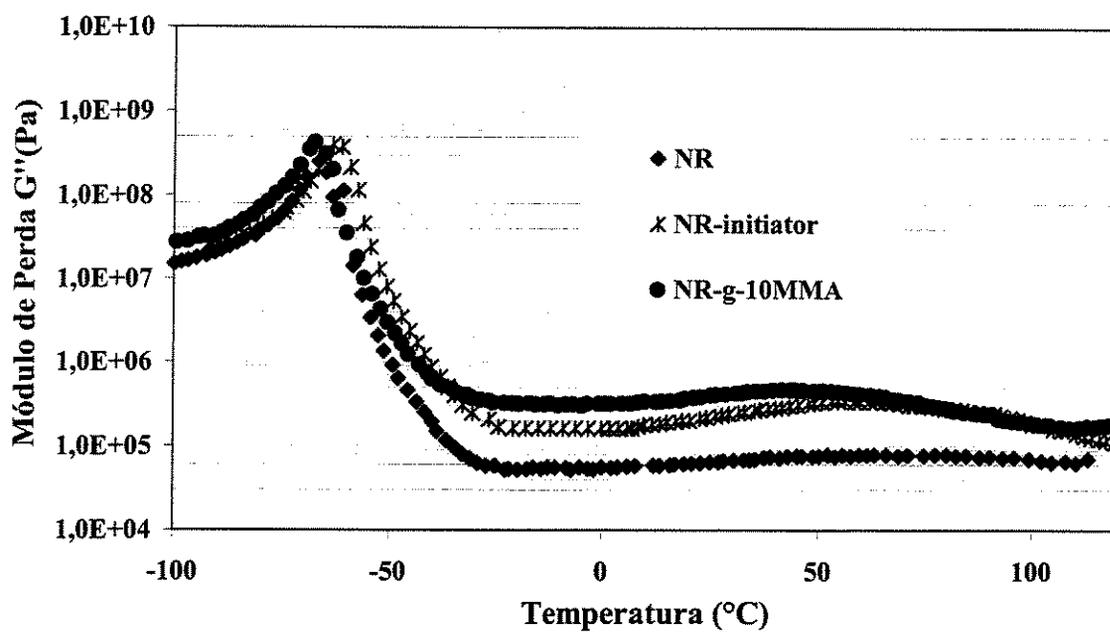


Figura 4.31 – Módulo de perda das amostras de NR modificadas pelo iniciador e pelo poli-MMA

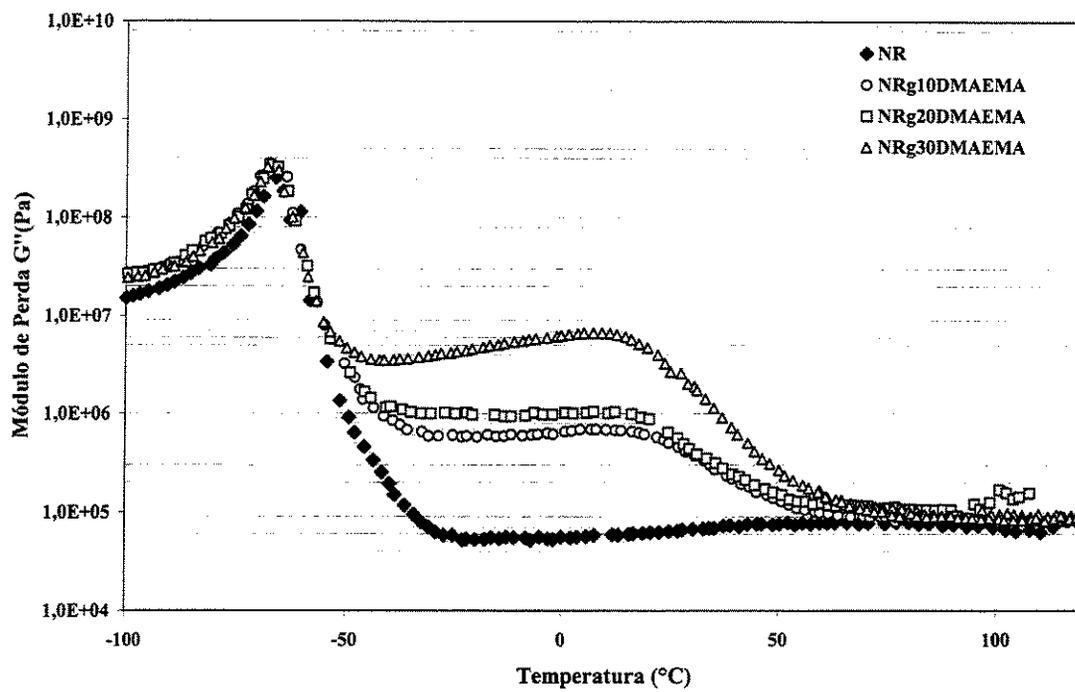


Figura 4.32 – Módulo de perda das amostras de NR modificada pelo poli-DMAEMA.

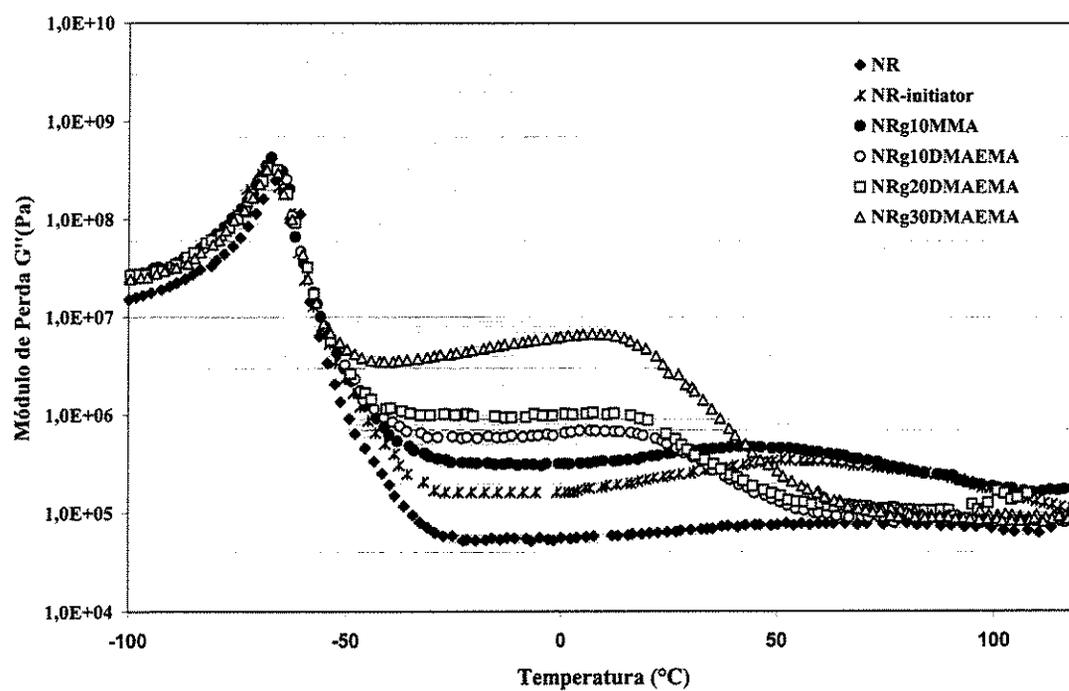


Figura 4.33 – Módulo de perda das amostras de NR modificada
 pelo iniciador e pelos poli-DMAEMA e poli-MMA

III- Terceira série de experimentos

Na preparação dos filmes foi verificado um comportamento diferente daquele observado para os materiais obtidos com um tempo de inchamento menor. A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos na formação de filmes de latexes de borracha natural, modificada pelo MMA, empregando-se diferentes tempos de inchamento da semente (terceira série de experimentos – item 3.2.2). Com um tempo de inchamento de 30 minutos, só foi possível formar filme a 40°C a partir do NRL modificado com 10% de MMA. Com concentrações maiores de MMA (20% e 30%), não foi possível obter filmes a 40°C e nem mesmo a 80°C. Esse fato sugeriu a hipótese da polimerização de uma certa quantidade de MMA na superfície das partículas de NRL. Com um maior tempo de inchamento (12h) o NRL modificado com 10% de MMA formou um filme homogêneo a 40°C, o que já era esperado, uma vez que nesta concentração de comonômero foi possível obter filmes homogêneos, mesmo para um menor tempo de inchamento da semente de NR (30 min.).

Contrariamente ao que foi observado para os materiais sintetizados anteriormente, o látex modificado com 20% de MMA e com tempo de inchamento de 12 horas formou filme homogêneo a 80°C. Por outro lado, este maior tempo de inchamento não teve influência no processo de formação de filmes do NRL modificado com 30% de MMA uma vez que, após a evaporação da água, o mesmo gerou um material final muito quebradiço, ou seja, não formou filme.

A análise desses resultados permitiu observar que o tempo de inchamento diminuiu a formação de domínios de poli-MMA fora das partículas, favorecendo a formação de filmes para o NR-g-20MMA. Entretanto, o filme de NR-g-30MMA continuou ainda com domínios de poli-MMA fora das partículas. Esse material só formou filme a 120°C, porém perdeu toda a elasticidade.

As figuras 4.34 e 4.35 mostram o efeito do tempo de inchamento da semente de NRL e da temperatura de formação de filme nas propriedades dinâmico-mecânicas dos materiais sintetizados. Analisando-se as curvas do módulo de armazenamento (G') em função da temperatura para os latexes modificados com 10% de MMA, fica evidente o efeito do tempo de inchamento das sementes de NRL nas propriedades finais dos filmes. O filme obtido a partir do látex modificado com um tempo de inchamento de 30 minutos apresentou um platô elástico em um nível inferior ($7,0 \times 10^6$ Pa) àquele observado para os filmes preparados a partir de latexes modificados após 12 horas de inchamento da semente ($1,2 \times 10^7$ Pa).

Tabela 4.6 - Efeito do tempo de inchamento da semente de NR pelo MMA na formação de filmes

Amostra	Temperatura de secagem (°C)	
	40	80
NR	Formou filme	Formou filme
NR-g-10MMA08	Formou filme	Formou filme
NR-g-10MMA20	Formou filme	Formou filme
NR-g-20MMA08	Não formou filme	Não formou filme
NR-g-20MMA20	Não formou filme	Formou filme
NR-g-30MMA08	Não formou filme	Não formou filme
NR-g-30MMA20	Não formou filme	Não formou filme

NR-g- X MMA Y; X = % MMA; Y = Tempo total de reação (8 horas/30 minutos de inchamento e 20 horas/12 horas de inchamento);

As curvas de G' em função da temperatura, para os filmes de NR modificadas empregando um maior tempo de inchamento e nas temperaturas de 40°C para 10% de MMA e 80°C para 20% MMA são praticamente idênticas (Figuras 4.34 e 4.35). Isto é uma indicação de que essas temperaturas não afetaram as propriedades finais destes materiais. Todavia foi observado uma redução no platô elástico de -38°C e $6,96 \times 10^6$ Pa a -25°C e $6,45 \times 10^6$ Pa para o filme com 10% de MMA para -37°C e $1,2 \times 10^7$ Pa a -31°C e $1,2 \times 10^7$ Pa. O filme do NRL, modificado com 20% de MMA, apresentou um comportamento mecânico muito semelhante ao observado para o filme de NRL modificado com apenas 10% de MMA. Isto poderia ser uma indicação de que, nesta faixa de concentração de MMA, o grau de reticulação das cadeias de poli-*cis*-isopreno não varia de maneira muito significativa. Notou-se ainda que acima de 100°C, ocorreu uma elevação do módulo para o filme de NR-g-10MMA08, caracterizando um material mais heterogêneo.

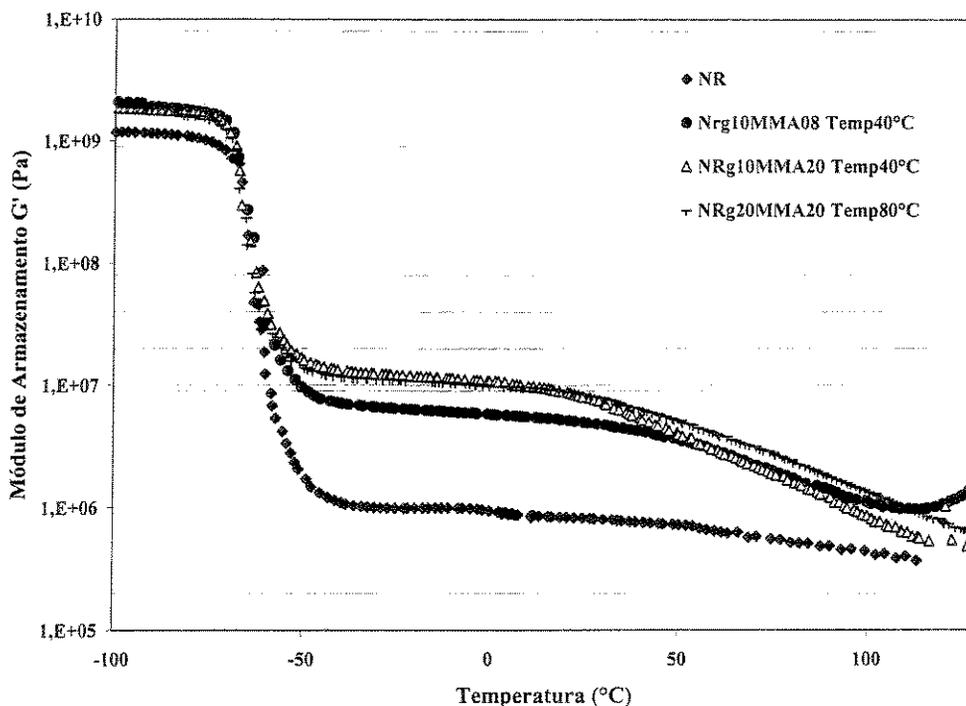


Figura 4.34 - Módulo de armazenamento para filmes de NR modificados pelo MMA.

A Figura 4.35, apresenta a análise de G'' vs T, na qual foi observado o mesmo comportamento da Figura 4.34 conforme esperado.

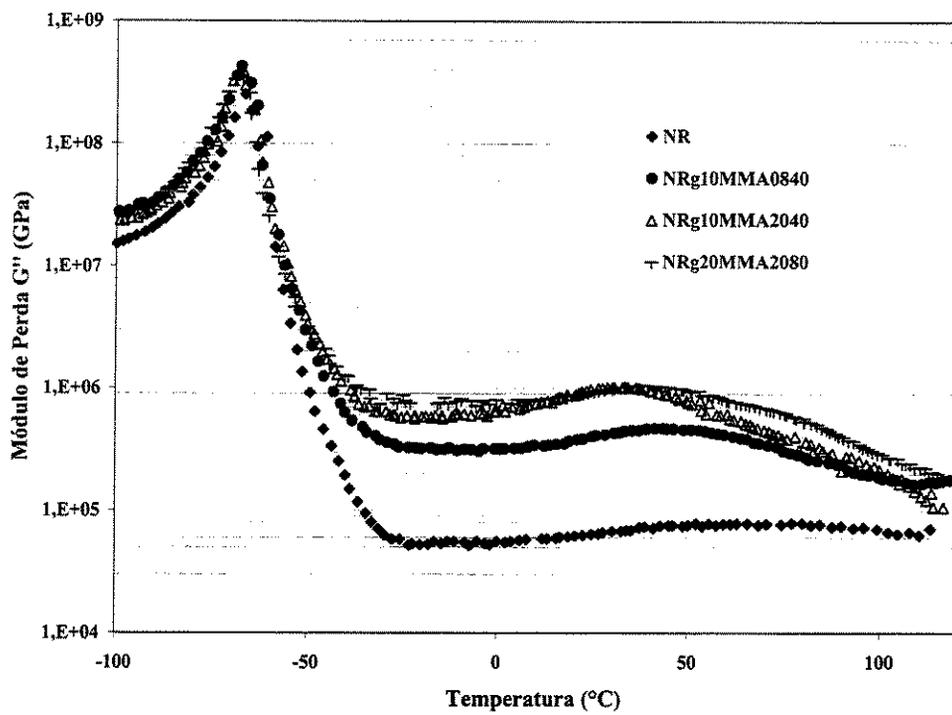


Figura 4.35 - Módulo de perda para filmes de NR modificada pelo poli-MMA.

4.9- Propriedades mecânicas

Das Figura 4.36 e 4.37 mostraram que na região de baixa deformação (0 a 4,9), as tensões para as amostras de modificadas com 10% de MMA, 10 e 20 % de DMAEMA e somente na presença dos iniciadores, são bastante semelhantes, variando de 0 a 0,85 MPa. A Nr apresenta uma tensão de 1,8 MPa para uma deformação de 8,9. Esse comportamento é característico de uma resposta elástica dos materiais elastoméricos.

As diferenças de comportamento dessas curvas passaram a ser notadas a partir de 0,85 MPa.

Da Figura 4.36, observou-se que o filme de NR-iniciador e NR-g-10DMAEMA apresentaram um limite de tensão de 3,6 e 3,7 MPa e deformação de 7,3 e 7,4 respectivamente. Esses resultados foram bastante semelhantes pois nesse caso (NR-g-10DMAEMA) quase não ocorreu enxertia, portanto os filmes tinham praticamente a mesma constituição. A elevação nos valores de tensão e deformação desses filmes quando comparados com os valores de tensão e deformação do filme de NR, ocorreu devido à reticulação a partir dos sítios gerados pelo par de iniciadores.

Para o filme de NR-g-20DMAEMA a deformação passou para 8,15 e tensão de 3,3 MPa, devido à resposta plástica da fase constituída de poli-DMAEMA. Essa deformação aumentou para 8,9, a uma tensão de 4,21 MPa a partir do aumento da quantidade de poli-DMAEMA no filme (NR-g-30DMAEMA). Esses materiais exibiram um comportamento mecânico característico de um copolímero constituído de duas fases, a fase elastomérica da NR e a fase plástica de poli-DMAEMA. Portanto, uma combinação entre a resposta elástica da NR e a resposta plástica do poli-DMAEMA.

Da Figura 4.37 observou-se que o filme de NR-iniciador apresentou uma deformação de 7,2 a 3,3MPa . A deformação do filme de NR-g-10MMA foi de 6,9 a 4,08 MPa . Essa elevação de tensão foi decorrente da diminuição do número de reticulações pela concorrência entre enxertia e reticulação, na presença desse comonômero. O aumento na quantidade de MMA (NR-g-20MMA) diminuiu ainda mais as reticulações e conseqüentemente aumentou as enxertias. Para esse material a tensão diminuiu para 1,99

MPa a uma deformação de 6,92. A deformação plástica do poli-MMA limitou a deformação elástica do filme.

As figuras 4.36 e 4.37 apresentam os resultados obtidos nos ensaios de tração de amostras de borracha natural modificada pelos comonômeros DMAEMA e MMA. Os módulos iniciais obtidos nestes ensaios são coerentes com as medidas feitas nas análises dinâmico-mecânicas. A borracha natural apresenta um nível de tensão inferior quando comparado com os materiais modificados. Em contrapartida, a borracha natural modificada apenas pelo iniciador apresenta um endurecimento mais acentuado (inclinação final da curva) do que aquele verificado no caso da borracha natural não modificada. Isto indica um maior grau de reticulação no caso do material modificado apenas pelo iniciador, conforme verificado nos ensaios de DMA.

Os resultados obtidos em tração estão em perfeito acordo com aqueles obtidos nos ensaios dinâmicos (DMA), reforçando a hipótese da formação de partículas com morfologia do tipo “core-shell”, com uma camada interna (core) constituída de borracha natural e uma camada externa (shell) constituída de cadeias de poli-DMAEMA.

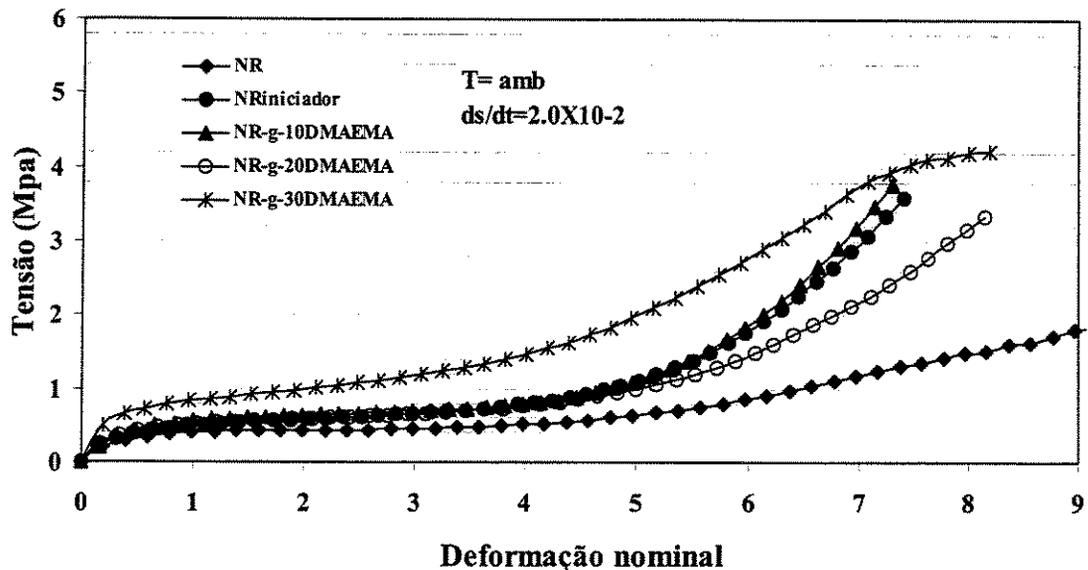


Figura 4.36- Curvas de Tensão/Deformação das amostras de filmes

de NR modificada pelo iniciador e pelo DMAEMA

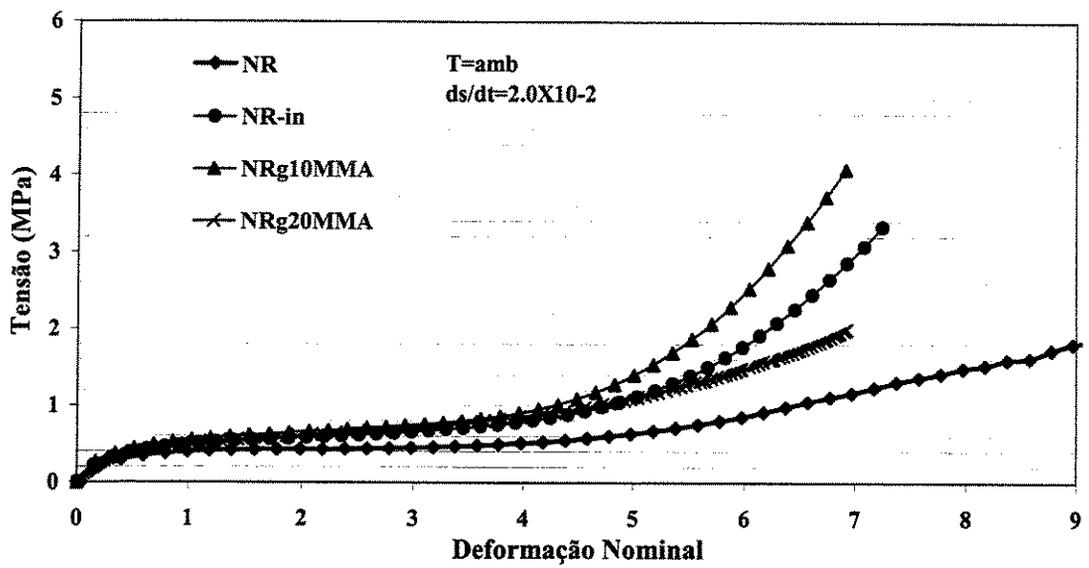


Figura 4.37- Curvas de Tensão/Deformação das amostras de filmes de NR modificada pelo iniciador e pelo MMA.

5- CONCLUSÕES

A análise do \overline{DP} do látex de NR modificada pelo poli-DMAEMA permitiu observar um deslocamento do diâmetro médio de partículas para 646 nm por conta da formação da morfologia "cabeleira". A ultramicrotomia, uma metodologia especial para preparação de amostras de látex de borracha natural e látex de borracha natural modificado, realizada pela metalização, fixação do látex em matriz epóxi e posterior cortes das amostras em lamelas ultrafinas, mostrou ser uma técnica adequada para a visualização das morfologias "casca-núcleo" (core-shell) dos tipos "cabeleira" (hairy-layer) para as reações empregando DMAEMA e "inclusão" (fruit-cake) para as reações empregando MMA.

Os estudos da fração gel e grau de inchamento confirmaram a competição entre reticulação e exertia a partir dos sítios gerados pelo iniciador e os resultados das análises dos espectros de RMN de ^1H permitiram observar as ocorrências das enxertias dos comonômeros DMAEMA e MMA na cadeia do poli-*cis*-isopreno, a partir das condições nas quais as reações de modificação foram conduzidas.

As medidas dos ângulos de contato permitiram observar que a borracha modificada tornou-se mais hidrofílica.

As análises térmicas permitiram observar que, no caso do látex de borracha natural (NRL) modificado apenas pelos iniciadores (NR-initiator) o material final apresentou um módulo elástico superior ao do não modificado. Isto sugere um aumento do grau de reticulação da borracha natural pelos iniciadores. O NRL modificado com 10% de metacrilato de metila (NR-g-10MMA) apresentou um comportamento semelhante àquele observado no NRL modificado na presença apenas dos iniciadores. Entretanto, foi observado um módulo elástico superior para o NRL modificado pelo MMA, o que sugere um aumento do grau de reticulação da borracha natural pelos domínios de poli-MMA no interior das partículas (morfologia "casca-núcleo" do tipo "bolo de frutas"). A modificação pelo DMAEMA permitiu a obtenção de um material com as partículas sendo formadas por um núcleo de poli-*cis*-isopreno cobertas por uma camada de poli-DMAEMA (morfologia do tipo "cabeleira"). Pelos ensaios mecânicos, os módulos iniciais obtidos são coerentes com as medidas feitas nas análises dinâmico-mecânicas. A borracha natural apresenta um

nível de tensão inferior quando comparado com os materiais modificados. Em contrapartida, a borracha natural modificada apenas pelo iniciador apresentou uma resistência à deformação devido à reticulação do material. A borracha natural enxertada com 10% de MMA (NR-g-10MMA) e a modificada pelo iniciador (NR-iniciador) apresentaram comportamentos semelhantes. Na região de baixa deformação, as tensões para as amostras modificadas com 10 e 20% de DMAEMA são muito semelhantes e diferentes da amostra modificada com 30% deste comonômero, a qual apresenta um nível de tensão muito superior. O material modificado com 30% de comonômero pode ser considerado como uma mistura de duas fases, uma constituída de borracha natural (fase elastomérica) e outra constituída de poli-DMAEMA (fase plástica).

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A.W.; GAST, A.F. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th edition, 26-40, John Wiley and Sons, New York, 1997.
- ANSTEY, J.F. *Graft Co-Polymers in Free Radical Emulsion Polymerisation*. Sydney: School of Chemistry, The University of Sydney, 1998, 80 p. Honours Thesis.
- BASHFORTH; ADAMS, J.C. *An attempt to test the theory of capillary action*, 1st Edition, London, Cambridge University Press and Deighton, Bell and Co., 1982.
- BEUERMANN, S.; BUBACK, M.; DAVIS, T.P.; GILBERT, R.G.; HUTCHINSON, R.H.; OLAJ, O.F.; RUSSELL, G.T.; SCHWEER, J.; van HERCK, A.M. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization: Propagation rate coefficients for methyl methacrylate submitted to *Macromolecular Chemistry and Physics*, 198, 1545, 1997.
- BEUERMANN, S.; BUBACK, M.; DAVIS, T.P.; GILBERT, R.G.; HUTCHINSON, R.H.; KAJIWARA, A.; KLUMPERMAN, B.; RUSSELL, G.T. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 3^a Propagation rate coefficients for alkyl methacrylates *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201, p.1355, 2000.
- BLACKLEY, D.C.; *Emulsion Polymerization: Theory and Practice*, London, Ed. Applied Science Ltd., London, 1975.
- BORRACHA NATURAL BRASILEIRA, *Informativo de março de 2003* (www.borrachanatural.agr.br).
- BOZZOLA, J.J.; RUSSELL, L.D. *Electron Microscopy*, Jones and Barlett Inc, London 1992.

- BRADFORD, E.B.; VANDERHOFF, J.W. Morphology of synthetic latexes. *Journal of Polymer Science*, v.1, p.41-74, 1963.
- BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H.; GRULKE, E.A. Eds in Polymer Handbook.; Wiley: New York, 1999.
- CASEY, B.S.; MORRISON, B.R., GILBERT, R.G. The role of aqueous-phase kinetics in emulsion polymerizations. *Program in Polymer Science*, v. 18, p. 1041, 1993.
- CASEY, B.S.; MORRISON, B.R.; MAXWELL, I.A.; GILBERT, R.G.; NAPPER, D.H. Free-Radical Exit in Emulsion Polymerization: II. Model Discrimination via Experiment. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, v. 32, p. 605, 1994.
- CAVAILLÉ, J.Y.; SALVIA M.; MEERZEAU, P. Un nouvel outil d'analyse de spectrométrie mécanique: le micromécanalyseur. *Spectra*, v.16, p. 37-45, 2000.
- CHAPMAN, T.M.; MARRA, K.G. *Macromolecules*, v.28, p.2081, 1995.
- CHAZEAU, L. *Etude de nanocomposites a renfort cellulosique et matrice poly(chlorure de vinyle): mise en euvre, etude structurale, comportement mecanique*, Grenoble, France, Université Joseph Fourier, 1998, 306p., Thèse (Doctorat).
- CHEN, Y.C.; DIMONIE V., EL-AASSER, M. S. Effect of Interfacial Phenomena on the Development of Particle Morphology in a Polymer Latex System. *Macromolecules*, v.24, n.13, p.3779, 1991a.
- CHEN, Y.C.; DIMONIE, EL-AASSER, M. S. Interfacial Phenomena Controlling Particle Morphology of Composite Latexes. *Journal of Applied Polymer Science*, v.42, n.4, p.1049, 1991b.

- CHO, I; LEE, K-W. Morphology of Latex-Particles Formed by Poly (Methyl-Methacrylate) - Seed Emulsion Polymerization of Styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, v.30, n.5, p.1903, 1985.
- CORAN, A.Y., em Science and Technology of Rubber, ed. F.R. Eirich. Academic Press, London, Ch. 7, p.291, 1979.
- DANIELS, E.S.; DIMONIE, V.; EL-ASSER, M.; VANDERHOFF, J.W. Preparation of ABS (Acrylo Nitrile Butadiene Styrene) Latexes Using Hydroperoxide Redox Initiators. *Journal of Applied Polymer Science*, v.41, n.9-10, p.2463, 1990.
- DEBAPRIYA DE, S.M.; ADHIKARI, B. Reclaiming of Rubber by a Renewable Resource Material (RRM). III. Evaluation of Properties of NR Reclaim. *Journal of Applied Polymer Science*, v.75, p. 1493, 2000.
- DEMARQUETTE, N.R.; KAMAL, M.R. *Polymer Engineering Science*, v.34, p.1823, 1994.
- DEMARQUETTE, N.R. *Interfacial tension: measurements and analysis*, Montreal, Canada, McGill University, 1994, PhD Thesis.
- DESAI, N.P.; HUBBELL, J.A. *Journal of Biomedical Mater Science*, v.25, p.289, 1991.
- FELISBERTI, M.I. *Caracterização de Blendas Poliméricas através de Análise Térmica e Termomecânica*. Apostila de curso, Associação Brasileira de Polímeros, São Paulo, 1998.
- FITCH, R.M.; TSAI, C.H., *Polymer Colloids*, Ed. R.M. Fitch, New York, Plenum Press, 1971.

- FITCH, R.M. Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization, Ed. D.R. Basset e A.E. Harnielec, *ACS Symposium Series*, 165, 105, 1981.
- GALLAGHER, P. K. *Thermoanalytical Instrumentation, Techniques and Methodology in Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Edited by Edith A Turi, Academic Press, p. 133, v. 1, 2001.
- GANACHAUD, F.; MOUTERDE, G.; DELAIR, T.; PICHOT, C. Preparation and Characterization Cationic PolyStyrene Latex-Particles of Different Aminated Surface-Charges. *Polymers for Advanced Technologies*, v.6, n.7, p.480, 1995.
- GAZELEY, K.F.; GORTON, A.D.T. e PENDLE, T.D. *Natural Rubber Science and Technology*, 2.ed., Oxford University Press, Cap. 3: Latex concentrates: properties and composition, p.68, 1990.
- GILBERT, R.G.; NAPPER, D.H. The direct determination of kinetic parameters in emulsion polymerization systems. *Journal of Macromolecules: Chemistry and Physics*, v.23, p.127, 1983.
- GILBERT, R.G.; FEENEY, P.J., NAPPER, D.H. Surfactante-free emulsion polymerization: predictions of the coagulative nucleation theory. *Macromolecules*, v. 20, p. 2922,1987.
- GILBERT, R.G. *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*, 190 p., Academic Press, London, 1995.
- GILBERT, R.G.; SUBRAMANIAM, R.; BALIC, R.; TAYLOR, J.R.; GRIFFITHS, M.; MONTEIRO, M.J.; HO, C.C.; ABDULLAH, P.; CACIOLI, P. Use of Mechanistic Principles to make Modified Natural Rubber Latex Products by Emulsion Polymerization. *Journal of Natural Rubber*, v. 12, p. 223,1997.

- GILBERT, R.G. Polymer Science and Technology in the Past and the Future: heroism, exploration and enlightenment, *Chinese Journal of Polymer Science*, v.18, p.189-193, 2000.
- GORDON, A.D.T. The maturation of NR latex compounds, *Plastic and Rubber Inst. International Polymer Latex Conference*, London, 31 Oct- 2 Nov, 1978.
- GORDON, A.D.T.; PENDLE, T.D. The use of electrical conductimetry in the examination of NR latices, *Polymer latex II*, paper 15. Plastics and Rubber Institute, London, 1985.
- GUO, H.F.; PACKIRISAMY, S.; GVOZDIC, N.V.; MEIER, D.J. *Polymer*, v.38, p.785, 1997.
- HAMZAKI, T.; KANCHIKU, Y.; HANDA, R.; IZUMI, M. *Journal of Applied Polymer Science*, v.21, p.1569, 1977.
- HARKINS, W.D. *Journal of American Chemical Society*, v. 69, p. 1428, 1947.
- HASSAN, A.; WAHIT, M.U.; CHEE, C.Y. Mechanical and morphological properties of PP/NR/LLDPE ternary blend – effect of HVA-2. *Polymer Testing*, v.22, p.281, 2003.
- HO, C.C.; KONDO, T.; MURAMATU, N.; OSHIMA, H. Surface structure of Natural Rubber Latex particles from Electrophoretic Mobility Data. *Journal of Colloid Interface Science*, v.178, n.2, p.448, 1996.
- HO, C.C.; KHEW, M.C. Surface Free Energy Analysis of Natural and Modified Natural Rubber Latex Films by Contact Angle Method *Langmuir*, v.16, p.1407, 2000.
- HOURSTON, D.J. e TABE, J. *The Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, 1996 (in CD).

- HUTCHINSON, R.A ; PAQUET, D.A.; McMINN, J.H. Determination of Free-Radical Chain-Transfer Rate Coefficients by Pulsed-Laser Polymerization. *Macromolecules* v.28, n.16, p.5655, 1995.
- HOURSTON, D.J.; ROMAINE, J. Modification of Natural Rubber Latex. II. Natural Rubber Poly(methyl Methacrylate) Composite Latexes Synthesized Using an Amine-Activated Hydroperoxide. *Journal of Applied Polymer Science*, v.39, p.1587, 1990.
- IRSG, International Rubber Study Group, *Rubber Statistical Bulletin*, 2002.
- ISMAIL, H.; NORDIN, R.; NOOR, A.M. Cure characteristics, tensile properties and swelling behaviour of recycled rubber powder-filled natural rubber. *Polymer Testing*, 21, 565, 2002.
- JONSSON, J.E.L.; HASSANDER, H.; JANSSON, L.H.; TORNELL, B. *Macromolecules*, v.24, p.126, 1991.
- KANG, E.T.; NEOH, K.G.; CHEN, W.; TAN, K.L.; LIAW, D.J.; HUANG, C.C. *Journal of Adhesion Science Technology*, v.10, p.725, 1996.
- KAPLAN, M.L.; BEBBINGTON, P.G.; HARTLESS, R.L., Natural Rubber: chemical modification. *Journal of Polymer Science*, v.11, p.357, 1973.
- KATO, K. Osmium tetroxide fixation of rubber latices *Journal of Polymer Science: Polymer Letters*, v.4, p. 35-38, 1966.
- KAEBLE, D.H.; CIRLIN, E.H. *Journal of Polymer Science*, v.11, p.785, 1973.
- KIENTZ, E.; DOBLER, F.; HOLL, J. *Polymer Int.* v.34, p.125, 1994.

- KNIGHT, G.T.; PEPPER, B. Rubber Technology em *The Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, 1996.
- KO, Y.C.; RATHER, B.D.; HOFFMAN, A.S. *Journal of Colloid Int. Science*, v.82, p.25, 1981.
- KWOK, D.Y.; CHEUNG, L.K.; PARK, C.B.; NEUMANN, A.W. *Polymer Engineering Science*, v.38, p.757, 1998.
- LAMB, D.J. *Topological Control in Emulsion Polymerisation*. Sydney: School of Chemistry, The University of Sydney, 1999, 71p. Honours Thesis.
- LAMB, D.; ANSTEY, J.F.; LEE, DOUG-YOUNG; FELLOWS, C.M.; MONTEIRO, M.J.; GILBERT, R.G. Rational design of polymer colloids. Plenary Lecture at 2000 World Polymer Congress, 2000.
- LAMB, D.; ANSTEY, J.F.; FELLOWS, C.M.; GILBERT, R.G. Old wine in new bottles. *Chemistry in Australia*, v. 68, p. 32, 2001a.
- LAMB, D.; ANSTEY, J.F.; FELLOWS, C.M.; MONTEIRO, M.J.; GILBERT, R.G. Modification of natural and artificial polymer colloids by "Topology-Controlled" emulsion polymerization. *Biomacromolecules*, v.2, p.518, 2001b.
- LAMB, D.; ANSTEY, J.F.; LEE, DOUG-YOUNG; FELLOWS, C.M.; MONTEIRO, M.J.; GILBERT, R.G. Rational design of polymer colloids. *Macromolecular Symp.*, v.174, p.13, 2001c.
- LANSDOWNE, S.W.; GILBERT, R.G.; NAPPER, D.H.; SANGSTER, D.F. Relaxation of styrene emulsion polymerization initiated by gamma radiolysis. *Journal of Chemistry Society Far. Transactions I*, v. 76, p. 1344, 1980.

- LEBER, A.P. Overview of isoprene monomer and polyisoprene production processes. *Chemico-Biological Interactions*, n.135-136, p.169, 2001.
- LEHRLE, R.S.; WILLIS, S.L. Modification of natural rubber: a study to asses the effect of vinyl acetate on the efficiency of grafting methyl methacrylate on rubber in latex form, in the presence of azo-bis-isobutyronitrole *Polymer*, v.38, p.5937, 1997.
- LEE, DOUG-YOUNG; SUBRAMANIAN, N.; FELLOWS, C.M.; GILBERT. R.G. Structure-properties relationships in modified Natural Rubber latexes grafted with Methyl Methacrylate and Vinyl neo-decanoate. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, v.40, p. 809, 2002.
- LEE, D.I.; KAWAMURA, T.; STEVENS, E.F. em *Future Directions in Polymer Colloids*, El-Asser, M.S. and Fitch, R.M. Ed, Mertinus Nijhoff, 1987.
- LEE, S.; RUDIN, A. Control of core-shell latex morphology in polymer latexes, Cap. 15, p.234, *American Chemical Society Symposium Series*, 1992.
- LI, D. *Colloids and Surfaces*, v.116, p.1-23, 1996.
- LI, D.; LIN, F.Y.H.; NEUMANN, A.W. *Journal of Colloids Interface Science*, v.142, p.224,1991.
- LLAURO, M.F.; PICHOT, C.; CHARLEUX, B. Styrene-terminated poly(vinyl alcohol) macromonomers: 2. Free-radical (co)polymerization studies and application to the funcionalization of latex particles, *Polymer*, v.34, n.20, p.4352, 1993.
- LLAURO-DARRICADES, M.F.; PICHOT, C.; GUILLOT, J.; RIOS, G.L.; CRUZ, M.A.E.; GUZMAN, C. Microstructure study of styrene/nbutyl acrylate emulsion

- copolymers by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Polymer*, v.27, p.889, 1986.
- LOADMAN, R.M.J.R.; SAVILLE, B.; STEER, M.; TIDD, H.K., *Chem. Commun.*, 1167, 1972.
- LYBARGER, H.M. em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Isoprene*, vol.14, 4th edition, Wiley, New York, p. 934, New York, 1995.
- MATSUNAGA, T. *Journal of Applied Polymer Science*, v.21, p.2847, 1977.
- MAXWELL, I.A.; MORRISON, B.R., NAPPER, D.H., GILBERT, R.G., The entry of free radicals into latex particles in emulsion polymerization. *Macromolecules*, v.24, p. 1629, 1991.
- MATSUO, M.; NOZAKI, C.; JYO, Y. *Polymer Engineering and Science*, v.9, p.197. 1969.
- MIN, T.I.; KLEIN, A ; EL-ASSER, M.S.; VANDERHOFF, J.W. Morphology and grafting in Poly-Butylacrylate-Polystyrene core-shell emulsion polymerization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, v.21,n.10, p.2845, 1983.
- MORITA, A.T.; DEMARQUETTE, N.R. in Proc. Conf. "Polymer Processing Society Meeting", Minho, *Polymer Processing Society*, Junho 2002.
- NEMIROVSKI, N.; SILVERSTEIN, M.S.; NARKIS, M. *Polymers for Advanced Technologies*, v.7, p.247, 1995.
- OHLSSON, B.; TORNELL, B. The use of RuO_4 in studies of polymer blends by scanning electron microscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, v.41, p. 1189-1196, 1990.

- OKUBO, M. Control of particle morphology in Emulsion Polymerization
Makromolekulare Chemie – Macromolecular Symposia, v. 35/36, p.307, 1990.
- ROBERTS, A.D. *Natural Rubber Science and Technology*. New York: Oxford University Press, 1990, 1134p.
- ROBERTS, I.M.J. *Microscopy*, v.103, p.113, 1975.
- ROCHA, S.M. *Modificação do poli(metacrilato de metila) com poli(epicloridrina-co-óxido de etileno): cinética de polimerização e caracterização estrutural por análise dinâmico-mecânica, ensaios mecânicos e de intumescimento*. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998, 100p. Tese (Doutorado).
- ROE, R.J. *Journal of Colloid Interface Science*, v.31, p.228, 1969.
- RUBBER WORLD NEWS, (www.borrachanatural.agr.br), march 2003
- RUCKENSTEIN, E.; LEE, S.H. *Journal of Colloids Int. Science*, v.117, p.172, 1987.
- SABATINI, D.D. *et al. J.J. Cell Biology*, v. 17, n.19, 1963.
- SANTOS, A. M. *Etude de la Copolymerisation en Emulsion du Styrene avec L'Acrylate de n-Butyle en Presence des Acides Acrylique et Methacrylique: Effet du pH sur le Mecanisme de Polymerisation et sur les Proprietes des Copolymeres* Lyon, France, Université Claude Bernard, ,1996, 150p, Thèse (Doctorat).
- SCHNEIDER, M.; PITH, T.; MAMBLA, M. Preparation and morphological characterization of two and three-component natural rubber based latex particles. *Journal of Applied Polymer Science*, v.62, n.2, p.273, 1996.

- SHEN, S.; EL-ASSER, M.S.; DIMONIE, V.L.; SUDOL, E.D. *Journal of Polymer Science*, v.29, p.857, 1991.
- SHIMIZU, R.N.; DEMARQUETTE, N.R. *Journal of Applied Polymer Science*, v.76, p.1831, 2000
- SHIVERS, R.R.; BRIGHTMAN, M.W. *J. Comp. Neurol*, v.167, 1976.
- SILVERTEIN, M.S.; TALMON, Y.; NARKIS, M. *Polymer*, v.26, p.1359, 1985.
- SILVERTEIN, M.S.; NARKIS, M. *Polymer Engineering and Science*, v.29, p.824, 1989.
- SILVERTEIN, M.S.; TALMON, Y.; NARKIS, M. *Polymer*, v.30, p.416, 1989.
- SILVERTEIN, M.S.; NARKIS, M. *Journal of Applied Polymer Science*, v.409, p.1583, 1990.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos* Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A., 1994, Cap 4, Espectrometria de Ressonância Magnética de Hidrogênio p.153-209 e Cap 5, Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C .
- SMITH, W.V.; EWART, R.H. *Journal of Chemistry and Physics*, v.16, p.592, 1948.
- SMR Bulletin, *Revisions to Standard Malaysian Rubber Scheme*, n.11, 1991.
- SUBRAMANIAM, N.; BALIC, R.; TAYLOR, J.R.; GRIFFITHS, M.; MONTEIRO, M.J.; GILBERT, R.G.; HO, C.C.; ABDULLAH, I.; CACIOLI, P. Use of mechanistic principles to make modified natural rubber latex products by emulsion polymerization. *Journal of Natural Rubber Res.*, v.12, p.223, 1997.

SUBRAMANIAM, N.; BALIC, R., GILBERT, R.G. *Modified Rubber Polymer Latex*, PCT/AU98/00191, 1998.

SUBRAMANIAM, N. *Emulsion Polymerization of Artificial Monomers into Natural Rubber Latex*. Sydney: School of Chemistry, The University of Sydney, 1999, 160p. Phd Thesis.

SUBRAMANIAN, N.; MONTEIRO, M.J.; TAYLOR, J.R.; SIMPSON-GOMES, A.; GILBERT, R.G. Novel graft copolymers from mechanistically-designed seed emulsion polymerization. *Macromolecular Symp.*, v.153, p.43, 2000.

SUBRAMANIAN, N.; LEE, DOUG-YOUNG; MONTEIRO M.J.; FELLOWS, C.M.; GILBERT, R.G. New generation modified natural rubbers. *Plastics Solutions International*, v. 50. p.2, 2001.

SUNDBERG, D.C.; CASASSA, A. P.; PANTAZOPOULOS, J.; MUSCATO, M.R.; KROMBERG, B.; BERG, J. Morphology development of polymeric microparticles in aqueous disperions .1. Thermodynamic Considerations. *Journal of Applied Polymer Science*, v.41, n.7-8, p.1425-1442, 1990.

TALMON, Y. *Ultramicroscopy*, v.14, p.305, 1984.

TALMON, Y.; NARKIS, M.; SILVERSTEIN, M.J. *Electron Microscopy Technique*, v.2, p.589, 1985.

THOMAS, E.L.; TALMON, Y. *Polymer*, v.19, p.225, 1978.

TINKER, A.J.; ICENOGLE, R.D.; WHITTLE, I. *Rubber World* v.6, p.199 (6), 1989.

TOKUYASU, K.J. *Cell Biology*, v.57, p.551, 1973.

UGELSTAD, J.; HANSEN, F.K. *Rubber Chemistry and Technology*, v.49, p.536, 1976.

UTRACKI, L.A., *Encyclopedic Dictionary of Commercial Polymer Blends*, 1st Edition, p. 1-32, Chemtec Publishing, 1996.

VAN KREVELEN, D.W. *Properties of Polymers*. 3rd. Edition, Elsevier Science, 2000, 875p.

WANG, P.; TAN, K.L.; HO, C.C.; KHEN, M.C.; KANG, E.T. Surface modification of natural rubber latex films by graft copolymerization *European Polymer Journal*, v.36, p.1323, 2000.

WETTON, R.E. *Developments in Polymer Characterization*. edited by J.V. Dawkins, p.179, Elsevier Applied Science Publishers, London, 1986.

WINNIK, M.A.; ZHAO, C.L.; SHAFFER, O; SHIVERS, R.R. *Langmuir*, v.9, p.2053, 1993.

WU, S. *Journal of Colloid Interface Science*, 31, 153, 1969

WU, S. *Polymer Engineering Science*, 27, 335, 1987.

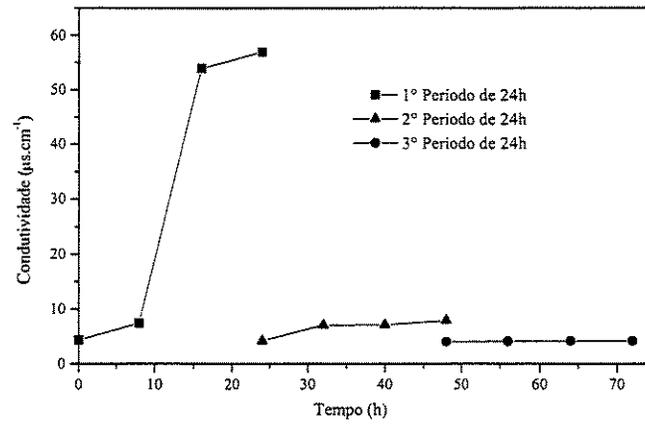
Anexo I

Tabela das Energias Coesivas dos grupos que formam a molécula do monômero de
DMAEMA

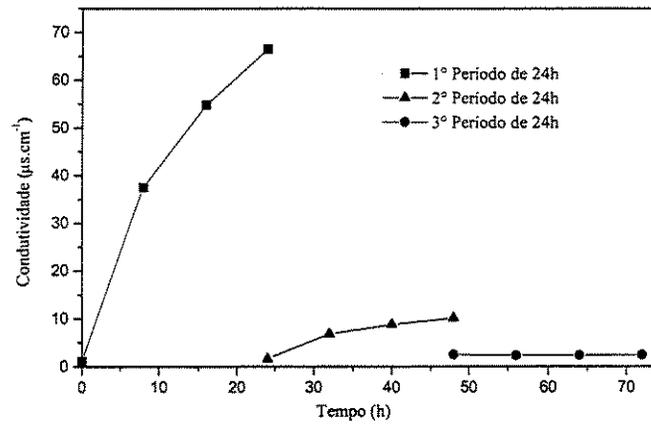
Grupo	E_{coh} (J/mol)
$-\text{CH}_3$	4710
CH_2	4940
$-\text{COO}-$	18000
	4190
	1470

Anexo II

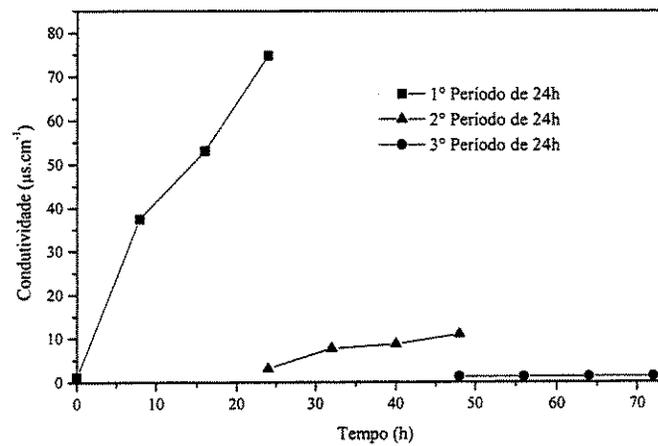
Diálises dos latexes de NR modificados com MMA



NR-g-10MMA

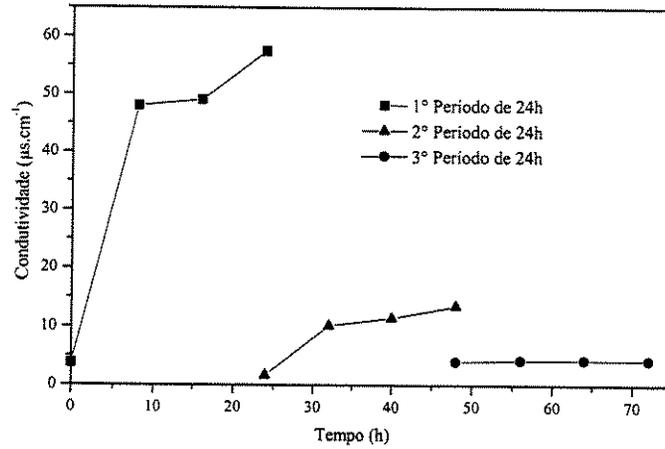


NR-g-20MMA

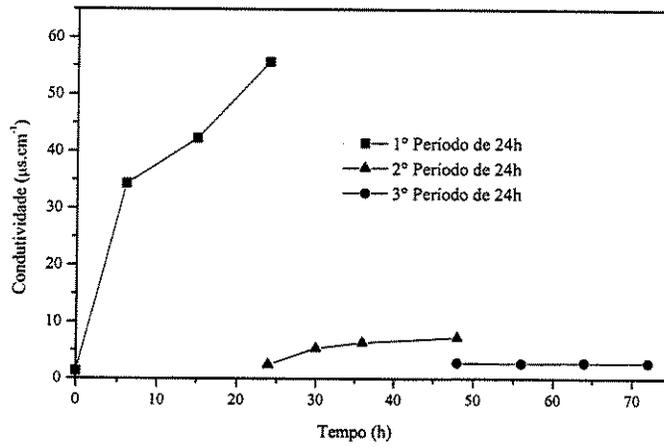


NR-g-30MMA

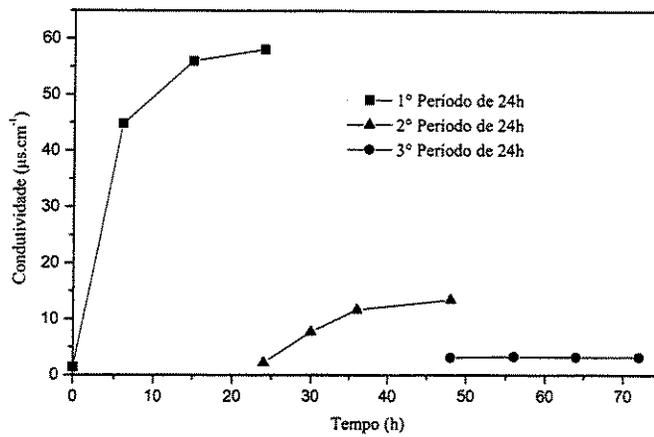
Diálises do NRL modificados por DMAEMA



NR-g-10DMAEMA



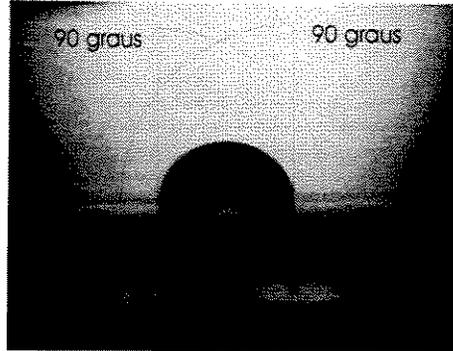
NR-g-20DMAEMA



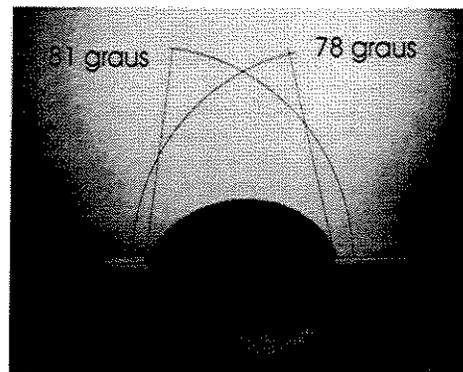
NR-g-30DMAEMA

Anexo III

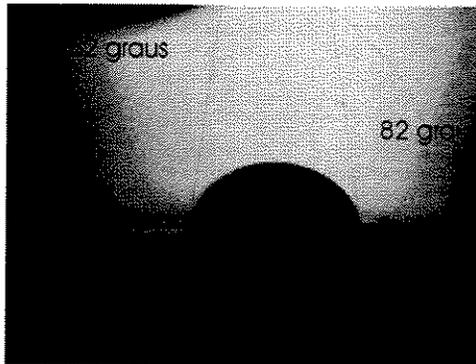
Imagens das medidas dos ângulos de contato



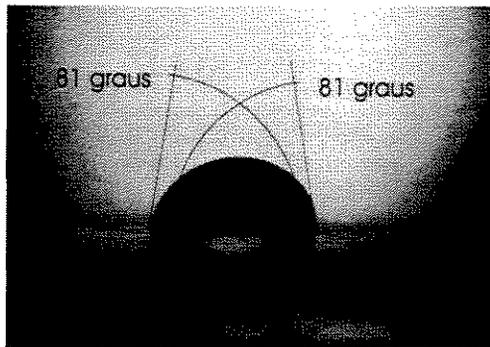
NR



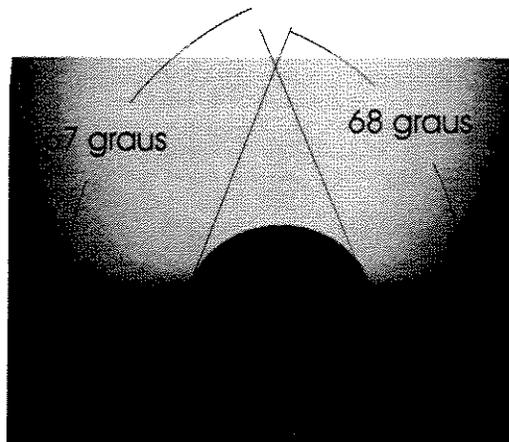
NR-iniciador



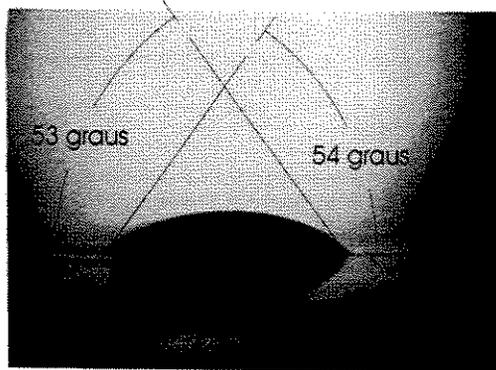
NR-g-10DMAEMA



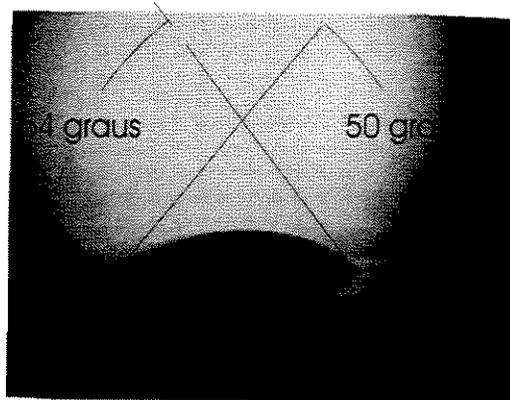
NR-g-20DMAEMA



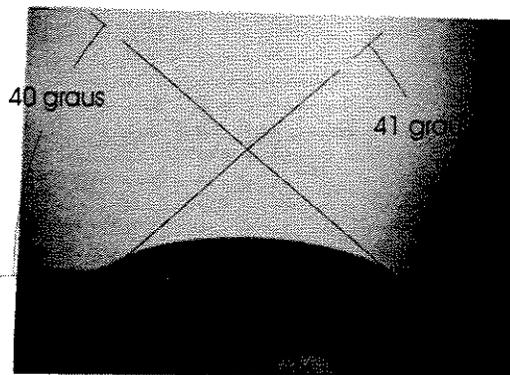
NR-g-30DMAEMA



NR-g-10MMA



NR-g-20MMA



NR-g-30MMA

Anexo IV

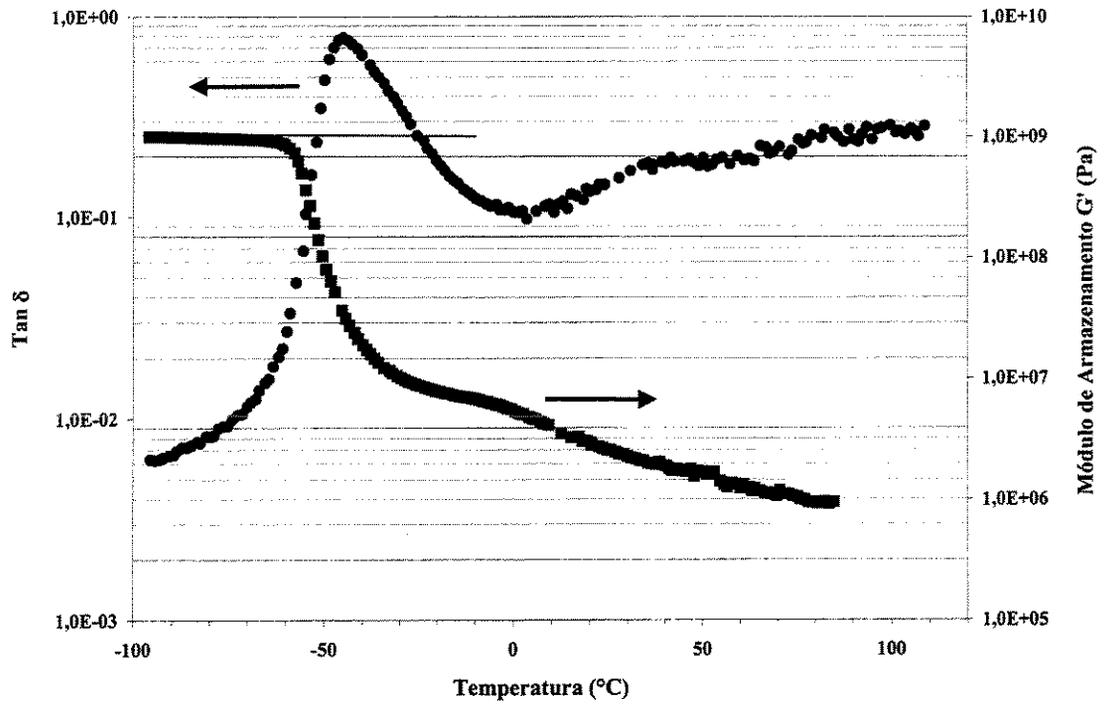


Diagrama de DMA para a amostra de NR na primeira série de experimentos

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULAR