

## COMPÓSITOS A PARTIR BORRACHA SBR EPOXIDADA E GPTMS/TEOS: OBTENÇÃO E PROPRIEDADES

M. A. de Luca, M. M. Jacobi, M. S. Cestari

Av. Bento Gonçalves 9500, Instituto de Química [augusta@iq.ufrgs.br](mailto:augusta@iq.ufrgs.br)

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química

### RESUMO

*Muitas aplicações tecnológicas de materiais poliméricos exigem propriedades mecânicas e térmicas, só alcançadas pela adição de cargas inorgânicas. Entre as formas de se incorporar uma carga, destacam-se a mistura mecânica e o processo sol-gel. As propriedades finais dependem do teor e da uniformidade da dispersão da carga e da interação polímero/carga. O objetivo deste trabalho foi avaliar a possibilidade de se obter compósitos a partir de SBR epoxidada (EpSBR) e precursores inorgânicos glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) e tetraetoxissilano (TEOS). Os filmes apresentaram-se insolúveis em THF, macroscopicamente homogêneos, mas microscopicamente bifásicos, com tamanhos e distribuição dos domínios diferenciados dependendo do teor da fase inorgânica. A resistência mecânica dos filmes depende do teor, do grau de dispersão e da natureza química da fase inorgânica. Os ensaios mecânicos indicaram que um reforço significativo pode ser alcançado pela adição de pequenas quantidades de componente inorgânico, dependendo das condições de incorporação da fase inorgânica.*

Palavras-chave: compósitos, borracha SBR epoxidada, TEOS, GPTMS.

### INTRODUÇÃO

Materiais híbridos orgânico/inorgânicos situam-se na interface entre materiais orgânicos e inorgânicos e apresentam uma ampla variedade de aplicações que lhes permite a combinação da resistência mecânica e flexibilidade dos componentes orgânicos com a estabilidade térmica e rigidez dos componentes inorgânicos, além

de possibilitarem a obtenção de novos materiais com propriedades únicas. Esses materiais compósitos híbridos orgânico-inorgânicos podem ser preparados pela incorporação física dos constituintes ou através de ligações químicas entre os componentes. Uma maneira de obtenção desses materiais híbridos é pelo processo sol-gel. No campo dos materiais cerâmicos, um grande avanço resultou de técnicas de preparação baseadas em reações de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício. Uma das reações deste tipo mais usuais envolve a hidrólise e policondensação do tetraetoxisilano (TEOS)<sup>(1)</sup>.

Muitas aplicações tecnológicas das borrachas exigem propriedades mecânicas e térmicas, só alcançadas pela adição de cargas de reforço, destacando-se entre estas a sílica. Entre as formas de se incorporar a sílica, encontra-se o processo sol-gel *in situ*. Em um processo simples, as borrachas são imersas em um precursor inorgânico, como o TEOS, seguido da hidrólise e condensação deste, conforme descrito na literatura<sup>(2-4)</sup>.

O processo sol-gel foi utilizado para reforçar borracha natural epoxidada<sup>(5)</sup>, onde a borracha epoxidada foi inicialmente misturada e curada com aminopropiltriétoxissilano, APTS, na presença de bisfenol A, como catalisador. Esta borracha curada foi imersa em TEOS, e em meio básico, procedeu-se a hidrólise e policondensação do TEOS, *in situ*. Trabalhos realizados em nosso laboratório envolvendo o uso de borrachas de SBR epoxidadas mostraram que efetivamente os grupamentos epóxidos, em condições adequadas podem participar das reações de policondensação envolvendo os grupamentos silanóis presentes no TEOS gerando-se desta forma, redes interpenetrantes entre a fase orgânica e a fase inorgânica.<sup>(6)</sup>

Innocenzi et al<sup>(7)</sup> descreve uma nova rota de síntese para obter materiais a partir do processo sol-gel, utilizando o glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS), um alcóxido organicamente modificado, contendo um anel epóxido, que na presença do catalisador trifluor dietil eterato de boro,  $(BF_3O(C_2H_5)_2)$  copolimeriza com TEOS à temperatura ambiente, via abertura do anel epóxido.

Neste trabalho avaliou-se a possibilidade da obtenção de filmes híbridos a partir da reação do GPTMS com borracha comercial epoxidada de SBR (poli(estireno-co-butadieno), EpSBR73, na presença de  $BF_3O(C_2H_5)_2$ , com posterior adição de TEOS hidrolisado. Espera-se que ocorra, desta forma, uma policondensação entre os grupamentos silanóis do GTPMS e do TEOS.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

As borrachas SBR foram amostras comerciais fornecidas pela empresa BAYER da Alemanha, e a epoxidação foi realizada pelo método do ácido perfórmico *in situ*<sup>(8)</sup>. O TEOS e o GPTMS foram obtidos da Aldrich Chemical, o THF foi da Fluka Chemika, o  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  da Acros Organics e o ácido fórmico da Nuclear. Estes reagentes foram usados sem qualquer tipo de purificação.

### Métodos

Duas séries de filmes foram preparadas a partir de borrachas SBR epoxidadas com grau de epoxidação de 47%, a primeira com uma grande quantidade de precursores inorgânicos e a outra com menores quantidades. A hidrólise do TEOS ocorreu a partir da acidificação do sistema com ácido fórmico e adição de água na proporção  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  2:1<sup>(9)</sup>. Na primeira série, misturou-se à borracha epoxidada dissolvida em THF, uma quantidade estequiométrica de GPTMS para comprometer 50% em mol dos grupos epóxido presentes na borracha, o que corresponde a 67 phr (parts of hundred of rubber). O sistema permaneceu sob agitação durante uma hora adicionando-se o TEOS previamente hidrolisado, mantendo-se o sistema sob agitação por mais 30 minutos, e vertendo-se em uma placa de teflon para evaporação do solvente. Na segunda série, adicionou-se à solução de SBR epoxidada, quantidades de GPTMS entre 5 e 15 phr, e após homogeneização, adicionou-se o catalisador  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , permanecendo o sistema sob agitação por 10 minutos, seguindo-se a adição de TEOS hidrolisado ao sistema (teor entre 5 e 15 phr). Após mais uma hora, a mistura reacional foi vertida em placas de teflon para evaporação lenta do solvente. A secagem final dos filmes foi feita em estufa a 60°C até alcançarem peso constante.

As tabelas 1 e 2 apresentam a composição dos filmes híbridos sintetizados em ambas as séries, bem como a numeração correspondente a cada filme.

Tabela 1: Composição dos filmes híbridos sintetizados na primeira série

Filme	Composição
1.0	EpSBR 73(47)
1.1	EpSBR 73(47)/GPTMS 67 phr

1.2	EpSBR 73(47)/GPTMS 67 phr/TEOS 11phr
1.3	EpSBR 73(47)/GPTMS 67 phr/TEOS 25phr
1.4	EpSBR 73(47)/GPTMS 67 phr/TEOS 43phr
1.5	EpSBR 73(47)/GPTMS 67 phr/TEOS 67phr
1.6	EpSBR 73(47)/GPTMS 67 phr/TEOS 100phr

Tabela 2: Composição dos filmes híbridos sintetizados na segunda série

Filme	Composição
2.1	EpSBR 73(47)/GPTMS 05 phr
2.2	EpSBR 73(47)/GPTMS 05 phr/TEOS 10 phr
2.3	EpSBR 73(47)/GPTMS 05 phr/TEOS 15 phr
2.4	EpSBR 73(47)/GPTMS 10 phr/TEOS 10 phr
2.5	EpSBR 73(47)/GPTMS 15 phr/TEOS 05 phr

### Caracterização dos filmes

Os filmes obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), determinação do grau de inchamento em THF, ensaios mecânicos, análise térmica por medidas de calorimetria diferencial de varredura, (DSC) e análise gravimétrica.

#### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

Amostras dos filmes foram fraturadas sob nitrogênio líquido, recobertas com uma camada de ouro de aproximadamente 15 nm de espessura e observadas perpendicularmente à fratura no microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6060 (Centro de Microscopia Eletrônica, UFRGS). A composição de algumas amostras selecionadas foi determinada por espectrometria de dispersão de energia (EDS), utilizando-se o microscópio JEOL-JSM 5800.

#### Determinação do Grau de Inchamento em THF:

Amostras dos filmes com aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> foram imersas em THF. Observou-se o comportamento dos filmes e acompanhou-se o aumento da massa respectiva até o filme atingir peso constante. O índice de inchamento, Q, foi calculado por<sup>(10)</sup>:

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0 \cdot d} \quad (A)$$

onde:

$m$  = massa da amostra inchada no equilíbrio (g);

$m_0$  = massa inicial da amostra (g);

$d$  = densidade do solvente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

Ensaio mecânicos:

Os corpos de prova foram dimensionadas com um tamanho fixo para o ensaio, de  $40 \times 10 \times 0,5$  mm. Cada corpo de prova foi submetido a ensaios de tração em uma máquina de ensaios EMIC DL 10000, utilizando-se uma célula de carga de 50 N e velocidade de deformação de 50 mm/min.

Análise térmica por medidas de calorimetria diferencial de varredura, (DSC):

Amostras de aproximadamente 10 mg foram submetidas a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}$  por minuto no intervalo de temperatura de  $-40^\circ\text{C}$  até  $200^\circ\text{C}$ . A partir das curvas, foram determinadas as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) das amostras.

Análise Gravimétrica:

Amostras dos filmes foram aquecidas em forno, até  $800^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por no mínimo duas horas. A partir do resíduo da calcinação calculou-se o teor de precursor inorgânico incorporado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes apresentaram-se macroscopicamente homogêneos, mas levemente opacos, dependendo da quantidade de precursores inorgânicos utilizada na sua preparação.

Observação das imagens de MEV:

Imagens típicas de cada um dos sistemas, obtidas em MEV, podem ser visualizadas nas figuras 1 e 2. A figura 1 apresenta uma imagem observada perpendicularmente à fratura realizada no filme formado a partir de SBR epoxidada, 67 phr de GPTMS e 100 phr de TEOS, portanto, filme com alto teor de precursor inorgânico. A figura 2 apresenta a imagem de MEV do filme híbrido com a SBR epoxidada, 5 phr de GPTMS e 10 phr de TEOS, baixo teor de precursor inorgânico.

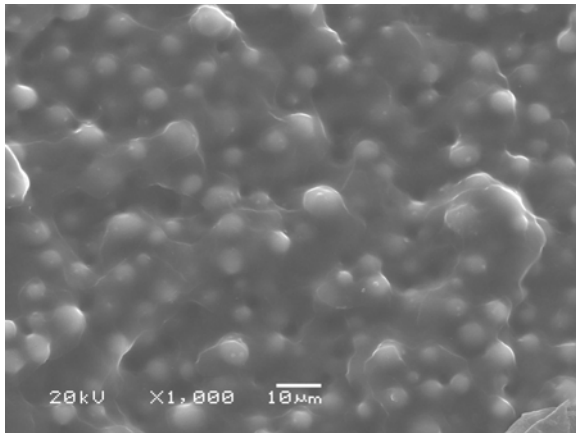


Figura 1: Imagem de MEV do filme de EpSBR73/GPTMS 67phr/TEOS 100phr

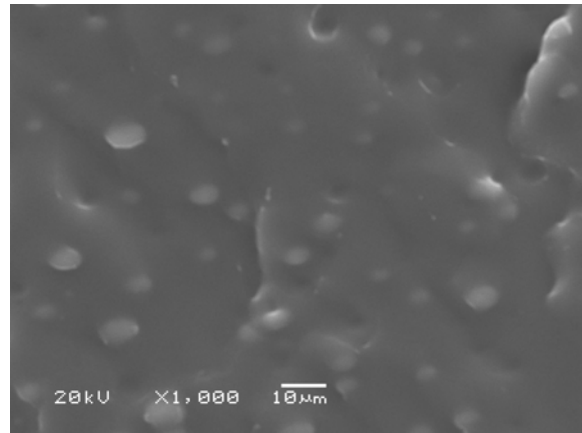


Figura 2: Imagem de MEV do filme de EpSBR73/GPTMS 5phr/TEOS 10phr

Em ambas as imagens observa-se a presença de duas fases distintas, uma contínua atribuída à fase elastomérica e uma fase descontínua rica em sílica, (partículas esféricas), cuja composição foi comprovada por análise de EDS. Observa-se que a introdução de uma maior quantidade de precursor inorgânico (GPTMS + TEOS) produz um maior número de domínios predominantemente inorgânicos.

A figura 3 mostra espectros de EDS típicos da região contínua (escura) e da região clara da amostra EpSBR73/GPTMS 5 phr/TEOS 10phr, (correspondentes à micrografia da figura 2)

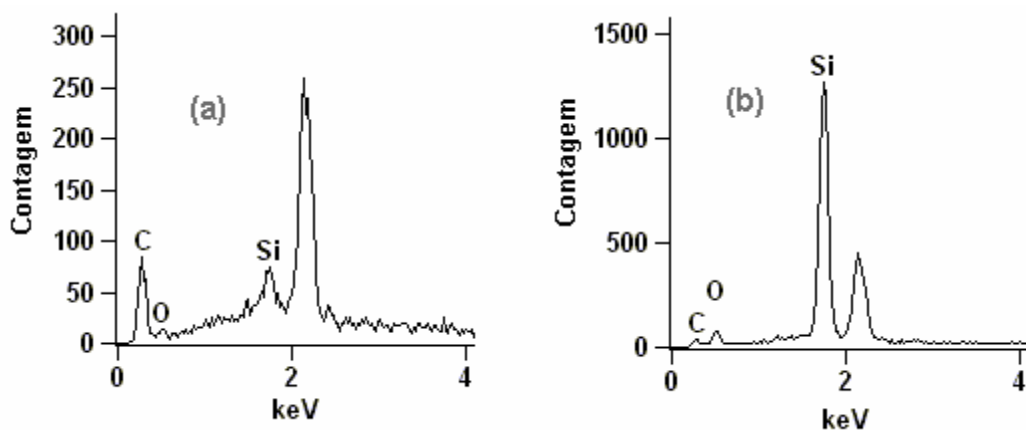


Figura 3. Espectros de EDS da amostra EpSBR73/GPTMS 5 phr/TEOS 10phr correspondentes a (a) fase contínua e (b) fase descontínua

A análise confirma a presença de um alto teor de silício (intensidade de aproximadamente 1300) na fase predominantemente inorgânica (região clara), e

baixa intensidade de silício na fase escura (elastomérica). Para o elemento carbono ocorre o inverso.

### Grau de Inchamento:

Os filmes incharam em THF mas não se dissolveram, mesmo após vários dias imersos no solvente, o que é uma forte evidência da formação de um novo material nos quais os componentes devem estar ligados quimicamente entre si. O comportamento de cada filme em THF pode ser observado nos gráficos abaixo (figuras 4 e 5). Os pontos são valores médios obtidos com 3 medidas.

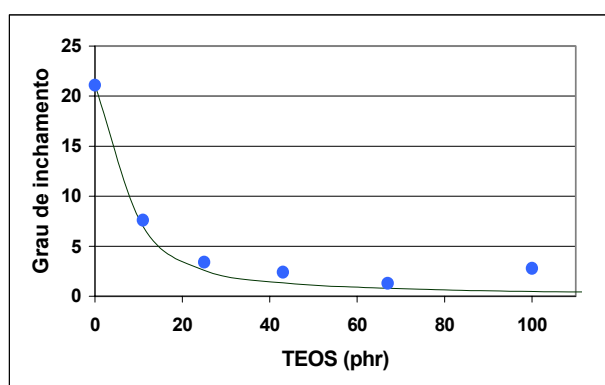


Figura 4: Grau de inchamento X porcentagem, em massa, de TEOS adicionada nos filmes da primeira série, com GPTMS é igual a 67 phr.

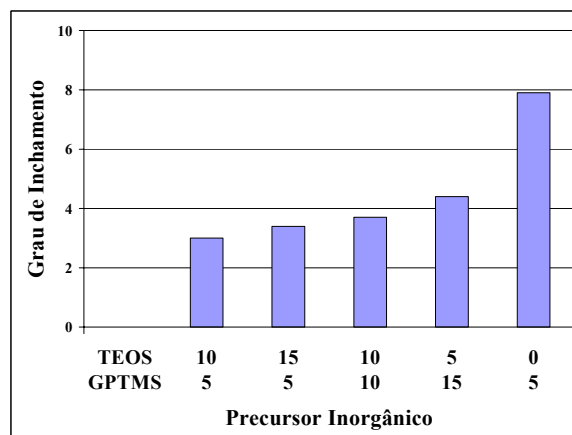


Figura 5: Grau de inchamento X quantidade, em phr, de precursores inorgânicos adicionados nos filmes da segunda série

Observou-se que houve uma diminuição do grau de inchamento, dos filmes da primeira série (figura 4) com o aumento da quantidade de TEOS em cada filme, indicando a formação de uma rede mais fechada. O grau de inchamento dos filmes da segunda série (figura 5) comparativamente foi menor, apesar de ter-se adicionado menor teor de precursor inorgânico. A presença do catalisador  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  deve ter contribuído para a formação de uma rede tridimensional mais efetiva.

### Ensaio Mecânicos:

A resistência dos filmes híbridos frente à deformação pode ser analisada a partir das figuras 6 e 7, as quais registram a evolução da tensão ao longo da deformação até a ruptura dos filmes. Comparando-se as duas séries observa-se que

a borracha pura EpSBR73(43) apresenta uma baixa resistência à deformação e um alto grau de escoamento, típica de borrachas não reticuladas. A adição de precursores inorgânicos aumenta a resistência à deformação, sendo que a série 2 apresenta valores bem superiores, mesmo contendo um menor teor de fase inorgânica. Relacionando-se os dados da tensão-deformação com a microestrutura, constata-se que ambos os filmes apresentam duas fases distintas, sendo o grau de heterogeneidade maior nos filmes com maior teor de fase inorgânica. O comportamento da série 1, pode ser explicado pelo fato de que qualquer carga incorporada a um elastômero aumenta a sua resistência à deformação. O fato da série 2, conter um teor muito menor de fase inorgânica e apresentar valores maiores de tensão deve ser conseqüência de uma maior densidade de reticulação da fase elastomérica resultado da reação da mesma como os precursores inorgânicos GPTMS e ou TEOS. Deve ser salientado, que a diferença entre as duas séries consiste no teor da fase inorgânica e nas condições de síntese. A adição do catalisador  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , na síntese da segunda série deve ter provocado a abertura do anel epóxido, tanto do GPTMS quanto da borracha epoxidada, favorecendo a ligação entre os mesmos, com a conseqüente formação de uma rede interpenetrante. Enquanto que, na série 1 os precursores inorgânicos transformam-se, essencialmente, em carga de reforço, na série 2 os mesmos atuam também como agente reticulante da borracha, interligando a mesma à fase inorgânica. A extensão do grau desta reticulação seria responsável pelos valores diferenciados das tensões na ruptura, destacando-se então o filme EpSBR73(47) 05 phr de GPTMS e 10 phr TEOS.

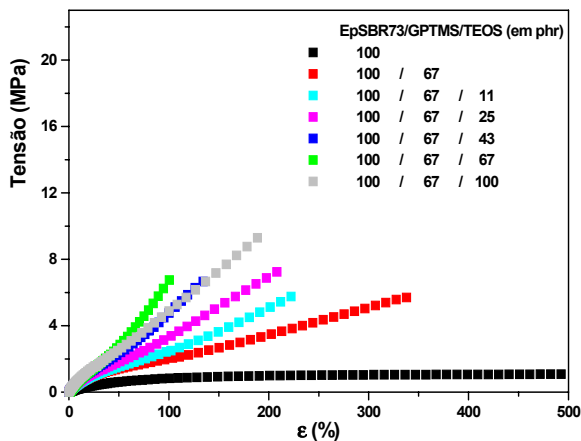


Figura 6: Curva de tensão-deformação para os filmes da primeira série

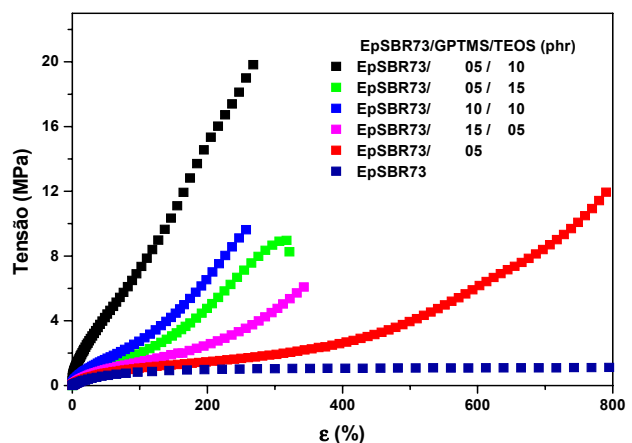


Figura 7: Curva de tensão-deformação para os filmes da segunda série



### Análise Térmica:

Através da análise de DSC foi possível determinar os valores de  $T_g$  de cada um dos filmes sintetizados, os quais são apresentados tabelas 3 e 4.

Tabela 3: Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) da primeira série

Filme sintetizado	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
$T_g$ (°C)	10	11	11	18	15	13	11

Tabela 4: Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) da segunda série

Filme sintetizado	1.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
$T_g$ (°C)	10	12	19	15	18	14

Na série 1 os valores da  $T_g$  dos filmes compósitos variam de 11 a 18°C, e na série 2 de 12 a 19°C valores muito próximos ao valor determinado para a borracha epoxidada pura. Tendo em vista que a  $T_g$  depende da mobilidade e flexibilidade da cadeia polimérica, isto significa que a fase elastomérica, na maioria dos filmes, não foi muito afetada neste aspecto. É conhecido que a reticulação e uma interação forte do polímero e carga aumentam a  $T_g$  de uma borracha. O fato do filme da série 2 EpSBR73 (47)/GPTMS 05/TEOS 15 apresentar os maiores valores de tensão, pode ser consequência de uma forte interação borracha/carga, refletindo-se igualmente, no valor mais alto para a  $T_g$  da fase elastomérica, seguindo-se do filme EpSBR73 (47)/GPTMS10/TEOS10. Observa-se boa correlação entre os valores da resistência mecânica e os valores da  $T_g$  da fase elastomérica.

### Gravimetria:

Através da análise gravimétrica foi possível determinar a quantidade de precursor inorgânico efetivamente incorporado em cada filme, conforme mostrado na tabela 5. Observa-se, que a incorporação efetiva nem sempre coincide com os valores previstos. Esta diferença pode ser relacionada com a dificuldade na dosagem e com perdas por evaporação. No entanto, novamente, aqui, tem-se boa correlação entre as propriedades mecânicas, o valor de  $T_g$  e a sílica efetivamente incorporada. O filme designado por EpSBR 73(47)/GPTMS 15 phr/TEOS 05 phr EpSBR 73(47)/GPTMS 15 phr/TEOS 05 phr, efetivamente, teve a menor quantidade

de precursor incorporado, refletindo-se isto nos seus baixos valores de tensão, no valor mais baixo da sua  $T_g$  e no valor mais elevado no grau de inchamento.

Tabela 5: Incorporação efetiva de sílica

Filme sintetizado	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
Incorporação	7	7	10	10	4

## CONCLUSÕES

A partir deste trabalho pode-se constatar que é possível preparar compósitos na forma de filmes a partir da reação em solução da borracha SBR epoxidada, GPTMS e TEOS. As propriedades destes filmes são fortemente influenciadas pelas condições de obtenção e pelo teor de precursor inorgânico. O fato dos filmes não se dissolverem mais no solvente THF é uma evidência de que as cadeias elastoméricas foram interligadas entre si pelo precursor inorgânico, visto que não foi adicionado ao sistema nenhum outro agente reticulante para a borracha. O grau de interligação entre os dois componentes depende das condições reacionais, da natureza e do teor de precursor inorgânico, pois uma vez que a policondensação dos precursores inorgânicos for favorecida, seja pela ausência de catalisador ou alta concentração dos mesmos, grande separação de fase foi observada, a  $T_g$  da fase elastomérica permaneceu praticamente inalterada e a resistência mecânica diminuiu. A alta resistência mecânica dos filmes preparados com catalisador e apenas 20 phr de precursor inorgânico, se comparada com amostras da série contendo de alto teor de precursores inorgânicos (67 a 167 phr) inorgânico é um indicativo de que houve a interligação fase elastomérica/fase inorgânica.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq/PIBIC pela bolsa de Iniciação Científica de M. S. C..

## REFERÊNCIAS

1. MARK, J. E. Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics. ***Polymer Engineering and Science***, v.36, n.24, p. 2905-2915, 1996.
2. IKEDA, Y.; TANAKA, A.; KOHJIYA, S. Effect of catalyst on *in situ* silica reinforcement of styrene-butadiene rubber vulcanizate by the sol-gel reaction of tetraethoxysilane. ***Journal of Materials Chemistry***, v.7, n.3, p. 455-458, 1997.

3. IKEDA, Y.; TANAKA, A.; KOHJIYA, S. Reinforcement of styrene-butadiene rubber vulcanizate by *in situ* silica prepared by the sol-gel reaction of tetraethoxysilane. ***Journal of Materials Chemistry***, v.7, n.8, p. 1497-1503, 1997.
4. IKEDA, Y.; KAMEDA, Y. Preparation of “green” composites by the sol-gel process: *in situ* silica filled natural rubber. ***Journal of Sol-Gel Science and Technology***, n.31, p. 137-142, 2004.
5. HASHIM, A. S.; KAWABATA, N.; KOHJIYA, S. Silica reinforcement of epoxidized natural rubber by the sol-gel method. ***Journal of Sol-Gel Science and Technology***, n.5, p. 211-218, 1995.
6. DE LUCA, M. A.; MACHADO, T. E.; NOTTI, R. B.; JACOBI, M. M. Synthesis and characterization of epoxidized styrene-butadiene rubber/silicon dioxide hybrid materials. ***Journal of Applied Polymer Science***, n.92, p. 798-803, 2004.
7. INNOCENZI, P.; BRUSATIN, G.; GUGLIELMI, M.; BERTANI, R. New Synthetic Route to (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilane-Based Hybrid Organic-Inorganic Materials. ***Chemistry Materials***, n.11, p. 1672-1679, 1999.
8. JACONI, M. M.; NETO, C. P.; SCHNEIDER, C. G.; ROCHA, T. L. A. C. Study of the epoxidation of polydiene rubbers I. ***Kautschuk Gummi Kunststoffe***, v.55, n.11, p. 590-595, 2002.
9. BRINKER, C. F.; SCHERER, G. W. ***The Physics of Sol-Gel Processing, Sol-Gel Science***. Academic Press: New York, 1990.
10. PEREIRA, A. P. V.; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. L. Novos biomateriais: híbridos orgânico-inorgânicos bioativos. ***Polímeros Ciência e Tecnologia***, n.4, p. 104-109, 1999.

COMPOSITES BASED ON EPOXIDIZED SBR RUBBER AND GPTMS/TEOS:  
SYNTHESIS AND PROPERTIES

ABSTRACT

Many technological applications of the polymeric materials demand mechanical and thermal properties only reached by the addition of inorganic fillers. Among the ways that the fillers can be incorporated, one can find the mechanical mixture and the sol-gel process. The final properties depend on the amount and uniformity of the

dispersed phase as well as on the interaction polymer/filler. The objective of this research was to evaluate the possibility to obtain composites from epoxidized SBR (EpSBR) and the inorganic precursors gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and tetraethoxysilane (TEOS). The films were insoluble in THF, macroscopically homogeneous, but microscopically inhomogeneous and the particle size and distribution depend on the concentration of the inorganic phase. The mechanical resistance of the films depends on the amount, degree of dispersion and chemical nature of the inorganic phase. The mechanical tests indicated that a significant reinforcement can be reached by the addition of small quantities of inorganic component, depending on the conditions of incorporation of the inorganic precursor.

Key-words: composites, epoxidized SBR rubber, TEOS, GPTMS.