



PRODUÇÃO DE BORRACHA DE ESTIRENO-BUTADIENO POR
POLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA EM SOLUÇÃO COM INICIADORES
BIFUNCIONAIS

Anderson Cazumbá Vieira

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Elias Tauchert

Rio de Janeiro

Dezembro de 2018

PRODUÇÃO DE BORRACHA DE ESTIRENO-BUTADIENO POR
POLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA EM SOLUÇÃO COM INICIADORES
BIFUNCIONAIS

Anderson Cazumbá Vieira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Fabio Souza Toniolo, D.Sc.

Prof. Marcos Lopes Dias, D.Sc.

Prof. Marco Antonio da Silva Costa, D.Sc.

Paulo Luiz de Andrade Coutinho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2018

Vieira, Anderson Cazumbá

Produção de Borracha de Estireno-Butadieno por Polimerização Aniônica em Solução com Iniciadores Bifuncionais/Anderson Cazumbá Vieira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XXVI, 218 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Elias Tauchert

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 201 – 218.

1. Iniciador bifuncional. 2. SSBR. 3. Borracha. 4. Pneu.
I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Agradecimentos

Obrigado a todos!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

PRODUÇÃO DE BORRACHA DE ESTIRENO-BUTADIENO POR
POLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA EM SOLUÇÃO COM INICIADORES
BIFUNCIONAIS

Anderson Cazumbá Vieira

Dezembro/2018

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Elias Tauchert

Programa: Engenharia Química

O trabalho estudou a síntese de iniciadores bifuncionais para a produção de borrachas SSBR (borracha de estireno-butadieno em solução) e a funcionalização destas borrachas para melhorar sua compatibilização com as cargas. Os iniciadores usados foram baseados em n-BuLi e nas diolefinas DVB ou m-DIB, sendo sintetizados e armazenados a diferentes temperaturas, teores de modificadores polares e solventes. Os resultados mostraram que o melhor iniciador foi preparado com m-DIB a 40 °C, utilizando a relação molar DTHFP/BuLi de 0,1 em ciclohexano como solvente. Nestas condições, o iniciador produzido resultou em maiores teores de espécies multifuncionais e apresentou maior estabilidade. A razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1 mostrou-se a mais apropriada porque minimiza a formação de oligômeros e permite a adequada iniciação de polimerizações de estireno. Além disso, pequenas quantidades do modificador polar contribuíram para o aumento do teor de vinila na microestrutura do SSBR e para a aleatorização da fração de estireno na cadeia. As formulações obtidas produziram compostos com características dinâmico-mecânicas semelhantes às disponíveis comercialmente.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

PRODUCTION OF STYRENE-BUTADIENE RUBBER BY ANIONIC
POLYMERIZATION IN SOLUTION WITH BIFUNCTIONAL INITIATORS

Anderson Cazumbá Vieira

December/2018

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Elias Tauchert

Department: Chemical Engineering

The present work aimed at the synthesis of bifunctional initiators for production of SSBR rubbers (solution styrene-butadiene rubber) and the functionalization of these rubbers to improve the compatibilization with inorganic loads. The analysed initiators were based on n-BuLi (butyllithium) and diolefins DVB (divinylbenzene) or m-DIB (meta-diisopropenylbenzene), being synthesized and stored at different temperatures, polar modifier contents and solvents. The results showed that the best initiator was prepared with m-DIB at 40 °C, using the DTHFP (Ditetrahydrofurylpropane)/BuLi molar ratio of 0.1 in cyclohexane. Under these conditions, the produced initiator presented higher contents of multifunctional species and presented enhanced stability. The DTHFP/n-BuLi molar ratio of 0.1 was found to be the most appropriate because it allows for minimization of oligomer generation and for proper initiation of styrene polymerizations. In addition, addition of small amounts of the polar modifier contributed to the increase of the vinyl content in the SSBR microstructure and to randomization of the styrene fraction in the polymer chain. The formulations obtained produced compounds with dynamic-mechanical characteristics that were similar to the ones available commercially.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xxi
Lista de abreviaturas	xxiii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivo Principal	5
1.2.1 Objetivos específicos	5
1.3 Estrutura da Tese	6
2 Revisão teórica e bibliográfica	8
2.1 Pneu	8
2.1.1 Definição	8
2.1.2 Histórico	11
2.1.3 Composição e desempenho	13
2.1.3.1 Formulações	13
2.1.4 Ingredientes para formulação de misturas para pneus	15
2.1.4.1 Polímero	17
2.1.4.2 Enchimentos	17
2.1.4.3 Negro de Fumo	18
2.1.4.4 Sílica	19
2.1.4.5 Outros enchimentos	23

2.1.4.6	Outros aditivos	24
2.2	Borracha	24
2.2.1	Definição	24
2.2.2	Borracha Natural (NR)	25
2.2.3	Borracha Sintética	27
2.2.4	Borracha de Estireno-Butadieno	29
2.2.5	Polimerização Aniônica	32
2.2.6	Mercado de borracha de estireno-butadieno - paisagem competitiva	38
2.3	Iniciadores Aniônicos Bifuncionais	43
2.4	Divinilbenzeno (DVB)	51
2.5	Diisopropenilbenzeno (DIB)	55
2.6	Abordagem	59
3	Síntese e Desenvolvimento de Iniciadores Bifuncionais	67
3.1	Introdução	67
3.1.1	Comentários Complementares	70
3.2	Metodologia Experimental	71
3.2.1	Materiais	71
3.2.2	Síntese dos iniciadores	71
3.2.2.1	Síntese de iniciador utilizando DVB	71
3.2.2.2	Síntese de iniciador utilizando DIB	73
3.2.3	Polimerização do estireno	74
3.2.4	Caracterizações	74
3.2.4.1	Cromatografia de permeação em gel (GPC)	74
3.2.4.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)	75
3.3	Resultados e Discussão	75
3.3.1	Síntese de iniciador bifuncional utilizando DVB	75
3.3.2	Síntese de iniciador bifuncional utilizando DIB	91
3.4	Conclusões Parciais	109

4	Modelagem Cinética das Reações Conduzidas com Iniciadores Bifuncionais	111
4.1	Introdução	111
4.2	Metodologia Experimental	113
4.3	Resultados e Discussão	113
4.3.1	Resultados Experimentais	113
4.3.2	Modelo	115
4.3.2.1	Modelo Linear	115
4.3.2.2	Modelo não Linear	120
4.3.2.3	Modelo de macromonômero	122
4.4	Conclusões Parciais	129
5	Avaliação da Influência do DTHFP usado como Modificador Polar na Borracha Estireno-Butadieno em Solução (SSBR)	131
5.1	Introdução	131
5.2	Revisão Bibliográfica	134
5.2.1	Considerações Complementares	142
5.3	Metodologia Experimental	143
5.3.1	Materiais	143
5.3.2	Síntese dos Copolímeros	143
5.3.3	Caracterizações	145
5.3.3.1	Ressonância Magnética Nuclear (RMN-H)	145
5.3.3.2	Analisador de Processamento de Borracha (RPA)	146
5.3.3.3	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	146
5.3.3.4	Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	146
5.3.3.5	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	146
5.4	Resultados e Discussão	147
5.5	Conclusões Parciais	156
6	Síntese e Formulação da Borracha de Estireno-Butadieno em Solução (SSBR) com Iniciadores Bifuncionais	157

6.1	Síntese de SSBR com iniciadores Bifuncionais	157
6.1.1	Introdução	157
6.1.2	Comentários adicionais	159
6.1.3	Metodologia Experimental	159
6.1.3.1	Materiais	159
6.1.3.2	Síntese do copolímero estireno-butadieno em solução .	160
6.1.3.3	Caracterizações	161
6.1.4	Resultados e Discussão	162
6.1.5	Comentários Complementares	172
6.2	Formulação de misturas SSBR com iniciadores Bifuncionais	173
6.2.1	Introdução	173
6.2.2	Metodologia Experimental	175
6.2.2.1	Materiais	175
6.2.2.2	Formulações das bandas de rodagem- Negro de fumo .	178
6.2.2.3	Formulações das bandas de rodagem - Sílica	181
6.2.3	Resultados e Discussão	183
6.2.4	Conclusões Parciais	197
7	Conclusões	198
7.1	Considerações Finais	198
7.2	Sugestões para trabalhos futuros	200
	Referências Bibliográficas	201

Lista de Figuras

1.1	Capacidade global instalada em 2015 para produção de borracha sintética (SALINAS e PETROVIC, 2016).	2
1.2	Borrachas sintéticas e participação no mercado global (a) e capacidade de produção (em kt) (b) (SALINAS e PETROVIC, 2016).	3
1.3	Uso de borracha sintética em diferentes segmentos (SALINAS e PETROVIC, 2016).	3
1.4	Maiores empresas produtoras de borrachas sintéticas (23 empresas concentram 80 % do mercado) (SALINAS e PETROVIC, 2016).	4
2.1	Esquema ilustrativo da estrutura de um pneu.	9
2.2	Pneu experimental de John Boyd Dunlop e o teste de rolamento realizado (adaptado de EVANS (2002)).	12
2.3	Triângulo mágico com as características necessárias para um bom desempenho dos pneumáticos.	14
2.4	Ilustração esquemática da estrutura molecular da borracha vulcanizada.	16
2.5	Esquema ilustrativo da molécula de poli(cis-isopreno).	25
2.6	Esquema ilustrativo das moléculas de (a) 1,3-butadieno e (b) estireno.	29
2.7	Esquema ilustrativo das estruturas resultantes da polimerização em solução de borracha sintética: (a) poliestireno; (b) poli(1,2-butadieno); (c) poli(1,4-cis-PB) e (d) poli(1,4-trans-PB).	31
2.8	Esquema reacional da etapa de iniciação.	35
2.9	Esquema ilustrativo da etapa de equilíbrio das espécies iônicas no meio de reação.	35

2.10 Segmentação geográfico dos mercados de SBR (MORDOR INTELLIGENCE, 2018).	40
2.11 Volume dos mercados da borracha de estireno e butadieno por aplicação, entre 2014 - 2025 (em 10 ³ toneladas) (RESEARCH, 2017b).	41
2.12 Volume dos mercados globais do SSBR por aplicação, em 2015 (RESEARCH, 2017b).	42
2.13 Séries de diolefinas capazes de formar iniciadores bifuncionais: (I) grupos fenila na lateral e (II) grupos fenila na cadeia principal.	46
2.14 Moléculas utilizadas em estudos de produção de iniciadores aniônicos bifuncionais à base de lítio: (1) 1,1,6,6-tetrafenil-1,5-hexadieno; (2) 1,3-divinilbenzeno; (3) 1,4-bis(1-metilvinil)benzeno; (4) 1,4-bis(2-fenilvinil)benzeno; (5) 1,3-bis(1-fenilvinil)benzeno; (6) 1,4-bis(1-fenilvinil)benzeno; (7) 4,4-bis(1-fenilvinil)bifenil; (8) 2,7-difenil-1,7-octadieno; (9) 2,7-di-4-tolil-octadieno; (10) 1,2-bis(4-(1-fenilvinil)fenil)etano e (11) 1,4-bis(4-(fenilvinil)fenil)butano (adaptado de BANDERMANN <i>et al.</i> (1985)).	47
2.15 Curvas de conversão para a polimerização de isopreno em n-heptano com os iniciadores 5a (▲), 6a (△), 7a (+), 8a (○), 9a (■), 10a (□) e 11a (●); C _{i,0} =concentração inicial do iniciador, C _{m,0} = concentração inicial do monômero.	48
2.16 Reação entre sec-BuLi e 1,3-bis(1-feniletano)benzeno para síntese de iniciador bifuncional (Adaptado de QUIRK e MA (1991)).	49
2.17 Possíveis estruturas para compostos à base de divinilideno (Adaptado de BASTELBERGER e HÖCKER (1984)).	50
2.18 Possíveis reações entre sec-BuLi e DVB (adaptado de SANDERSON <i>et al.</i> (1999)).	52
2.19 Evolução da conversão de DVB na reação entre sec-BuLi com p-DVB em tolueno a 0 °C na presença de 10 % de TEA em relação ao sec-BuLi (adaptado de SANDERSON <i>et al.</i> (1999)).	53

2.20	Evolução da conversão para diferentes monômeros, usando o catalisador multifuncional (adaptado de SUN <i>et al.</i> (2008)).	54
2.21	Distribuição de massas molares do iniciador de dilítio sintetizado na presença de dureno (adaptado de HOFMANS e VAN BEYLEN (2005)).	57
2.22	Distribuição de massas molares do iniciador dilítio sintetizado sem presença de dureno (adaptado de HOFMANS e VAN BEYLEN (2005)).	57
2.23	Análise de GPC dos oligômeros de 1,3-DIB (sec-BuLi/1,3-DIB com razão molar igual a 2; 50 °C; em ciclohexano): (a) após 1 h; (b) após 20 h (adaptado de YU <i>et al.</i> (1996a)).	58
2.24	Distribuição de publicações por ano, utilizando as palavras <i>Bifunctional initiator</i> como palavra-chave.	61
2.25	Distribuição de publicações por ano, utilizando as palavras “ <i>Diisopropenybenzene</i> ” e “ <i>Divinylbenzene</i> ” como palavras-chave.	64
2.26	Autores com maiores números de publicações no tema proposto. A pesquisa foi feita utilizando as palavras-chave “ <i>Diisopropenybenzene</i> ” e “ <i>Divinylbenzene</i> ”.	66
3.1	Esquema ilustrativo das polimerizações com iniciação monofuncional e bifuncional.	68
3.2	Esquema ilustrativo do aparato experimental usado para a síntese dos iniciadores.	73
3.3	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador IDVB-1, sintetizado a 25 °C, 10 % em peso de solução de DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/n-BuLi de 1,0 e armazenados a -15 °C.	76
3.4	Iniciador sintetizado a 25 °C, 10 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/n-BuLi de 1,0 e armazenados a -15 °C.	77
3.5	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador IDVB-2, sintetizado a 25 °C, 10 % em peso de solução DVB em ciclohexano, sem a presença de DTHFP e armazenado a -15 °C.	78

3.6	Iniciador sintetizado a 25 °C, 10 % em peso de solução DVB em ciclohexano, sem a presença de DTHFP e armazenado a -15 °C.	79
3.7	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador IDVB-3, sintetizado a 5 °C, 10 % em peso de solução DVB em ciclohexano, sem a presença de DTHFP e armazenado a -15 °C; e com iniciador IDVB-4, sintetizado a 20 °C, 10 % em peso de solução de DVB em ciclohexano, sem a presença de DTHFP e armazenado a 25 °C.	80
3.8	Iniciador IDVB-3 sintetizado a 5 °C, 10 % em peso de solução DVB em ciclohexano, sem a presença de DTHFP e armazenados a -15 °C (a); Iniciador IDVB-4 sintetizado a 20 °C, 10 % em peso de solução de DVB em ciclohexano, sem a presença de DTHFP e armazenados a 25 °C (b); (c) conforme iniciador (b), porém 24 h após preparação.	81
3.9	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador IDVB-5, sintetizado a 25 °C, 10 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão DTHFP/n-BuLi de 0,6 e armazenado a -15 °C.	82
3.10	Iniciador IDVB-5 sintetizado a 25 °C, 10 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,6 e armazenado a -15 °C.	83
3.11	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador IDVB-6, sintetizado a 25 °C, 5 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1 e armazenado a -15 °C.	84
3.12	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador IDVB-7, sintetizado a 25 °C, 3 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1 e armazenado a -15 °C.	85
3.13	Iniciadores sintetizados a 25 °C, 5 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1 e armazenados a -15 °C (a); 25 °C, 3 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1 e armazenados a -15 °C (b).	86

3.14	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador IDVB-8, sintetizado a 25 °C, 3 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1, armazenado a -15 °C e contendo um excesso de 80 % de n-BuLi.	88
3.15	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador IDVB-8, sintetizado a 25 °C, 3 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1, armazenado a -15 °C e contendo um excesso de 80 % de n-BuLi.	90
3.16	Aspecto final dos iniciadores produzidos. (a) I-1 (40 °C, armazenados a 25 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1); (b) I-2 (40 °C, armazenados a 40 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1); (c) I-3 (5 °C, armazenados a -15 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1); (d) I-4 (25 °C, armazenados a 25 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1).	92
3.17	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-1, sintetizados a 40 °C, armazenados a 25 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1.	93
3.18	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-2, sintetizados a 40 °C, armazenados a 40 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1.	94
3.19	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-3, sintetizado a 5 °C, armazenado a -15 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1.	95
3.20	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-4, sintetizado a 25 °C, armazenado a 25 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1.	96
3.21	Massas molares médias dos picos distintos observadas por meio do GPC para os poliestirenos produzidos com os iniciadores I-1, I-2, I-3 e I-4. . .	97

3.22	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-5, sintetizado a 40 °C, armazenado a 40 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0.	98
3.23	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-6, sintetizado a 40 °C, armazenado a 40 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,5.	99
3.24	Massas molares médias dos picos distintos observadas por meio do GPC para os poliestirenos produzidos com os iniciadores I-2, I-5 e I-6.	100
3.25	Aspecto final dos iniciadores produzidos. (a) I-2 (40 °C, armazenado a 40 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1); (b) I-5 (40 °C, armazenado a 40 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0); (c) I-6 (40 °C, armazenado a 40 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,5).	101
3.26	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-7, sintetizado a 5 °C, armazenado a 5 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1.	102
3.27	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-8, sintetizado a 5 °C, armazenado a 5 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,5.	102
3.28	Massas molares médias dos picos distintos observadas por meio do GPC para os poliestirenos produzidos com os iniciadores I-7 e I-8.	103
3.29	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-9, sintetizado a 25 °C, armazenado a 25 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0 e tolueno como solvente.	104
3.30	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-10, sintetizado a 25 °C, armazenado a 25 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0 e DTHFP como solvente.	105
3.31	Massas molares médias dos picos distintos observadas por meio do GPC para os poliestirenos produzidos com os iniciadores I-4, I-9 e I-10.	105

3.32	Curvas de GPC de poliestirenos produzidos utilizando m-DIB como agente de acoplamento (síntese a 25 °C, armazenado a 25 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1).	107
3.33	Aspecto final dos iniciadores produzidos utilizando DIB como agente de acoplamento: (a) poliestireno antes da adição do DIB; (b) poliestireno após 1 h de adição do DIB; (c) poliestireno após 3 h de adição do DIB; (d) poliestireno após 24 h de adição do DIB.	108
3.34	Espectro de FTIR do meio reacional no iniciador I-2 em diferentes tempos de reação.	109
4.1	Cromatograma de GPC para o iniciador I-2.	115
4.2	Modelo linear proposto para descrever a formação do diaduto (a inserção da segunda molécula de n-BuLi pode ocorrer em qualquer ponto da cadeia). 116	
4.3	Fluxograma com a estratégia utilizada no modelo.	118
4.4	Resultado de simulação para o modelo linear.	119
4.5	Modelo não linear proposto para descrever a formação do diaduto (a inserção da segunda molécula de n-BuLi poderia ocorrer em qualquer ponto da cadeia).	120
4.6	Resultados de simulação obtidos para o modelo não linear proposto.	122
4.7	Modelo de macromonômero proposto para descrever a formação das espécies multifuncionais (a inserção de moléculas de n-BuLi poderia ocorrer em qualquer ponto de cadeia).	123
4.8	Resultados de simulação para modelo de macromonômeros.	126
4.9	Resultados de simulação obtidos com o modelo de macromonômeros para as distribuições de massas molares do catalisador I-2, com constantes cinéticas dependentes do tamanho.	129
5.1	Conversão de monômero <i>versus</i> tempo de reação (esquerda) e composição da borracha <i>versus</i> conversão total (direita) para grades de SSBR 18/82 (a) e SSBR 30/70 (b).	137

5.2	Esquema do processo de decapagem a vapor (adaptado de OVEJERO <i>et al.</i> (2009a)).	138
5.3	Curvas de equilíbrio y-x previstas com os parâmetros binários obtidos do banco de dados Aspen Plus e os preditos com o método UNIFAC em 101,32 kPa. (a) água THF. (b) THF-ciclo-hexano. (c) EGDME-água. (d) EGDME-ciclohexano. (e) DIOX-água. (f) DIOX-ciclo-hexano.	139
5.4	Modificadores polares de n-BuLi: (A) THF-DEA, (B) DMDEE, (C) DMEAE, (D) ETE e (E) DTP.	140
5.5	(a) Conversão do monômero (X_m) em função do tempo de polimerização (τ_p) com razões molares de DTHFP para NBL de (1) 0:1; (2) 0,1:1, (3) 0,5:1 (4) 1:1 e (5) 2:1. (b) Taxa inicial de polimerização (W_p) em função da razão molar DTHFP:NBL.	142
5.6	Representação da unidade reacional (adaptado de GAIOTO-JORGE (2017)).	145
5.7	Curvas de GPC de amostras de borracha sintetizadas com diferentes proporções de DTHFP/BuLi.	147
5.8	Microestrutura das amostras de SSBR sintetizadas com diferentes razões de DTHFP/BuLi.	149
5.9	Espectro de RMN dos polímeros sintetizados com razões molares de (a) DTHFP/n-BuLi de 1,00 e (b) DTHFP/n-BuLi de 0,10.	150
5.10	Perfil de temperaturas durante as reações usadas para a síntese de amostras de SSBR com diferentes razões molares de DTHFP/n-BuLi.	151
5.11	Influência da temperatura de reação na massa molar média de amostras de SSBR sintetizados com diferentes razões molares de DTHFP/n-BuLi.	152
5.12	Influência dos níveis de vinila e estireno na T_g	153
5.13	Influência da razão molar DTHFP/n-BuLi no teor total de estireno e vinila de amostras de SSBR.	154

5.14	Tan Delta de amostras de SSBR sintetizadas com diferentes razões molares de DTHFP/n-BuLi (determinação feita por RPA a 100° C e 1 volts).	155
6.1	Perfil de Temperatura durante a síntese dos SSBR com BuLi e com I-2.	162
6.2	Perfil de pressão durante a síntese dos SSBR com BuLi e com I-2.	163
6.3	Borracha SSBR seca em estufa.	164
6.4	Distribuição de massa molar dos SSBR iniciados com n-BuLi e com I-2.	165
6.5	Espectro de Infravermelho com transformada de Fourier das diferentes amostras de SSBR.	166
6.6	Espectro de RMN das diferentes borrachas sintetizadas (a) SSBR-BuLi; (b) SSBR-BuLi-F; (c) SSBR-I-2 e (d) SSBR-I-2-F.	169
6.7	Curva de Tan δ versus frequência dos SSBR.	171
6.8	Misturador Haake utilizado para mistura dos componentes da borracha.	178
6.9	Moinho usado para laminação da formulação da borracha.	180
6.10	Equipamento utilizado para as análises de reometria.	180
6.11	Equipamento utilizado para a vulcanização das borrachas.	181
6.12	Perfil de GPC das SSBR.	184
6.13	Perfis de processamento das diferentes SSBR utilizando negro de fumo como carga. Valores de torque (linha cheia), consumo de energia (linha tracejada) e temperatura (linha pontilhada).	185
6.14	Influência da estrutura de reticulação no módulo de elasticidade dos compostos sintetizado utilizando negro de fumo como carga 100 % (MOD 100 %), 200 % (MOD 200 %) e 300 % (MOD 300 %).	187
6.15	Influência da estrutura de reticulação na tensão de ruptura e na dureza dos diferentes compostos formulados para negro de fumo.	188
6.16	Influência da estrutura de reticulação no módulo de alongamento 100 % (MOD 100 %), 200 % (MOD 200 %) e 300 % (MOD 300 %).	189

6.17	Perfil de processamento das diferentes formulações utilizando sílica como carga e sem utilização de agente de acoplamento. Valores de torque (linha cheia), consumo de energia (linha tracejada) e temperatura (linha pontilhada).	190
6.18	Perfil de processamento da borracha SSBR-I-2-F formulada com negro de fumo e com sílica como carga. Valores de torque (linha cheia), consumo de energia (linha tracejada) e temperatura (linha pontilhada)	192
6.19	Perfil de temperatura durante processamento da borracha não funcionalizadas: Padrão, SSBR-BuLi e SSBR-I-2	193
6.20	Influência da estrutura de reticulação no módulo de alongamento 100 % (MOD 100 %), 200 % (MOD 200 %) e 300 % (MOD 300 %).	195
6.21	Influência da estrutura de reticulação no módulo de alongamento 100 % (MOD 100 %), 200 % (MOD 200 %) e 300 % (MOD 300 %).	196

Lista de Tabelas

2.1	Comparação entre os ingredientes usualmente empregados para a formulação de pneus de carros de passeio e caminhões.	15
2.2	Composição Típica da Borracha Natural (adaptado de MORTON (1987)).	26
2.3	Diferentes Tipos de Borrachas (adaptado de MONTENEGRO e PAN (1997)).	30
2.4	Taxa de propagação aparente K_p para diferentes monômeros, usando o catalisador multifuncional (adaptado de SUN <i>et al.</i> (2008)).	54
2.5	Artigos mais citados, utilizando as palavras-chave <i>Bifunctional initiator</i> . .	62
2.6	Artigos mais citados, utilizando as palavras-chave “Diisopropenybenzene” e “Divinylbenzene” como palavras-chave.	64
3.1	Lista de reagentes utilizados para execução dos experimentos.	72
3.2	Condições de síntese para os diferentes iniciadores produzidos com DVB.	73
3.3	Condições de síntese para os diferentes iniciadores produzidos com DIB.	74
3.4	Massas molares médias (Mn) e polidispersão (IP) de cada pico das amostras de poliestireno iniciadas com o iniciador IDVB-1.	77
3.5	Massas molares médias (Mn) e polidispersão (IP) de cada pico das amostras de poliestireno iniciadas com o iniciador IDVB-2.	78
3.6	Massas molares médias (Mn) e polidispersão (IP) de cada pico de amostras de poliestireno iniciadas com os iniciadores IDVB-3 e IDVB-4.	80
3.7	Massas molares médias (Mn) e polidispersão (IP) de cada pico de amostras de poliestireno iniciadas com os iniciadores IDVB-5.	82

3.8	Massas molares médias (Mn) e polidispersão (IP) de cada pico de amostras de poliestireno iniciadas com o iniciador IDVB-6.	85
3.9	Massas molares médias (Mn) e polidispersão (IP) de cada pico de amostras de poliestireno iniciadas com os iniciadores IDVB-7.	86
3.10	Massas molares médias (Mn) e polidispersão (IP) de cada pico de amostras de poliestireno iniciadas com os iniciadores IDVB-8.	89
4.1	Condições de síntese do iniciador.	114
4.2	Parâmetros utilizados para conduzir as simulações estocásticas.	125
4.3	Valores dos parâmetros utilizados nas simulações.	128
5.1	Lista de reagentes utilizados para execução dos experimentos e suas caracterizações.	144
5.2	Massas molares médias, microestrutura e temperatura de transição vítrea (T _g) de diferentes amostras de SSBR.	148
6.1	Reagentes utilizados para execução dos experimentos.	160
6.2	Polímeros sintetizados para caracterização das borrachas.	161
6.3	Distribuição de massa molar, microestrutura e temperatura de transição vítrea (T _g) dos diferentes SSBR's.	167
6.4	Reagentes utilizados para execução dos experimentos.	175
6.5	Formulação da mistura de borracha SBR para banda de rodagem de pneumáticos.	179
6.6	Condições de mistura da formulação da borracha.	179
6.7	Formulação das misturas de borracha usando sílica.	182
6.8	Condições de mistura.	183
6.9	Valores de massa molar e índice de polidispersão das SSBR produzidas. .	184
6.10	Resultados dos ensaios de reometria para os diferentes compostos sintetizados com negro de fumo.	186
6.11	Resultado dos ensaios de reometria dos diferentes compostos formulados com sílica.	194

Lista de abreviaturas

ACM/AEM	Borrachas Acrílicas
BD	1,3-Butadieno
BuLi	Butil Lítio
BHT	2,6-bis(1,1-dimetil etil)-4-metil fenol
BR	Poli(1,3-butadieno)
CAGR	<i>Taxa de crescimento anual composta</i>
CFM/FPM/FKM	Borrachas Fluoradas
CR	Policloropreno
CSM	Polietilenos Cloro Sulfonados
DIB	Diisopropenilbenzeno
DIOX	1,4-Dioxano
DMDEE	Éter 2,2-Dimorfolinodietílico
DMEAE	Bis [2- (N, N-dimetilamino) etil] Éter
DMM	Distribuição de Massas Molares
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTHFP	2,2-Ditetrahidrofurilpropano

DTP	2,2-Di(tetra-hidrofuril) Propano
DVB	Divinilbenzeno
ECO/COM	Borracha de Epiclorigidrina
EGDME	Éter Dimetílico de Etilenoglicol
EPDM	Borracha de Etileno-Propileno-Dieno
EPR	Borracha de Etileno-Propileno
ESBR	Borracha de Estireno-Butadieno em Emulsão
ETE	Éter Tetrahidrofururílico
FMVQ	Borrachas de Silicone Fluoradas
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
GPO	Elastômeros de Óxido de Propeno
HNBR	Borracha Nitrílica Hidrogenada
IIR	Borracha Butílica-Poliisobutileno
IR	Poliisopreno
IP	Índice de Polidispersão
LMSCP	Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos
Mn	Massa Molar Numérica Média
MVQ	Borrachas de Silicone
Mw	Massa Molar Ponderal Média
NBR	Borracha Nitrílica (Acrilonitrila-Butadieno)

NR	Borracha Natural
PS	Poliestireno
PUR/AU/EU/PU	Borrachas de Poliuretanos
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RPA	Analisador de Processamento de Borracha
SDBS	Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio
SSBR	Borracha de Estireno-Butadieno em Solução
SBR	Borracha Estireno-Butadieno
T	Polissulfetos
TEA	Trietilamina
TEGDME	Éter Trietilenoglicoldimetílico
Tg	Temperatura de Transição Vítreá
THF	Tetrahidrofurano
THFAM	Tetra-hidrofurfurilamina
THF-DEA	Tetra-hidrofurfuril-N,N-dimetilamina
TMEDA	N,N,N',N'-Tetrametilenodiamina
TMS	Tetrametil-silano
TPE/TPR/TR	Borrachas Termoplásticas
4EMORF	4-Etilmorfolina

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

O presente capítulo versa brevemente sobre o contexto geral abordado na presente Tese de Doutorado. Os principais aspectos relacionados ao cenário atual das reações de SSBR, tanto no que diz respeito aos aspectos da iniciação da reação, quanto aos tratamentos químicos usados para melhorar a dispersão das cargas de reforço, são discutidos de forma resumida.

Num cenário global, o mercado de borracha sintética está associado a números significativos e que apresentam uma tendência de crescimento cada vez mais promissora (FUTURE, 2018). Os principais atores desse mercado estão localizados na Ásia, especialmente na China, como apontado no documento da *India Rubber Meet* de 2016 (Figura 1.1) (SALINAS e PETROVIC, 2016). Esse documento ainda aponta a América Latina como um mercado de menor participação, porém com tendência de crescimento na participação global.

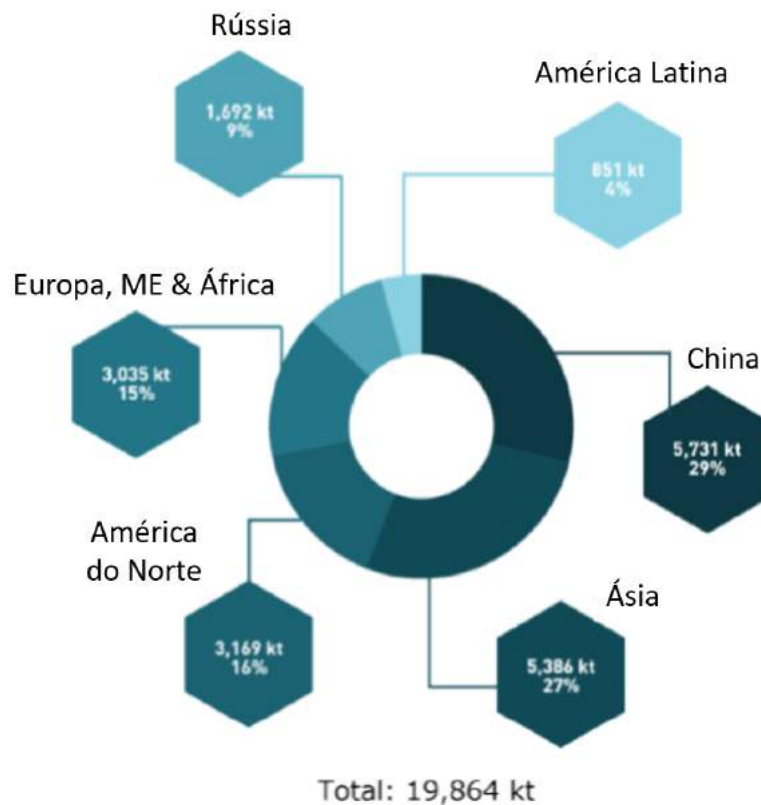


Figura 1.1: Capacidade global instalada em 2015 para produção de borracha sintética (SALINAS e PETROVIC, 2016).

Diversas são as borrachas sintéticas que podem ser utilizadas para diferentes fins; no entanto, o maior mercado está associado à fabricação de pneus de veículos. Os pneus são os artefatos produzidos por borracha que detêm a maior fatia do setor produtivo de elastômeros, somando mais de 50 % do mercado (Figura 1.2-a). As borrachas mais utilizadas para essa aplicação são as SBR's (borrachas de estireno-butadieno produzidas tanto por processo de emulsão quanto solução) e as BR's (borrachas de polibutadieno). Somando apenas o mercado de SBR, independentemente do método de síntese considerado, a expectativa é de que no final de 2018 a capacidade anual de produção some cerca de 7.000 kt (Figura 1.2-b). Esse número mostra a importância dessas borrachas para o mercado global.

Não apenas nos pneus são utilizados os artefatos de borracha em um automóvel. A Figura 1.3 ilustra a participação desses materiais na indústria automotiva, que representa 73 % de todas as aplicações de artefatos de borracha. Assim, pode-se observar de fato a

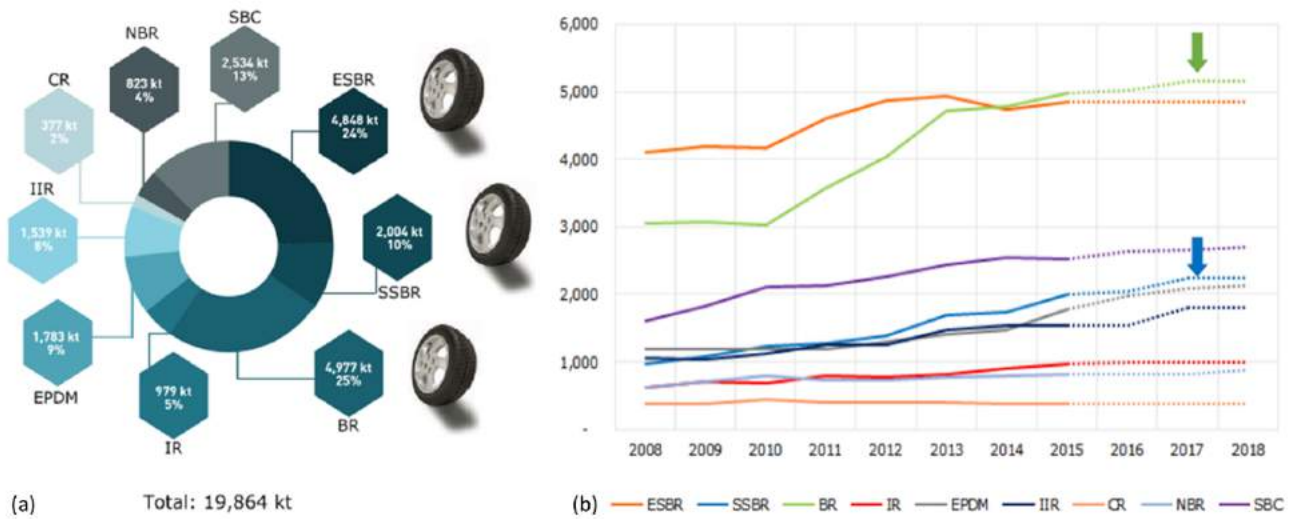


Figura 1.2: Borrachas sintéticas e participação no mercado global (a) e capacidade de produção (em kt) (b) (SALINAS e PETROVIC, 2016).

importância do setor automotivo para o mercado de borrachas.

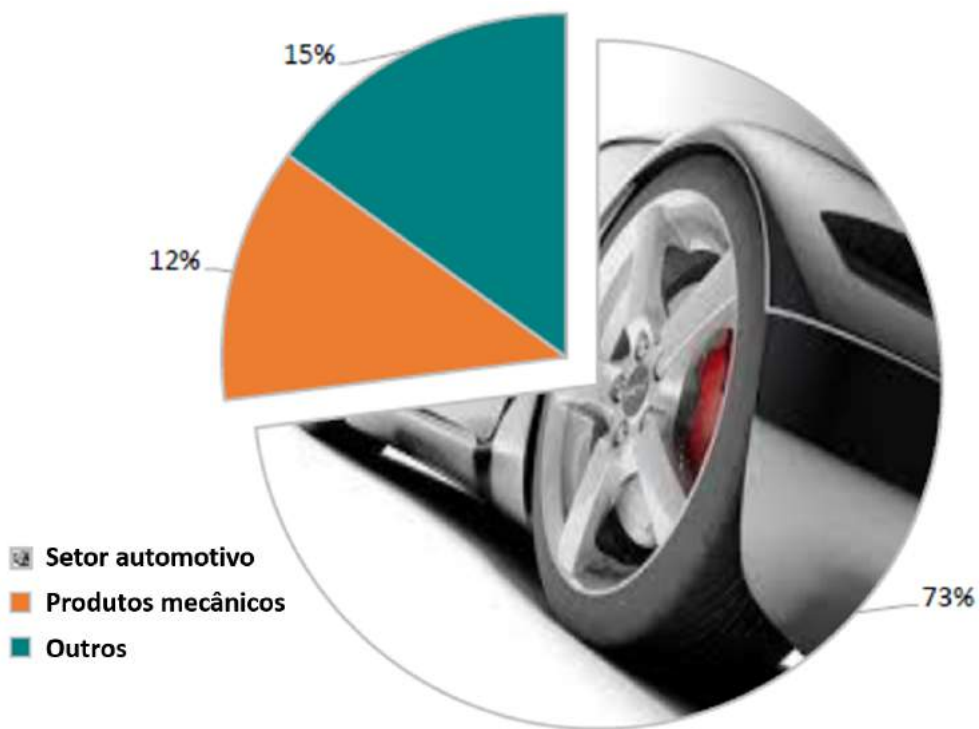


Figura 1.3: *Uso de borracha sintética em diferentes segmentos* (SALINAS e PETROVIC, 2016).

Como pode ser visto na Figura 1.4, as 23 empresas que mais produzem borrachas representam 80 % do mercado mundial, sendo a Lanxess-Arlanxeo, em 2015, a empresa com maior capacidade de produção. No entanto, o grande número de atores caracteriza o

segmento como bastante diversificado e competitivo.

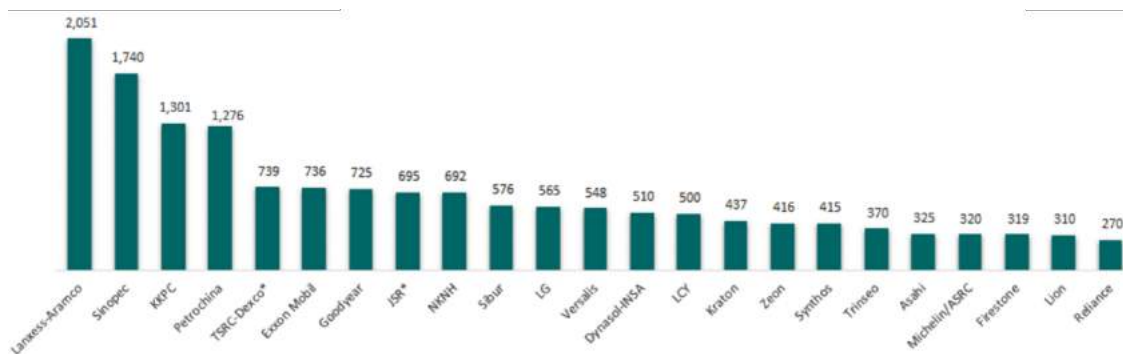


Figura 1.4: Maiores empresas produtoras de borrachas sintéticas (23 empresas concentram 80 % do mercado) (SALINAS e PETROVIC, 2016).

Os números apontados anteriormente ilustram a importância do setor de elastômeros no mercado global. Porém, cabe salientar que, para que esses números continuem crescendo e que os produtos provenientes de borracha sintética continuem competitivos, é preciso investimento continuado em pesquisa e desenvolvimento como forma de garantir o aprimoramento dos desempenhos desses materiais e conquista de novos mercados .

Como apontado, a indústria de pneu é a maior consumidora de borracha sintética. Os pneus precisam ter características bem definidas para garantir o desempenho nos diferentes ambientes de aplicação. Para tal, diversas estratégias vêm sendo tomadas. Uma tática para aprimorar o desempenho dos pneus é a utilização de diferentes cargas de reforço para conferir propriedades mecânicas melhoradas.

Uma das cargas de reforço mais utilizadas é a sílica; no entanto, por ser polar, a sílica apresenta dificuldades para dispersão na matriz de borracha. Com objetivo de minimizar esse problema, empregam-se agentes compatibilizantes durante a formulação; porém, a polarização da matriz na etapa de síntese (ou seja, a funcionalização das cadeias de borracha) pode levar a um material que disperse melhor a sílica, melhorando o desempenho do pneu.

A síntese de elastômeros, como a borracha de estireno-butadieno, pode ser feita em solução. Por meio dessa técnica de polimerização, pode-se funcionalizar as cadeias poliméricas e assim melhorar a dispersão da sílica. Atualmente, as SSBR são iniciadas monofuncionalmente, usando BuLi como principal iniciador da reação. Essa iniciação

permite que apenas uma das extremidades da cadeia seja passível de funcionalização. Para favorecer ainda mais a dispersão da sílica, seria ideal que as duas extremidades da cadeia pudessem ser funcionalizadas. Diante disso, o desenvolvimento de iniciadores multifuncionais apresenta um importante apelo para o setor. As vantagens competitivas incluem a possibilidade da funcionalização de ambas as extremidades da cadeia e até mesmo a economia de energia, devido à diminuição do número de etapas de reação em processos contínuos, já que as cadeias obtidas crescem mais rapidamente com os iniciadores multifuncionais.

O grande inconveniente associado à produção de polímeros multifuncionais é que a síntese do iniciador pode não ser trivial. Esse tipo de iniciador, em geral, é formado pela reação entre uma diolefina e uma fonte de lítio. Porém, durante a síntese em solventes apolares, pode ocorrer a oligomerização ou a formação de agregados de lítio, sendo essa uma característica negativa do processo. Os modificadores polares constituem uma possível solução para minimizar os efeitos negativos durante a síntese do iniciador, já que os modificadores polares solvatam o sistema iniciador e evitam a formação de agregados. Os modificadores polares já são comumente utilizados em processos de SSBR para aleatorizar a inserção do estireno, evitando a formação de blocos, o que constitui uma vantagem competitiva. Os modificadores também têm a capacidade de afetar a microestrutura do polímero, elevando o teor de unidades vinílicas.

1.2 Objetivo Principal

Baseado na discussão apresentada, o presente trabalho objetivou a síntese e o melhoramento das propriedades de um iniciador aniônico bifuncional à base de lítio, para aplicação na polimerização aniônica do estireno-butadieno em solução.

1.2.1 Objetivos específicos

Constituíram objetivos específicos do presente trabalho:

- Avaliar o uso de diferentes diolefinas como precursores de iniciadores aniônicos

multifuncionais;

- Avaliar as condições de síntese a serem utilizadas na produção do iniciador aniônico multifuncional;
- Sintetizar e caracterizar os iniciadores aniônicos produzidos;
- Avaliar o efeito de modificadores polares na microestrutura dos polímeros produzidos;
- Sintetizar e funcionalizar borrachas à base de SSBR;
- Caracterizar as propriedades químicas e físicas das borrachas à base de SSBR eventualmente sintetizadas;
- Formular um composto para banda de rodagem com as borrachas produzidas, utilizando negro de fumo e sílica como cargas;
- Avaliar o desempenho dos compostos em termos de suas propriedades físico-dinâmicas;
- Avaliar economicamente o processo de síntese de SSBR, bem como sua formulação.

1.3 Estrutura da Tese

A presente Tese está dividida em 7 capítulos, incluindo a presente introdução, que contextualiza o tema estudado, mostrando o cenário atual do mercado de produção de SSBR.

O capítulo 2 é dedicado a revisão da literatura em torno do tema proposto, com o objetivo de analisar as anterioridades nos estudos. O Capítulo 3 apresenta estudos relacionados à síntese e uso de iniciadores multifuncionais para síntese de borrachas com ênfase na avaliação de desempenho na polimerização do estireno. No capítulo são descritos os aspectos gerais de síntese e os parâmetros que mais influenciam o desempenho desses sistemas.

No Capítulo 4 é apresentada uma breve abordagem teórica sobre os mecanismos de reação que envolvem esses iniciadores, com ênfase nos aspectos relacionados à multifuncionalidade. Toda a abordagem usada para desenvolvimento do modelo cinético está baseada nos resultados descritos e discutidos no Capítulo 3.

Uma das vertentes abordadas na Tese é a utilização de modificadores polares para evitar agregação; no entanto, esses modificadores podem afetar a microestrutura dos polímeros produzidos. Dessa forma, o Capítulo 5 discorre sobre a influência do uso de modificadores polares sobre a microestrutura do SSBR. Com base nos resultados discutidos no Capítulo 3 e no Capítulo 5, a síntese de borrachas de estireno-butadieno em solução com iniciadores multifuncionais é discutido com mais detalhes no Capítulo 6, bem como o uso dessas SSBR para formulação de compostos para banda de rodagem de pneus, tendo como objetivo a avaliação da funcionalização da borracha para melhora da dispersão da sílica como carga de reforço, em comparação ao negro de fumo.

Por fim, o Capítulo 7 apresenta as principais conclusões desta Tese, bem como algumas sugestões para trabalhos futuros.

O presente trabalho foi desenvolvido de forma colaborativa no Laboratório de Engenharia de Polímeros (ENGEPOL) do Programa de Engenharia Química da COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro (PEQ/COPPE/UFRJ) e nos laboratórios da ARLANXEO do Brasil.

Capítulo 2

Revisão teórica e bibliográfica

2.1 Pneu

2.1.1 Definição

O pneu é um produto de segurança complexo e de alta tecnologia que apresenta um século de inovação industrial, que ainda está em andamento. Do ponto de vista material, o pneu é composto por três principais componentes:

- composto elastomérico;
- tecido;
- aço.

O tecido e o aço formam o esqueleto estrutural do pneu, com a borracha formando a "carne" do pneu no piso, parede lateral, ápices, forro e cunha de ombro (RAHMAN, 2004). Este processo de engenharia é necessário para transformar a borracha em um produto capaz de garantir um bom desempenho, durabilidade e segurança (LO PRESTI, 2013).

O papel principal do pneu é suportar a carga do veículo. Ele deve transmitir as forças de condução, frenagem e curvas aplicadas pelo veículo, à medida que acelera, freia e arrasta os cantos, em uma ampla gama de velocidades em condições secas e úmidas.

Tudo isso deve ser executado sem gerar ruído excessivo no ambiente. Deve-se atentar que as estradas podem estar cobertas com buracos, rampas, objetos afiados, detritos e todas as formas de obstáculos (EVANS, 2002).

O pneu deve ser capaz de passar pelos obstáculos sem prejudicar o conforto dos ocupantes e sustentar qualquer dano que possa causar falha. Devem transmitir confiança e conforto aos usuários desde o início até o final da viagem, por dezenas de milhares de quilômetros (centenas de milhares, no caso de pneus de caminhão). Finalmente, há a relevante questão do que fazer com o pneu no final de sua vida útil: recauchutagem, queima, enterro ou recuperação (EVANS, 2002). Como componente de veículos, o pneu é o item que apresenta o maior desgaste; regularmente esquecido e apenas substituído quando falha.

Quanto à avaliação do desempenho dos pneus, vários são os critérios que devem ser considerados e nem todos são mutuamente exclusivos. Os métodos, os sistemas e as condições empregadas para avaliação diferem muito; é importante, portanto, a compreensão do que está acontecendo com o pneu em cada um desses testes em termos de design e de recursos materiais (EVANS, 2002).

Do ponto de vista estrutural, os principais componentes de um pneu são a banda de rodagem (ou piso), o corpo, as paredes laterais e os grânulos (Figura 2.1).



Figura 2.1: Esquema ilustrativo da estrutura de um pneu.

O corpo suporta a banda de rodagem e dá ao pneu a sua forma específica. A borracha

da parede lateral fornece proteção para o corpo e, no caso de pneus de ônibus pesados, pode ser um indicador significativo das áreas em que abrasão ou danos resultantes das pancadas dos freios são ocorrências prováveis (EVANS, 2002).

As correias são fios de arame metálico cobertos com borracha, que mantêm o pneu na roda (LO PRESTI, 2013), fornecendo ao pneu segurança para rodar sem que se destrua, mesmo após manobras severas. Tradicionalmente, a cintura (*beld*) consiste em uma bobina de um único fio tecido várias vezes em torno de um aro para criar camadas (EVANS, 2002).

A banda de rodagem é provavelmente o componente mais crítico do pneu na determinação do desempenho final. A banda de rodagem é o componente mais grosso do pneu e é o material perdido por abrasão durante a vida do pneu. Como é o componente presente em maior quantidade é o que mais contribui para o gasto de energia cíclica (a energia perdida a cada ciclo, à medida que o pneu rola, causando deformação do piso). Isso por sua vez, provoca o aumento da temperatura de funcionamento do pneu e o aumento do consumo de combustível pelo veículo. O composto contém sulcos profundos para drenagem e padrões de blocos moldados em sua superfície, para fornecer aderência nas condições de seco, molhado, gelo ou neve, mas com geração mínima de ruído (EVANS, 2002).

Tentando equilibrar as três principais necessidades aparentemente conflitantes de desgaste, aderência no molhado e resistência ao rolamento, juntamente com muitos outros requisitos de desempenho, uma ampla gama de formulações de banda de rodagem já foram propostas para várias borrachas naturais e sintéticas, combinadas quase sempre em diferentes razões com tipos de enchimento alternativos. É nesta área do pneu que a maior parte da diversificação ocorre (EVANS, 2002). Uma camada interna rica em borracha natural pode melhorar a aderência entre a correia ou a capa e a banda de rodagem, enquanto um composto mais grosso pode ser incluído para oferecer alguns benefícios adicionais de baixa histerese para pneus de carro, assim como baixa geração de calor (EVANS, 2002).

As características exigidas do pneu são as mesmas no mundo todo e incluem: a

resistência ao mofo, calor e umidade; retardamento do desenvolvimento bacteriano; resistência a luz solar, raios ultravioletas, óleos, solventes, ácidos e outros produtos químicos. Outras características físicas incluem a não biodegradabilidade, não toxicidade, a estabilidade do peso, a estabilidade dimensional e a boa elasticidade. Contudo, muitas das características, que são benéficas durante a vida do pneu como produto de consumo, são desvantajosos no pós-consumo e podem criar problemas para coleta, armazenamento e disposição final do produto (LO PRESTI, 2013; PERALTA, 2009).

2.1.2 Histórico

O primeiro projeto de um pneu que se tem conhecimento foi feito por meio de uma patente depositada por Richard Thompson (1822-1873) em 1845. A ideia era que um envólucro elástico fosse montado em torno de uma roda de carro e que pudesse ser preenchido com molas, crina de cavalo e fosse inflado com ar. O apelo da patente era o menor consumo de energia e a diminuição dos ruídos, quando em movimento (EVANS, 2002).

A ideia de Thompson logo foi esquecida, mas em 1888 John Boyd Dunlop, também escocês, projetou um pneu de bicicleta que rolaria mais suavemente. A patente consistia em um sistema em que o ar estava contido dentro de um tubo de borracha e tecido, montado na borda de uma roda. Os testes do pneu (Figura 2.2) mostraram um bom rolamento em terrenos pedregosos, sendo mais suave que os pneus sólidos convencionais. O material mais valioso de todos na história do desenvolvimento do pneu é, portanto, o gás livre e abundante que está ao nosso redor: ar (EVANS, 2002).

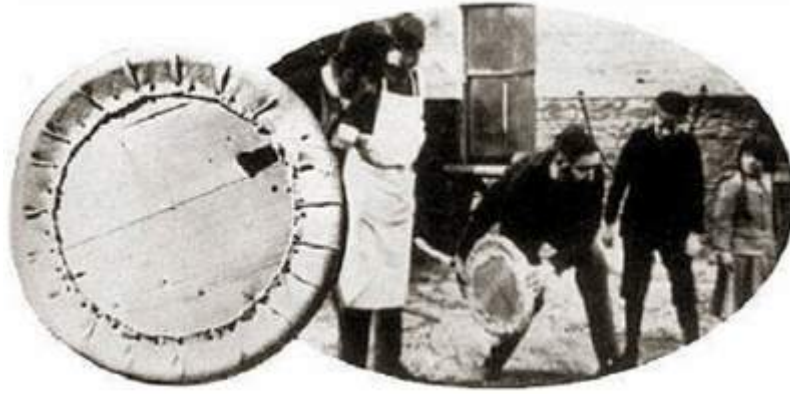


Figura 2.2: Pneu experimental de John Boyd Dunlop e o teste de rolamento realizado (adaptado de EVANS (2002)).

O ar contido dentro do pneu fornece suporte à roda, permitindo que ela siga mais facilmente os contornos ásperos de uma estrada. Os riscos potenciais decorrentes da perda de ar retardaram a aceitação inicial da invenção, um problema que tem sido constantemente abordado por fabricantes de compostos e pneus desde então (EVANS, 2002).

Em 1895, os irmãos André e Eduard Michelin aplicaram comercialmente o conceito tecnológico de pneus a veículos de quatro rodas. Desde então, os pneus e as rodas passaram por um lento período de evolução, com algumas mudanças ocasionais, como a invenção do pneu radial em 1948 e as primeiras tentativas de uso de tecnologias planas em meados da década de 1970 (EVANS, 2002). Apesar das melhorias bastante notáveis que as mudanças renderam (um carro moderno familiar pode rodar numa pista de corrida mais rapidamente do que os carros de corrida da década de 1950), parece que todas as aparências externas são muito semelhantes aos antecedentes: pneus pretos e redondos. Mas as aparências podem ser enganosas (EVANS, 2002).

O pneu é composto por vários elementos, cada um com grande importância para o desempenho. Tomando os componentes na ordem em que eles geralmente são aplicados na máquina de construção, torna-se possível ver como os diferentes pneus diferem uns dos outros (EVANS, 2002).

2.1.3 Composição e desempenho

2.1.3.1 Formulações

A borracha passa por um processo de formulação, que é a incorporação dos ingredientes e substâncias auxiliares necessários para a vulcanização, cujo objetivo é melhorar as propriedades físicas da borracha, melhorando a dureza e o módulo do produto vulcanizado, para atender ao requisito final. Diferentes substâncias podem ser adicionadas à mistura de acordo com as diferentes misturas de pneus, como óleo mineral e reforços à base de negro de fumo e sílica (LO PRESTI, 2013; MISKOLCZI *et al.*, 2008). Cada um dos ingredientes compostos desempenha um papel vital na geração das propriedades desejadas.

É praticamente impossível interpretar os efeitos de diferentes formulações de compostos a partir dos resultados dos testes, a menos que os mecanismos do próprio teste sejam entendidos. Na análise final, nenhuma quantidade de teste de laboratório ou de trilha pode imitar todas as eventualidades para usuários finais, mas uma ampla gama de testes deve fornecer um guia adequado para determinar o desempenho de um pneu ou de um material, quando comparado com outro produto conhecido (EVANS, 2002).

Muitas propriedades devem ser consideradas ao analisar os compostos para os pneus. O objetivo geral é que os produtos sejam duráveis, mais seguros e ofereçam uma economia de energia. Para isso, os pesquisadores estudam o melhoramento das propriedades de resistência à abrasão, aderência no molhado e resistência ao rolamento, sendo que o melhoramento dessas propriedades enfrenta um obstáculo por conta do antagonismo intrínseco existente entre elas. Esses três parâmetros foram estudados e relatados por (GROSCH, 1996), que mostrou que, quando um é melhorado, ocorre uma perda no outro, como pode ser visto no triângulo mágico mostrado na Figura 2.3.

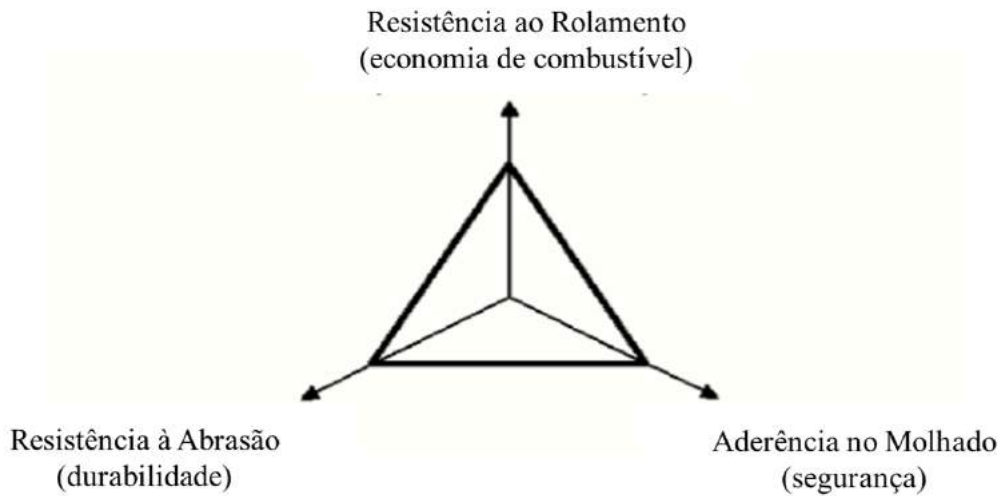


Figura 2.3: Triângulo mágico com as características necessárias para um bom desempenho dos pneumáticos.

Muitas vezes, o ajuste das propriedades leva a soluções conflitantes, em que é possível melhorar uma ou duas delas, mas com a deterioração da terceira (EVANS, 2002). De fato, a diminuição da resistência ao rolamento geralmente conduz à diminuição quase direcionalmente proporcional da tração de aderência no molhado, enquanto o aumento da tração da aderência no molhado geralmente leva ao aumento quase direcionalmente proporcional da resistência ao rolamento (FUTAMURA, 1990). Raramente uma tecnologia permite melhorar as três propriedades simultaneamente, embora seja possível melhorar duas das propriedades sem prejuízo da terceira. O uso de novos materiais, de pneus inteligentes e de suspensões ativas, juntamente com uma abordagem holística do design dos pneus, podem vir a desafiar o princípio do triângulo mágico no futuro (EVANS, 2002).

Nos últimos anos, a indústria de pneus enfatizou principalmente o desenvolvimento de pneus com baixa resistência ao rolamento e boa tração em piso úmido. Como é bem sabido, a parte do pneu que exerce a maior resistência ao rolamento e à tração é a porção de borracha da banda de rodagem. É desejável uma baixa resistência ao rolamento do ponto de vista do consumo de combustível, enquanto a boa tração e aderência no molhado é desejável do ponto de vista da segurança (FUTAMURA, 1990).

2.1.4 Ingredientes para formulação de misturas para pneus

A Tabela 2.1 ilustra vários ingredientes utilizados na fabricação de pneus.

Tabela 2.1: Comparação entre os ingredientes usualmente empregados para a formulação de pneus de carros de passeio e caminhões.

Material	Pneu para carro (%)	Pneu para caminhão (%)
Borracha natural	14	27
Borracha sintética	27	14
Cargas (negro de fumo, sílica)	26-28	26-28
Plastificantes (óleos e resinas)	5-6	5-6
Aditivos químicos (enxofre, etc)	5-6	5-6
Metal para reforço	16,5	25
Têxtil para reforço	5,5	-

Independentemente da aplicação, todos os tipos de pneus são constituídos por borracha natural e borrachas sintéticas. A borracha natural (NR), que é o material primário de muitos pneus, é obtida principalmente a partir de seringueiras. A borracha natural gera alta resistência mecânica e melhora a estabilidade térmica. Cerca de 40 % da borracha utilizada na fabricação de pneus é a borracha natural. NR é usado em diferentes partes do pneu e particularmente na banda de rodagem (ROWHANI e RAINEY, 2016).

A borracha sintética representa cerca de 60 % da borracha utilizada na estrutura do pneu e é um produto petroquímico derivado de hidrocarbonetos de petróleo. Esta borracha é encontrada na forma de SBR e PBR. O motivo para o uso da borracha sintética é que ela pode retomar a forma inicial depois que o estresse é aliviado com grande eficiência. O SBR permite que os pneus resistam à deformação a temperaturas mais elevadas, enquanto o NR deforma-se a temperaturas comparativamente mais baixas. No entanto, as composições da NR e da borracha sintética não são normalmente adequadas para que os pneus tolerem forças resultantes de automóveis que se movimentam a alta velocidade, caminhões pesados ou aeronaves, de modo que os fabricantes de pneus aplicam outros materiais, tais como enchimentos, aço e têxteis para reforço (ROWHANI e RAINEY, 2016).

A sílica e o negro de fumo são os principais materiais de enchimento de reforço. Ao adicionar 30 % de negro de fumo (CB) à composição do pneu, a resistência mecânica aumenta, além do negro de fumo também transmitir uma cor preta distintiva ao produto. A sílica (SiO_2) é o principal aditivo da borracha usado para aumentar a resistência à ruptura (ROWHANI e RAINEY, 2016).

Cerca de 5 % a 7 % do peso do pneu é composto de plastificantes. Estes plastificantes interagem com outros componentes e migram através das peças dos pneus. Os plastificantes são componentes críticos dos pneus e melhoram as propriedades de durabilidade e resistência ao rolamento nas várias superfícies do solo (ROWHANI e RAINEY, 2016). Nos últimos anos, devido a barreiras legislativas, os fabricantes de pneus usaram principalmente óleo sem a presença de hidrocarbonetos poliaromáticos (HAP).

Durante o processo de fabricação, o enxofre pode ser adicionado à borracha para alterar as propriedades do pneu no processo de vulcanização, em que as ligações $\text{C}=\text{C}$ são quebradas para formar cadeias de átomos de enxofre (ROWHANI e RAINEY, 2016). Dessa forma, o processo de vulcanização forma cadeias cruzadas na estrutura da borracha. O processo de vulcanização foi introduzido pela primeira vez em 1800-1860 por Charles Goodyear, para converter a borracha natural pegajosa em um polímero fortemente reticulado. A Figura 2.4 apresenta a estrutura da molécula esquemática da borracha vulcanizada. Os círculos amarelos representam as cadeias cruzadas que foram formadas por átomos de enxofre (ROWHANI e RAINEY, 2016).

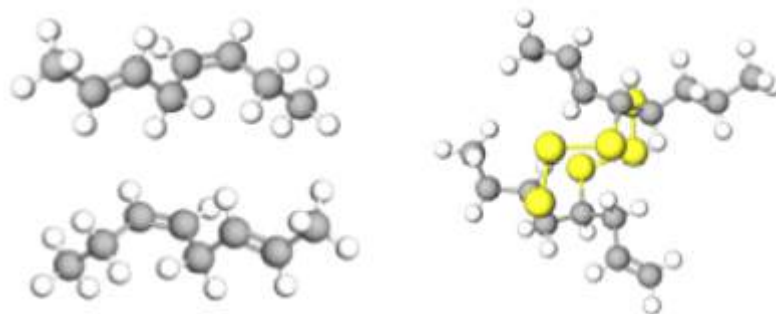


Figura 2.4: Ilustração esquemática da estrutura molecular da borracha vulcanizada.

2.1.4.1 Polímero

Todos os materiais poliméricos utilizados em pneus são elastômeros, constituídos por moléculas de alto peso molecular. A seleção dos monômeros, a técnica de polimerização e a arquitetura do esqueleto do polímero desempenham um papel crucial na determinação das propriedades finais do composto pneumático (EVANS, 2002).

A borracha é um material elástico que pode sofrer altos níveis de deformação com baixa geração de calor. Além disso, pode gerar altos níveis de aderência de fricção na maioria das superfícies e é impermeável aos gases (EVANS, 2002). No seu estado cru, as borrachas não resultam em produtos com bom nível de elasticidade. A razão para a deformação inelástica da borracha não vulcanizada pode ser explicada por sua natureza química. Como a borracha é constituída por cadeias longas de polímeros, quando as cadeias se movem de forma independente em relação às demais isso resulta na mudança de forma. Pelo processo como são formadas ligações cruzadas durante a vulcanização, as cadeias deixam de se mover de forma independente. Como resultado, quando o estresse é aplicado, a borracha vulcanizada se deforma, mas volta à sua forma original após a supressão do estresse (LO PRESTI, 2013).

2.1.4.2 Enchimentos

A falta de força máxima significa no jargão industrial que o polímero bruto sozinho é incapaz de atender a todos os requisitos demandados para os pneus. Os enchimentos, os produtos químicos e os cordões de reforço especiais são necessários para produzir a força e o desempenho necessários (EVANS, 2002). Dentre estes, os enchimentos inorgânicos são tradicionalmente adicionados para reforçar as propriedades dos polímeros no produto final (EVANS e HUBER, 2001). Os tipos de enchimento incluem argilas, enchimentos minerais, como trihidrato de alumínio (MOURI e AKUTAGAWA, 1999), negro de fumo e mais recentemente a sílica (EVANS, 2002).

2.1.4.3 Negro de Fumo

Nos últimos anos, muitos tipos de borrachas foram avaliadas para utilização em pneu assim como vários enchimentos minerais. Negro de fumo (CB) é um tipo de nano-enchimento derivado da combustão incompleta de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. As partículas são constituídas por anéis hexatêmicos não saturados e são organizadas de forma concêntrica (WANG e ZHAO, 2010).

O negro de fumo, carbono amorfo de estrutura quasi-gráfica, é produzido principalmente por combustão parcial de hidrocarbonetos de origem fóssil. Ele atua principalmente para fortalecer e dar resistência à abrasão para a borracha. O produto comercial possui cerca de 7 % em peso de ácidos orgânicos e outros enchimentos inorgânicos (cerca de 3 % em peso), devido ao uso de óleo extensível (uma mistura de hidrocarbonetos aromático, naftênico e parafínico) para obter uma melhor maciez e trabalhabilidade (MARTÍNEZ *et al.*, 2013).

Tradicionalmente, o negro de fumo é originário da China, produzido pela queima de resíduos orgânicos em ambiente deficiente em oxigênio, para produzir fuligem ou lâmpada negra. A tecnologia avançou muito depois que esse material foi reconhecido como útil para a indústria de borracha em 1904. Hoje, as partículas de carbono elementares produzidas e utilizadas apresentam ampla gama de estruturas, formas, tamanhos e atividade superficial. O tipo e a gama de propriedades oferecidas torna a escolha muitas vezes difícil para enchimento em compostos de pneus (EVANS, 2002).

O negro de fumo é eficaz como reforço porque a interação do polímero com o enchimento é maior do que a interação do enchimento com o próprio enchimento. Para cada categoria de pneu existe um carregamento ótimo (TOKITA *et al.*, 1994), dependendo de quais propriedades são as mais críticas. Combinar diferentes tipos de negro de fumo, no entanto, pode não ser tão benéfico como o efeito da carga total de negro de fumo (EVANS, 2002). Partículas com tamanhos elevados podem ser usadas no revestimento interno e oferecer um bom processamento com reforço e impermeabilidade aprimorada (EVANS, 2002). Negros de fumo com estrutura e superfície médias são mais fáceis de processar e também oferecem baixa perda de histerese. Esses materiais também estão

sendo utilizados em compostos de banda de rodagem para melhorar a resistência ao rolamento (EVANS, 2002).

Na parede lateral e no talão são utilizadas cargas de alta resistência à abrasão. Negros de fumo constituídos por partículas muito finas oferecem às bandas de rodagem boas aderência e resistência ao desgaste; porém, à medida que o carregamento aumenta, proporcionando um reforço maior, ocorre um *trade off* entre um processamento mais fácil e o aumento da perda de energia por conta da resistência ao rolamento (EVANS, 2002).

Mais recentemente, quando a sílica se mostrou útil como carga na composição de pneus, os fabricantes de negros de fumo têm gerado novos grades (CATALDO, 1999) para competir com os benefícios da sílica. A nanoestrutura das superfícies de negro de fumo e a sua atividade superficial têm sido modificadas para melhorar a capacidade do material interagir com a cadeia de polímero e aprimorar as propriedades do pneu (NIEDERMEIER e FREUND, 1999).

2.1.4.4 Sílica

A sílica usada como agente de reforço fornece uma combinação de boas propriedades mecânicas, alta resistência, excelente resistência ao rolamento e baixa acumulação de calor (MATHEW *et al.*, 2004; OU *et al.*, 1994; SUZUKI *et al.*, 2005). O efeito de reforço significativo exibido pela sílica contrasta com a maior dificuldade no processamento dos compostos de borracha, devido à baixa dispersão de partículas de sílica na matriz de borracha. As partículas de sílica apresentam fortes interações de enchimento-enchimento e apresentam a adsorção de compostos polares, já que a sílica contém abundantes quantidades de grupos silanol na superfície (QU *et al.*, 2013).

A sílica é uma carga de reforço que altera as propriedades dinâmicas da mistura como módulo viscoso, módulo elástico e o fator de perda, exercendo efeito direto do desempenho dos pneus (LUGINSLAND *et al.*, 2002). A sílica tem sido muito utilizada em composições de borracha reticuláveis, em particular nas misturas que se destinam a bandas de rodagem de pneus. No entanto, este uso tem sido limitado por conta do nível

insatisfatório de certas propriedades físicas de tais composições, como a resistência à abrasão (ROBERT *et al.*, 2003).

Para superar essas desvantagens, tem sido proposto o uso de polímeros funcionais, em vez dos polímeros não-funcionais; em particular, polímeros funcionalizados por derivados de alcoxi-silano, tais como tetraetoxi-silanos (ROBERT *et al.*, 2003). Como a sílica apresenta grupos silanóis (-Si-O-H) superficiais, a dispersão na matriz polimérica não funcionalizada é limitada, tendendo a formar aglomerados. Para a melhor dispersão da sílica na matriz, utilizam-se agentes funcionalizantes que melhoram a interação sílica-polímero (CHOI, 2002).

Uma desvantagem das reações de funcionalização reside na necessidade de conduzir as reações de acoplamento no ambiente de reação ou de mistura, o que geralmente torna necessário utilizar um excesso de alcoxi-silano ou empregar uma mistura intensa (ROBERT *et al.*, 2003). Outra desvantagem destas reações reside na implementação posterior de uma etapa de reação, após a operação de remoção de vapor, necessária para eliminar o solvente da polimerização. De fato, a experiência mostra que os polímeros funcionais obtidos sofrem mudanças de macroestrutura durante a operação de descascamento, resultando em degradação das propriedades finais (HAMADA *et al.*, 1991).

A sílica utilizada como agente de enchimento é normalmente preparada por meio da reação de um silicato de sódio solúvel com um ácido. As partículas de sílica amorfa precipitadas, da ordem de 10 a 100 nm de diâmetro, agregam-se como partículas estruturadas (EVANS, 2002).

As sílicas já têm sido usadas em formulações de pneus por muitos anos, com o objetivo de melhorar a resistência ao dano em pneus de caminhão. Houve também uma tentativa frustrada de introduzir a sílica em pneus, como alternativa ao negro de fumo. No entanto, foi no final da década de 1980 que agentes de acoplamento de organo-silano bifuncionais eficientes (GOERL e MUENZENBERG, 1997; GÖRL *et al.*, 1999), tais como bis-(trietoxisilil-propil) tetra-sulfano (TESPT) e variantes de bi-sulfureto, foram produzidos, permitindo que a sílica encontrasse novos níveis de sucesso (PATKAR *et al.*,

1998). Esses aditivos permitem que as moléculas de borracha não-polar se liguem ou acoplem fisicamente com elementos polares ativos na superfície da sílica, oferecendo uma interação de enchimento de polímero mais forte. As melhorias obtidas por meio da substituição parcial de negro de fumo por sílica foram explicadas pela diminuição do módulo de perda do composto acima da temperatura ambiente, fator relacionado à resistência ao rolamento do pneu. Os benefícios de melhorias significativas na resistência ao rolamento levaram à chamada revolução do pneu "verde", porque o uso de sílica foi considerado como um meio de reduzir o consumo de energia e porque a sílica não é um produto obtido a partir de óleo (EVANS, 2002).

Tendo reconhecido as dificuldades de incorporar sílica na matriz polimérica, foram desenvolvidos "grades" de sílicas altamente dispersáveis (SCHWAIGER e BLUME, 2000) que podem ser mais facilmente incorporados na mistura. Isso, por sua vez, oferece melhorias adicionais para a resistência ao rolamento, resistência ao desgaste e outras propriedades dos pneus. Essas sílicas altamente dispersíveis foram usadas com sucesso em aplicações de pneus de automóveis, como pneus de inverno, em que o aperfeiçoamento das propriedades em condições de gelo e neve pode ser alcançado (EVANS, 2002).

O uso de sílica (SiO_2) como enchimento, em lugar de negro de fumo convencional, tem sido preferencialmente indicado para a preparação de vulcanizados com uma combinação única de resistência a rasgaduras, resistência à abrasão, resistência ao envelhecimento e propriedades de adesão (LI *et al.*, 2009). No entanto, o acúmulo de grupos silanol na superfície das partículas de sílica geralmente resulta em alta tensão superficial, auto-agregação fácil e fraca interação com a matriz de borracha, especialmente para borrachas não-polares. Portanto, a melhoria da dispersão da sílica tem sido sempre a foco do desenvolvimento de compósitos de alto desempenho. O problema foi abordado de várias formas, incluindo a escolha de tamanhos de partículas apropriados, o uso de silano, a introdução de novos agentes de acoplamento e a modificação superficial da sílica. Além disso, o desenho reacional da estrutura da borracha constitui um método viável para melhoria da dispersão da sílica e da interação com a borracha. Por exemplo, o SSBR com funcionalidade final do tipo SnCl ou do tipo etóxi-sililo e o SSBR modificado

com -COOH favorecem a melhor dispersão da sílica. Especialmente no caso de SSBR, muitas variedades funcionalizadas que possuem excelente resistência ao deslizamento no molhado e resistência ao rolamento foram sintetizadas nos últimos anos. Portanto, é recomendado que se estudem a estrutura e as relações de desempenho da SSBR modificada com a sílica (LUO *et al.*, 2016).

A capacidade de produzir pneus sem o enchimento preto tradicional abriu uma nova oportunidade estética, para que os fabricantes de compostos produzissem pneus com piso colorido, embora existam requisitos adicionais para uso de antidegradantes não colorantes. Isso aconteceu no campo da bicicleta há muitos anos, mas agora há uma série de estratégias de marketing que oferecem cores de pneus combinadas com a carroceria do veículo. O conceito pode ser atrativo nas exposições de veículos, mas ainda não chegou ao atacado por conta de questões de logística associadas à disponibilidade de pneus coloridos de reposição (EVANS, 2002).

Deve-se perceber, no entanto, que os compostos de sílica são mais caros e mais difíceis de processar. A estrutura da sílica e a sua área específica influenciam (BLUME, 2000) a viscosidade do composto e, portanto, a capacidade de processamento. Com o uso da sílica, uma reação química dependente do tempo e da temperatura (LUGINSLAND e HASSE, 2000; REUVEKAMP *et al.*, 2000), conhecida como silanização, deve ser preferencialmente realizada para acoplar o material de enchimento ao polímero, enquanto se protege contra o pré-cruzamento indesejado. Também foi relatado que a umidade é uma variável crítica que influencia a reação de silanização (SCHAAL *et al.*, 2000). A água ou a umidade inibem as interações da sílica com a própria sílica, enquanto promovem a reação com agentes de acoplamento de silanol (EVANS, 2002). Portanto, a umidade deve ser rigorosamente controlada.

Esses problemas de fabricação levaram a uma série de novas técnicas de processamento, equipamentos e produtos químicos. No produto acabado, quando a substituição total de negro de fumo por sílica é introduzida, as bandas de rodagem são altamente resistentes à dissipação de cargas elétricas que se acumulam em veículos (DAVIS, 1995). Esse é um ponto relevante agora, já que muitos componentes eletrônicos

são geradores de cargas estáticas a bordo de veículos. Os níveis típicos de resistividade do material para pneus antiestáticos são inferiores a 107 (enquanto os compostos de piso de sílica preenchidos podem ter valores até 10¹²). Por isso, novas soluções e patentes têm sido publicadas sobre como lidar com a carga estática. Algumas outras ideias incluem o uso de inserções condutoras construídas entre a superfície do piso e os componentes internos. Outros incluem o uso de filmes finos de revestimentos de borracha ou tinta na superfície do piso. Outros ainda descrevem a instalação de pontes condutoras. Cada um desses métodos pretende dissipar a eletricidade estática do veículo através do pneu para a superfície da estrada de alguma forma (HOWALD *et al.*, 1975).

Muitos fabricantes de pneus optaram por substituir parcialmente o negro de fumo por sílica para obter os benefícios de ambos os enchimentos. Os fornecedores de materiais de enchimento também estão oferecendo enchimentos híbridos ou de fase dupla (WANG *et al.*, 2001), com uma morfologia modificada que contém elementos tanto de negro de fumo quanto de sílica. As vantagens são reivindicadas tanto para compostos de piso como para uma melhor adesão nos compostos usados para constituir os esqueleto de arame (EVANS, 2002). No entanto, o panorama técnico atual não confirma ainda a ocorrência de revolução preconizada por EVANS (2002), já que os enchimentos convencionais ainda dominam o mercado atual de borrachas.

2.1.4.5 Outros enchimentos

A sílica revolucionou o setor de enchimentos de pneus no final do século 20, mas há rumores na indústria de que um novo material de enchimento biopolimérico, à base de amido de milho (GERSPACHER *et al.*, 1996), poderia causar nova revolução no setor (EVANS, 2002). Como tentativa de obter um desempenho ainda melhor, muitas empresas têm explorado a ideia de adicionar fibras curtas a misturas de borracha. Materiais como aramida (TSIMPRIS *et al.*, 2001), fibras naturais de cascas de arroz, fios de aço cortados e muitos outros, têm sido incorporados a matrizes poliméricas para oferecer reforço isotrópico (EVANS, 2002).

2.1.4.6 Outros aditivos

Os aceleradores são geralmente adicionados para que atuem no fim do ciclo de mistura, quando a temperatura do moinho ou o misturados interno está caindo (MIRMIRAN *et al.*, 1992). O processo de fabricação de pneus envolve um processo de vulcanização em que uma reação irreversível entre o elastômero, o enxofre e outros produtos químicos produzem reticulações entre as cadeias moleculares, com formação de uma rede química tridimensional. Os elastômeros reticulados são sólidos, insolúveis e infusíveis (ISAYEV, 2013), resultando em alta resistência e elasticidade. Normalmente, o teor de enxofre na borracha do pneu está em torno de 1,5 % em peso (MASTRAL *et al.*, 2000). Um acelerador, como um composto de enxofre orgânico, pode ser adicionado junto com ZnO e ácido esteárico, como catalisador, para controlar o processo de vulcanização e também para melhorar as propriedades físicas da borracha (KYARI *et al.*, 2005; MASTRAL *et al.*, 2000, 1999; WILLIAMS e BESLER, 1995). Outros compostos inorgânicos incluem enchimentos de argila, carbonatos e silicatos de cálcio e magnésio, bem como um variedade de materiais derivados de pigmentos inorgânicos (DODDS *et al.*, 1983).

2.2 Borracha

2.2.1 Definição

De acordo com a Norma ISO 1382:1996 – *Rubber Vocabulary*, define-se borracha como um elastômero que já está ou pode ser modificado para um estado em que é essencialmente insolúvel em solventes convencionais, porém suscetível ao aumento de volume por inchamento quando exposto a um solvente em ebulição, tal como o benzeno, a metilacetona e a mistura etanol-tolueno azeotrópica. No estado modificado, a borracha não pode ser reprocessada para uma forma permanente por simples aplicação de calor e pressão, sendo, portanto, um membro da classe dos polímeros termorrígidos.

Segundo HOFMANN (1989), as borrachas precisam apresentar longas cadeias

moleculares, preferencialmente amorfas, para que a cristalização não iniba a flexibilidade das cadeias na temperatura ambiente. Dessa forma, as cadeias podem ser ordenadas quando sujeitas a tensões de tração; contudo, quando cessada a tensão, as moléculas tendem a reassumir o ordenamento aleatório. A esse fenômeno dá-se o nome de elasticidade, ou a capacidade de o elastômero ser estirado e deformado sem perda dimensional, retornando à forma original (AMOS e YALCIN, 2015). HOFMANN (1989). Além disso, aponta ainda que as borrachas são caracterizadas por apresentar temperatura de transição vítrea normalmente inferior a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, interações moleculares fortes (para que as cadeias não se movam de forma livre e independente) e distribuição de massas molares que possibilite o processamento.

As borrachas são usualmente classificadas como naturais ou sintéticas, sendo que a borracha sintética pode ser dividida em diversos tipos, incluindo compostos hidrocarbonetos, nitrílicos, fluorados, clorados, de silicone e de éteres (MONTENEGRO e PAN, 1997).

2.2.2 Borracha Natural (NR)

Historicamente, a primeira borracha produzida foi a “*tapping latex*”, obtida pela coagulação ácida do látex proveniente da árvore *Hevea Brasiliensis* e amplamente conhecida como borracha natural (NR), uma fonte natural de poli(cis-isopreno) (Figura 2.5) (AMOS e YALCIN, 2015). A composição da borracha natural (Tabela 2.2) é basicamente a de um copolímero rico em isopreno, com outros constituintes presentes em menores quantidades (4-9%) (MORTON, 1987).

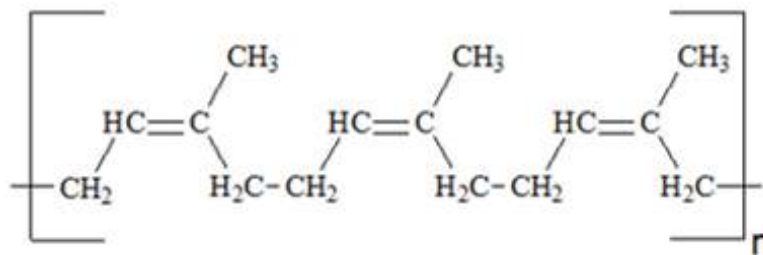


Figura 2.5: Esquema ilustrativo da molécula de poli(cis-isopreno).

As duplas ligações existentes nas cadeias da borracha natural e os grupos metileno

Tabela 2.2: Composição Típica da Borracha Natural (adaptado de MORTON (1987)).

Constituinte	Porcentagem
Umidade	0,3-1,0
Extrato de acetona	1,5-4,5
Proteínas	2,0-3,0
Cinzas	0,2-0,5
Borracha (hidrocarboneto)	91,0-96,0

na posição alfa permitem que as moléculas reajam com outros compostos, tal como o enxofre, no processo chamado de vulcanização (HOFMANN, 1989). As borrachas vulcanizadas apresentam propriedades muito interessantes do ponto de vista tecnológico, especialmente a boa resistência à tração, combinada com a boa elasticidade, boa resistência ao calor (pico de degradação térmica na faixa de 80-90 °C), a boa flexibilidade a baixas temperaturas (temperatura de transição vítrea em torno de -55 °C) e excelentes propriedades dinâmicas exibidas durante solicitações cíclicas (GOMES, 2016).

Os pneus dos caminhões e os componentes internos do pneu, em particular os compostos de ligação, são principalmente à base de borracha natural. A viscosidade controlada da borracha natural pode ser também empregada para facilitar o processamento (EVANS, 2002). No entanto, a borracha natural apresenta alta permeabilidade a gases e resistência limitada ao envelhecimento e ao ozônio. Além disso, não são resistentes a agentes oxidantes, como o ácido nítrico, nem a óleos minerais ou hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (GOMES, 2016).

Devido a essas limitações, ao amplo uso e aos melhoramentos e inovações continuados das borrachas sintéticas, a borracha natural está sendo gradualmente substituída em muitas aplicações, especialmente em peças técnicas que requerem boa resistência ao calor, ao envelhecimento e ao aumento de volume, quando em contato com líquidos. Não obstante, a borracha natural ainda compreende cerca de um terço do consumo mundial de borrachas graças à indústria de pneus (GOMES, 2016).

2.2.3 Borracha Sintética

O desenvolvimento da borracha sintética ocupa um papel especial na história da química de polimerização. Isto se deve principalmente ao fato de que tentativas para sintetizar borrachas foram feitas muito antes do entendimento da natureza das reações de polimerização. Tais tentativas começaram logo após o trabalho analítico de WILLIAMS (1859), que mostrou que a composição da borracha natural era basicamente constituída de isopreno. Depois, BOUCHARDAT (1879) foi capaz de preparar uma substância semelhante à borracha de isopreno (que ele obteve a partir da pirólise de borracha), utilizando calor e ácido clorídrico. TILDEN (1884) repetiu este processo em 1884, mas usou isopreno obtido a partir da pirólise de terebintina para mostrar que não era necessário usar a "substância mãe" da própria borracha natural para fazer a borracha sintética. Estas investigações foram seguidas pelo trabalho de KONDAKOW (1900), usando 2,3-dimetilbutadieno, THIELE (1901), usando piperileno, e finalmente LEBEDEV (1910), com a utilização do butadieno. Deve-se também mencionar as simultâneas, e aparentemente independentes, descobertas da polimerização do isopreno utilizando sódio como catalisador, por HARRIES (1911) na Alemanha e MATTHEWS na Inglaterra (QUIRK e PICKEL, 2013). Foi nessa época que as pesquisas no campo da produção de elastômeros ganharam mais impulso, uma vez que o preço da borracha natural atingiu seu valor histórico mais elevado. Esse fato foi suficiente para a Alemanha dar início à pesquisa sobre borracha sintética, com o objetivo de atingir a autossuficiência nacional para atender à demanda tecnológica (NUNES *et al.*, 2005).

Na década de 1920, já tendo obtido o domínio tecnológico sobre o sistema de polimerização por emulsão usando métodos baseados no mecanismo de radicais livres, foi possível obter materiais com alta massa molar. Porém, os materiais produzidos não mostraram resultados satisfatórios, quando comparados com a borracha natural (GARIBIM, 1998). Nessa época, a *Rubber Reserve Company* foi incumbida de iniciar e implementar programas de desenvolvimentos e pesquisas industriais sobre as borrachas sintéticas, para que enfim se assemelhassem à borracha natural (GARIBIM, 1998).

Quando os EUA iniciaram sua participação na Segunda Guerra Mundial, os projetos

de plantas e a produção das borrachas sintéticas já se expandiam largamente (GARBIM, 1998). No entanto, os EUA só se organizaram para planificação de uma indústria de borracha sintética em território nacional, quando o fornecimento de borracha natural foi suspenso, devido à invasão das áreas produtoras na Malásia pelo Japão (NUNES *et al.*, 2005). O plano americano para desenvolvimento e consolidação de uma indústria de borracha sintética partiu de um apelo do governo às indústrias, para que construíssem diversas plantas de produção de borracha. A indústria americana nunca havia sido convocada dessa forma para assumir uma tarefa como essa nem para conseguir tanto em tão pouco tempo. Os engenheiros tiveram dois anos para alcançar a meta; e caso o programa da borracha sintética não tivesse obtido êxito, a capacidade dos americanos para prosseguir na guerra teria sido ameaçada. O esforço americano terminou por ajudar a disseminar a borracha sintética nos mercados mundiais, inclusive no Brasil, que após a Guerra tratou de consolidar o seu parque industrial (MUCAMBO, 2016).

A partir da Segunda Guerra Mundial, o crescimento da indústria petroquímica aumentou o fornecimento da matéria-prima para o desenvolvimento da indústria de monômeros e, paralelamente, da indústria de polímeros. Além disso, outro fator importante foi a expansão considerável da indústria automotiva nesse período, com a consequente impossibilidade da indústria baseada na borracha natural atender à demanda crescente (NUNES *et al.*, 2005).

Em 1945, a produção industrial anual de copolímeros à base de estireno e butadieno (principal borracha sintética) já excedia 820.00 toneladas, com diversas plantas produtoras instaladas nos EUA. As plantas que ainda estão ativas produzem borrachas sintéticas à base de estireno e butadieno (SBR), polibutadienos (BR) e butadieno e acrilonitrila (NBR), além de variações de tipos dentro de cada uma destas famílias (como alguns tipos estendidos em óleo, negro de fumo e com diversos graus de pureza). É importante ressaltar que emulsificantes, modificadores, terminadores de reação, agentes coagulantes, antioxidantes e antiozonantes são usados em pequenas quantidades durante os processos de polimerização empregados para produção de borracha sintética, mas são de suma importância para o processo e para o ajuste das propriedades finais do produto

(GARBIM, 1998).

2.2.4 Borracha de Estireno-Butadieno

O emprego da borracha, de modo geral, é muito amplo, pois as características e propriedades que os elastômeros reúnem fazem com que tenham utilidade em praticamente todos os setores da economia: automobilístico, calçadista, construção civil, plásticos, materiais hospitalares dentre outros. Essa versatilidade de aplicação das borrachas ocorre por causa da grande variedade de borrachas existentes. As borrachas sintéticas podem ser classificadas em cerca de 20 grupos principais, identificadas por siglas ou nomes comerciais, conforme apresentados na Tabela 2.3 (MONTENEGRO e PAN, 1997).

Por serem as mais empregadas na produção de pneus (que concentra a maior parcela do mercado), as borrachas do tipo SBR e as BR são as de maior consumo, dentre as borrachas sintéticas (MUCAMBO, 2016), sendo produzidas a partir da reação do estireno e do butadieno.

O dieno conjugado, 1,3-Butadieno (ou simplesmente butadieno) tem cerca de 55 % de toda a produção industrial direcionadas para fabricação de borrachas sintéticas. O estireno é uma molécula vinílica aromática, com produção destinada primeiramente para o mercado de termoplásticos, particularmente de embalagens. Aproximadamente 5 % do estireno produzido são utilizados em processos de copolimerização com butadieno (GARBIM, 1998). A Figura 2.6 ilustra as moléculas de butadieno e estireno.

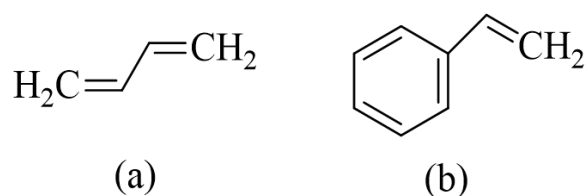


Figura 2.6: Esquema ilustrativo das moléculas de (a) 1,3-butadieno e (b) estireno.

Tabela 2.3: Diferentes Tipos de Borrachas (adaptado de MONTENEGRO e PAN (1997)).

Sigla	Descrição
CR	Policloropreno (Neoprene da DuPont)
EPR	Borracha de Etileno e Propileno
IIR	Borracha Butílica à base de Poliisobutileno
IR	Poliisopreno
NBR	Borracha Nitrílica (Acrilonitrila e Butadieno)
NR	Borracha Natural
SSBR	Borracha de Estireno-Butadieno em Solução
BR	Polibutadieno
EPDM	Borracha de Etileno e Propileno-Dieno
ACM ou AEM	Borrachas Acrílicas
ECO ou COM	Borracha de Epicloridrina
CSM	Polietilenos Cloro Sulfonados (Hypalon da DuPont)
CFM ou FPM ou FKM	Borrachas Fluoradas (Viton da DuPont)
T	Polissulfetos (Thiokol)
PUR ou AU ou EU ou PU	Borrachas de Poliuretanos
MVQ	Borrachas de Silicone (Outra Sigla – Si)
FMVQ	Borrachas de Silicone Fluoradas
HNBR	Borracha Nitrílica Hidrogenada
TPE ou TPR ou TR	Borrachas Termoplásticas
GPO	Elastômeros de Óxido de Propeno

Hoje em dia, os copolímeros de estireno e butadieno (SBR) são os elastômeros sintéticos mais utilizados nos pneus, devido às propriedades adequadas para satisfazer as necessidades de desempenho, particularmente no caso de pneus de automóveis de passageiros (EVANS, 2002).

As borrachas sintéticas podem ser produzidas tanto por polimerização em emulsão quanto em solução, sendo que os polímeros produzidos por solução apresentam melhor resistência à flexão, menor geração de calor em trabalhos dinâmicos e alta resiliência (GARBIM, 1998). Outras vantagens do processo em solução incluem o controle mais preciso das velocidades de copolimerização do butadieno e do estireno, que permite

o controle da estrutura do butadieno e a formação de um material com alta pureza e homogeneidade estereoquímica, e a maior facilidade do controle da distribuição de massas molares (GARBIM, 1998).

Os polímeros produzidos à base de butadieno podem ser lineares ou ramificados, sendo que polímeros lineares são produzidos com o auxílio de iniciadores aniônicos vivos, em que as cadeias crescem até que seja feita a adição de um agente de terminação, como o metanol. Nesse caso, para a obtenção das estruturas ramificadas, podem ser usados agentes de ramificação, como o tetracloreto de silício, obtendo-se considerável controle da arquitetura molecular (GARBIM, 1998).

A polimerização em solução da borracha sintética ocorre por meio da poliadição do estireno e 1,3-butadieno, podendo produzir polímeros que contêm blocos de poliestireno (PS), 1,2-polibutadieno (1,2-PB), 1,4-cis-polibutadieno (1,4-cis-PB) e 1,4-trans-polibutadieno (1,4-trans-PB), como mostrado na Figura 2.7 (ORLOV *et al.*, 2013).

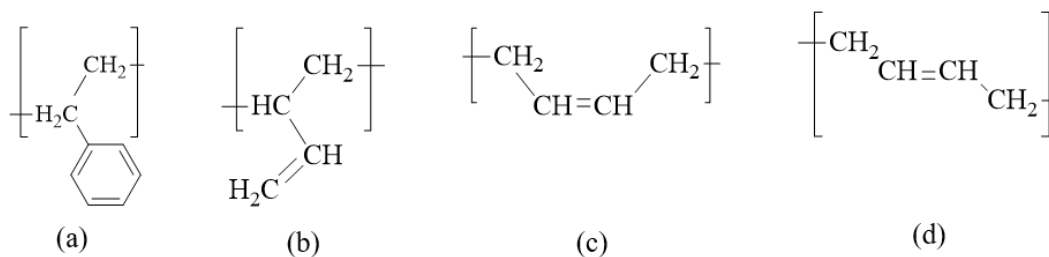


Figura 2.7: Esquema ilustrativo das estruturas resultantes da polimerização em solução de borracha sintética: (a) poliestireno; (b) poli(1,2-butadieno); (c) poli(1,4-cis-PB) e (d) poli(1,4-trans-PB).

Os SBR obtidos pelo processo em solução em meio apolar contêm aproximadamente as mesmas quantidades de estireno, tanto nos copolímeros em bloco como nos copolímeros aleatórios, resultando em baixas quantidades de estruturas 1,4-butadieno trans e 1,2-butadieno, porém com alto conteúdo de estrutura 1,4-butadieno cis (ORLOV *et al.*, 2013). Contudo, os teores de vinila e 1,4 cis podem ser ajustados com auxílio de modificadores polares, como visto no Capítulo 4. Algumas características críticas do desempenho, como a resistência ao rolamento e a aderência úmida, podem assim ser melhoradas sem prejuízo para outras, como o desgaste dos pneus (EVANS, 2002).

Desde a primeira fabricação de borracha de butadieno e estireno, utilizando um

método de polimerização em solução, o desenho estrutural da borracha de butadieno e estireno obtida em solução atraiu muita atenção, devido à melhor resistência ao rolamento e melhor resistência ao deslizamento em piso úmido, quando comparada à borracha de butadieno e estireno polimerizada em emulsão (LUO *et al.*, 2016).

Quando o objetivo é aumentar o teor de vinila, utilizam-se modificadores polares que também promovem o aumento da temperatura de transição vítrea de tais copolímeros. Como já discutido, modificadores comumente utilizados são éteres, glicóis, compostos derivados tetra-hidrofurfural e TMEDA (ANTKOWIAK *et al.*, 1972; HALASA e HSU, 2002; MCINTOSH *et al.*, 2007; TAPIA *et al.*, 2008; WOFFORD e HSIEH, 1969). Estes modificadores polares geralmente aleatorizam a incorporação do estireno, mas também aumentam os teores de vinila, resultando em Tg mais alta e elevado grau de ramificações curtas (HALASA *et al.*, 2012).

O processo de polimerização aniônica, por meio do qual é produzida a maior parte do copolímero de estireno e butadieno em solução, é aquele cujo iniciador é uma base de *Lewis*. A vantagem das polimerizações aniônicas em relação às polimerizações radiculares é a possibilidade de preparar de forma mais controlada moléculas complexas, tanto em termos de composição (copolímeros em bloco) como de arquitetura (enxertos e estrelas), por causa da natureza viva dessas polimerizações (ADVINCULA, 2006).

2.2.5 Polimerização Aniônica

A polimerização é uma reação química usualmente conduzida em meios heterogêneos, embora a fabricação de borracha seja muitas vezes em sistemas homogêneos ao longo do curso da reação, o polímero pode precipitar, de forma que a difusão monomérica nas partículas recém-formadas pode constituir um fator importante para o processo (HELFFERICH, 2001). Mesmo que a mistura seja homogênea ao longo de todo o processo, o emaranhamento de cadeias poliméricas pode impedir mobilidade dos grupos reativos localizados nas extremidades das cadeias em crescimento. Dependendo das condições, isso pode retardar a reação ou mesmo impedir que se atinja a conversão completa (HELFFERICH, 2001).

Um dos mecanismos de crescimento de cadeia é o mecanismo de polimerização por adição. Como o nome sugere, o mecanismo envolve a adição sucessiva de moléculas de monômeros a um centro ativo iniciado por alguma espécie reativa. As reações de adição envolvem usualmente ligações duplas ou a abertura de um anel. As espécies reativas que iniciam a formação das cadeias devem ser capazes de romper a insaturação da molécula de monômero, quase sempre por mecanismo radicalar, eletrofílico ou nucleofílico. Esses três mecanismos de iniciação são classificados como de radicais livres, catiônicos ou aniônicos, respectivamente (MORTON, 1983).

As polimerizações iônicas diferem das polimerizações radicalares em um aspecto importante: como íons de mesma carga se repelem, a terminação espontânea em que uma cadeia em crescimento encontra uma outra não ocorre. A menos que ocorra a transferência de cadeia para outras espécies ativas, as cadeias poliméricas continuam crescendo até que todo o monômero seja consumido (HELFFERICH, 2001). Por isso, as reações de polimerização podem ser muito rápidas requerendo pequeníssimas quantidades de iniciador (MORTON, 1983).

As polimerizações iônicas são reações de adição que propagam uma espécie iônica ativa, estabilizada por um contraíon (HELFFERICH, 2001). Por isso, o mecanismo de polimerização é fortemente influenciado pelo contraíon, principalmente devido a efeitos de solvatação e de mobilidade, controlada pela temperatura e pela polaridade do meio. Assim, essas reações são mais complexas e versáteis que as polimerizações radicalares. Por causa de natureza polar desse tipo de reação, os grupos substituintes devem ser capazes de estabilizar os íons que são formados (ADVINCULA, 2006).

A polaridade do par de íons e a polaridade do solvente são muito importantes no processo. Por exemplo, um carbânion com caráter básico muito forte pode se desativar na presença de um solvente prótico ou formar um complexo estável com um solvente polar aprótico. De forma similar, um solvente com constante dielétrica muito baixa pode não permitir a ionização, enquanto um solvente com uma constante dielétrica muito alta pode promover a desativação do carbânion (HELFFERICH, 2001). Além disso, os solventes apróticos tendem a impedir a transferência de cadeia para o solvente e a terminação. Por

tudo isso, o meio deve estar livre de impurezas eletrofilicas que possam reagir com sítios iônicos e ser capaz de dissolver os monômeros e os polímeros formados, para permitir a polimerização homogênea. Finalmente, se estiverem reunidas todas essas condições a polimerização ocorrerá provavelmente como polimerização "viva". Polimerizações vivas podem apresentar várias vantagens, como permitir a formação de blocos por adição sequencial de monômeros, a iniciação por iniciadores multifuncionais e a formação de copolímeros enxertados e em forma de estrela (ADVINCULA, 2006).

A polimerização aniônica foi lançada industrialmente em 1938 no IG Farben na Alemanha, para a produção de polibutadieno. Cerca de vinte anos mais tarde foi feita a descoberta da primeira polimerização aniônica viva, permitindo a síntese de polímeros com arquitetura molecular precisamente controlada e permitindo a elaboração de diferentes materiais. Hoje em dia, uma quantidade significativa de borrachas sintéticas e de elastômeros termoplásticos é preparada por polimerização aniônica viva e convencional de estireno e dienos (CARLOTTI *et al.*, 2009).

As reações de polimerização iniciadas de forma aniônica têm o mecanismo usualmente dividido em ao menos três etapas importantes: iniciação, propagação e terminação.

- **Iniciação**

Na etapa de iniciação ocorre a inserção da primeira molécula de monômero na cadeia. Os três tipos mais comuns de iniciadores usados para a polimerização aniônica são os alquilos de metais alcalinos, as amidas de metais e os metais alcalinos elementares (HELFFERICH, 2001). Na iniciação por um alquil-metal alcalino, o radical alquila forma um carbânion, ficando o cátion metálico como compensação pela carga negativa. Um exemplo é o bem conhecido composto n-BuLi (Figura 2.8) (HSIEH, 1965; O'DRISCOLL *et al.*, 1964; SANDLER e KARO, 1992).

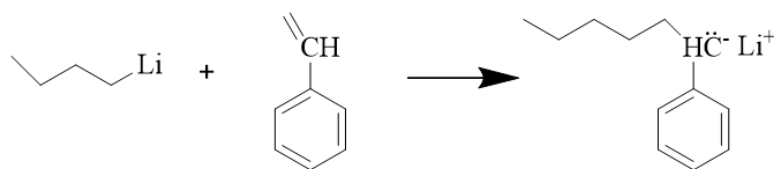


Figura 2.8: Esquema reacional da etapa de iniciação.

• Propagação

Na etapa de propagação ocorre a introdução de uma nova molécula de monômero na cadeia em crescimento. Independentemente do grau de polimerização, o carbânion e seu contra-íon (Me^+) podem coexistir de diferentes formas, formando espécies ligadas covalentemente, um par de íons de contato e um par de íons separados pelo meio solvente (SZWARC, 1969; WINSTEIN *et al.*, 1954). A Figura 2.9 ilustra o processo de propagação das cadeias.

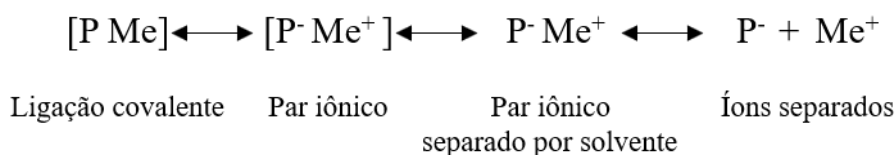


Figura 2.9: Esquema ilustrativo da etapa de equilíbrio das espécies iônicas no meio de reação.

Como as reações de associação de dissociação iônica em geral são muito rápidas, o equilíbrio químico das espécies pode ser admitido. As espécies ligadas covalentemente tendem a ser não reativas, sendo que a reatividade aumenta drasticamente com a progressiva dissociação (HELFFERICH, 2001). A natureza do solvente afeta certamente o equilíbrio iônico e, portanto, a taxa de propagação e a forma da equação de taxa. Por exemplo, num solvente com fraco poder de solvência há menor tendência para a dissociação e a reação de polimerização pode não ocorrer (HELFFERICH, 2001). Dessa forma, a polaridade do meio constitui importante fator do processo.

• Terminação

A etapa de terminação resulta na inativação da cadeia propagante. A terminação pode ocorrer por transferência de cadeia para o solvente ou impurezas. Por isso, a

polimerização aniônica pode ser efetivamente retardada ou extinta pela adição de agentes de transferência, tais como água e álcoois (HELFFERICH, 2001).

Não é possível afirmar de fato que todas as reações aniônicas sejam vivas ou controladas. Diz-se que uma reação é controlada quando, a despeito de ocorrerem terminações das cadeias, essas reações ocorrem muito mais lentamente que as demais etapas de reação. Aspectos importantes desse tipo de polimerização, como apontado anteriormente por (ADVINCULA, 2006), são:

- A cadeia propagante em crescimento é um ânion, sendo que a iniciação é provocada por espécies que possibilitam a adição nucleofílica ao monômero;
- Monômeros têm substituintes capazes de estabilizar o carbânion por ressonância ou indução, como os grupos nitro, ciano, carboxila, vinila e fenila, dentre outros;
- A força básica necessária para iniciar a polimerização depende da estrutura do monômero;
- A maioria das polimerizações aniônicas é iniciada por metais alcalinos e compostos organofílicos derivados;
- O comportamento cinético e os mecanismos de polimerização são melhor compreendidos que aqueles associados às polimerizações catiônicas;
- Raramente acontecem reações de transferência de cadeia;
- Polimerizações vivas são comumente associadas a iniciadores aniônicos.

Num método típico de síntese de um copolímero em bloco por via aniônica, como no caso do SSBR, um composto é utilizado para iniciar a polimerização de um monômero em solução. Continua-se a reação até que todo o monômero seja consumido, resultando em um homopolímero. A essa mistura é adicionado um segundo monômero, quimicamente diferente do primeiro, formando-se um segundo bloco para o polímero linear. Completada a reação, adiciona-se um agente terminador e o polímero torna-se não reativo para cargas adicionais de monômeros, obtendo-se o copolímero em bloco (WILLIS *et al.*, 2008).

Obviamente, a etapa de adição pode ser repetida várias vezes, resultando na formação de múltiplos blocos.

Os iniciadores utilizados para conduzir a polimerização aniônica são geralmente monofuncionais; ou seja, eles têm apenas um sítio que pode iniciar a polimerização. Desse modo, o resíduo do iniciador encontra-se posicionado numa extremidade da cadeia do polímero, que cresce numa única direção. Um exemplo típico de mono iniciador aniônico é o *sec*-BuLi (WILLIS *et al.*, 2005).

A preparação de compostos organometálicos baseados em lítio, tal como o *sec*-BuLi, para conduzir a polimerização aniônica de compostos vinílicos aromáticos ou dienos conjugados, além dos respectivos copolímeros aleatórios e de bloco, tornou-se conhecida com a patente de STEEN e WALLHOF (1998), tendo sido muitas outras patentes depositadas nos EUA (FARRAR, 1973; FOSS e JACOBSON, 1975; KAMIENSKI e MORRISON, 1976; LO *et al.*, 1990; MORRISON e KAMIENSKI, 1972a,b; MORTON e FETTERS, 1972; TUNG e LO, 1980; TUNG *et al.*, 1979) e Europa (LO *et al.*, 1989, 1991). Trabalhos importantes foram também publicados na literatura científica a esse respeito por FOSS *et al.* (1977, 1979); KAMIENSKI *et al.* (1985); LONG *et al.* (1989); LUTZ *et al.* (1982b).

Em particular, na patente Norte Americana desenvolvida por MORTON e FETTERS (1972), a preparação de iniciadores de polimerização solúveis em hidrocarbonetos foi descrita. A referida preparação é constituída pelo contato entre o lítio e compostos vinílicos, hidrocarbonetos substituídos e não substituídos, diolefinas conjugadas ou compostos vinílicos aromáticos que contêm apenas átomos de carbono e hidrogênio. O contato deve ser feito numa mistura de solventes compreendendo:

- (A) pelo menos um membro do solvente selecionado dentre o grupo constituído por hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos; e
- (B) pelo menos um membro do solvente selecionado a partir de um grupo de éteres aromáticos, tioéteres aromáticos e aminas terciárias, e em que a fração do volume do componente de solvente (A) na mistura pode variar de 57 - 92 % e a fração do volume do componente do solvente (B) na mistura de solventes pode variar 8 - 43

%, gerando, assim, um iniciador aniônico monofuncional.

Quando utilizam iniciadores monofuncionais derivados de um éter, polimerizações aniônicas devem ser realizadas em um solvente inerte, preferencialmente em solvente não polar, usando um monômero olefínico aromático ou um dieno conjugado do tipo 1,3-dieno, a uma temperatura entre -30 e 150 °C. As massas molares obtidas são usualmente baixas, sendo adicionados de 5 a 50 mmols de iniciador por mol de monômero (SCHWINDEMAN *et al.*, 1996).

2.2.6 Mercado de borracha de estireno-butadieno - paisagem competitiva

O mercado global de borracha de estireno butadieno é um mercado altamente maduro e que experimentou um enorme crescimento ao longo da última década, havendo expectativa de que se mantenha a mesma tendência nos próximos anos. O mercado envolve números significativos de grandes empresas, assim como significativa presença de fabricantes menores (FUTURE, 2018).

A principal tendência observada no mercado global por especialistas do setor é a expansão da instalação de produção, sendo esperado o lançamento de produtos inovadores (FUTURE, 2018).

De acordo com o estudo exclusivo da Future Market Insights, o mercado global de borracha de estireno e butadieno terá um crescimento moderado de 4,3 % CAGR (Compound Annual Growth Rate) durante o período de previsão, 2017-2026 (FUTURE, 2018). De acordo com o relatório da Grand View Research, o mercado das borrachas de estireno e butadieno deverá atingir US\$ 9,9 bilhões anuais até 2025 (RESEARCH, 2017a).

O mercado de borracha de estireno e butadieno é segmentado com base no tipo, na aplicação do produto e na região. A segmentação do tipo de produto é dividida em emulsão (ESBR) e solução (SSBR), com base no respectivo processo de produção. ESBR constitui o maior segmento de produtos no mercado global de SBR, devido ao mais baixo custo de produção. No entanto, a mudança na demanda dos consumidores

por pneus de alto desempenho está aumentando a popularidade da borracha de SSBR no mercado global, devido principalmente à mais baixa propriedade de resistência ao rolamento (MORDOR INTELLIGENCE, 2018). Com base na aplicação, o mercado é segmentado em automotivo, de construção, industrial, de modificação de polímeros, de adesivos e selantes, de calçados, de materiais elétricos e eletrônicos, dentre outros menos importantes. Geograficamente, o mercado global de borracha de estireno e butadieno é normalmente segmentado nas regiões Ásia-Pacífico, América do Norte, Europa, Oriente Médio, África e América Latina (MARKET RESEARCH FUTURE, 2018). Estima-se que o mercado da Ásia-Pacífico, América do Norte e da Europa sejam as principais regiões do mercado global, ainda que o mercado da região Ásia-Pacífico deva crescer mais rapidamente na próxima década (MARKET RESEARCH FUTURE, 2018).

A crescente demanda por pneus de alto desempenho por parte da indústria automotiva provavelmente aumentará a demanda das indústrias de pneus por matérias-primas de especificação mais nobre. Além disso, a necessidade de aumentar a eficiência de combustível no setor automotivo está criando a demanda por pneus de baixa resistência ao rolamento, o que deve impulsionar a demanda por borrachas de SSBR nesse setor (MORDOR INTELLIGENCE, 2018).

Como anteriormente apontado, a região Ásia-Pacífico é hoje o mercado de maior impacto em todo o mundo com as maiores participações globais (MARKET RESEARCH FUTURE, 2018). Nesse mercado, a borracha de SSBR é responsável por até 45 % de participação em volume do mercado de borrachas (MORDOR INTELLIGENCE, 2018). Isso é atribuído ao crescimento das indústrias calçadista, automotiva e de construção. A Índia, o Japão e a China são os principais mercados desta região, devido a investimentos crescentes nos principais usos finais da borracha de estireno e butadieno (MARKET RESEARCH FUTURE, 2018). Com a vantagem competitiva da disponibilidade de mão-de-obra de baixo custo para a indústria automotiva, que responde pela maior parte do consumo de SSBR, espera-se que a taxa de crescimento desse mercado atinja cerca de 14 % ao ano. Além disso, a crescente demanda por adesivos nesses países também está impulsionando o mercado de borrachas na região Ásia-Pacífico (MORDOR

INTELLIGENCE, 2018).

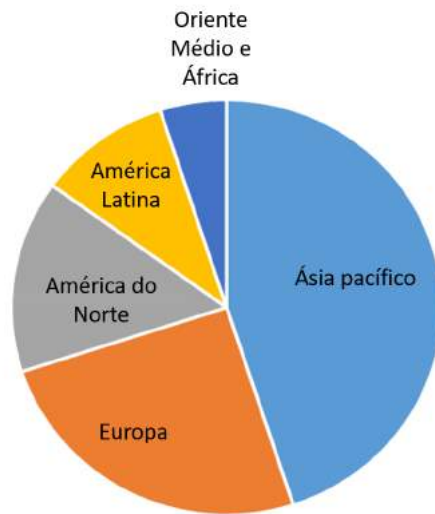


Figura 2.10: Segmentação geográfica dos mercados de SBR (MORDOR INTELLIGENCE, 2018).

O mercado da América do Norte segue de perto o mercado da região da Ásia-Pacífico como a segunda região mais significativa no mercado global de borracha de estireno e butadieno (MARKET RESEARCH FUTURE, 2018). As crescentes atividades de construção e o aumento da demanda da indústria automotiva estão impulsionando o crescimento do mercado regional dessa borracha. No setor de transportes, as indústrias de aeronaves e automotiva são os dois segmentos dominantes que consomem grande parte da produção de borracha de estireno e butadieno (MARKET RESEARCH FUTURE, 2018). A Europa constitui outro mercado substancial para as borrachas. A demanda do material desta região é majoritariamente puxada pela indústria automobilística, para fabricar pneus e tubos para os carros (MARKET RESEARCH FUTURE, 2018). No Oriente Médio e na África, os projetos de construção são os principais impulsionadores do mercado de SBR. O látex de SBR é usado em particular para revestir e impermeabilizar cimento. Assim, prevê-se que o uso de cimento de látex SBR impulse a utilização dessa borracha (MARKET RESEARCH FUTURE, 2018). A América Latina tem pouca participação no mercado global de borracha de estireno e butadieno, mas deverá experimentar mudanças significativas nos próximos anos. Além disso, há uma certa instabilidade econômica nas

economias emergentes, como no Brasil, Argentina e Chile. Prevê-se por essa razão que a produção industrial e a expansão do setor provavelmente não seja tão acentuada como nas demais regiões (MARKET RESEARCH FUTURE, 2018).

O tamanho global do mercado de borracha de estireno e butadieno foi avaliado em US\$ 7,84 bilhões em 2015. A crescente demanda global por novos automóveis e pneus de reposição constitui um dos principais fatores que impulsiona o mercado da borracha de estireno e butadieno. Mais de 70 % da SBR produzida globalmente é usada na fabricação de pneus (RESEARCH, 2017b). A borracha sintética substituiu a borracha natural (NR) em várias aplicações devido às vantagens inerentes em termos de estabilidade e propriedades físicas. Além disso, o enfraquecimento da oferta de borracha natural está levando a uma mais alta volatilidade nos preços. À luz dessa situação, tornou-se imperativo usar fontes alternativas de borracha, como no caso de borracha de SBR (RESEARCH, 2017b).

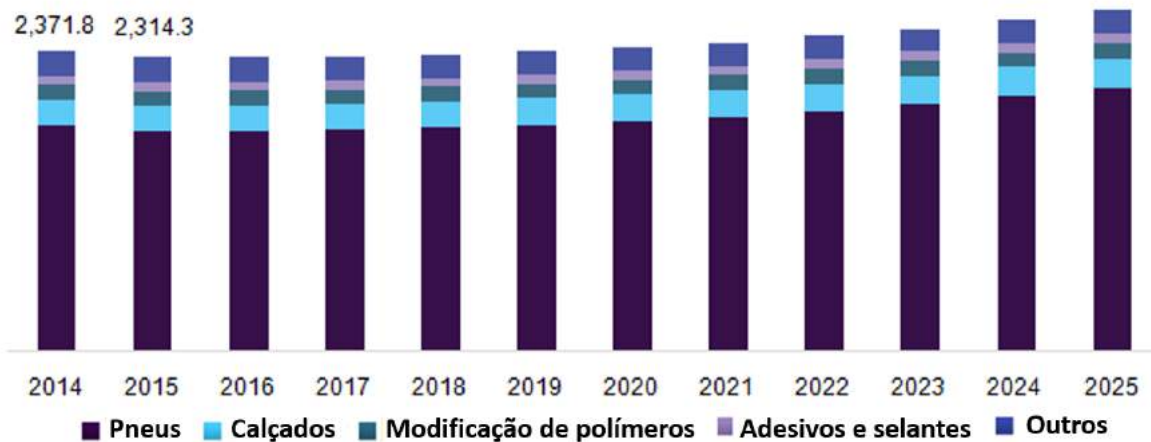


Figura 2.11: Volume dos mercados da borracha de estireno e butadieno por aplicação, entre 2014 - 2025 (em 10^3 toneladas) (RESEARCH, 2017b).

Durante o período de 2017-2026, as aplicações automotivas das borracha de estireno e butadieno devem registrar crescimento de receita de 4,5 % por ano. O relatório revela ainda que as vendas de borracha de estireno e butadieno em aplicações de calçados renderão um pouco mais de US\$ 115 milhões por ano em receitas globais até o final de 2026 (FUTURE, 2018).

Nos últimos tempos, a lacuna de ofertas de borracha natural (NR) aumentou, fazendo com que os preços dessa *commodity* sejam motivo de preocupação. Em 2016, o crescimento da oferta de borracha natural foi de 1,1 %, enquanto a demanda cresceu a uma taxa de cerca de 6 %. Esse déficit vem exercendo uma pressão sobre os estoques e levando a uma alta volatilidade nos preços, o que, por sua vez, tem sido um dos principais impulsionadores do crescimento da indústria de SBR (RESEARCH, 2017a).

A demanda global por SSBR na aplicação de pneus representou uma participação de 80,6 % em termos de receita em 2015. Além do uso de SSBR na fabricação de pneus devido às suas propriedades inerentes de resistência à abrasão, prevê-se que a introdução de regulamentos de rotulagem em várias economias impulse a utilização do produto durante os próximos anos (RESEARCH, 2017b).

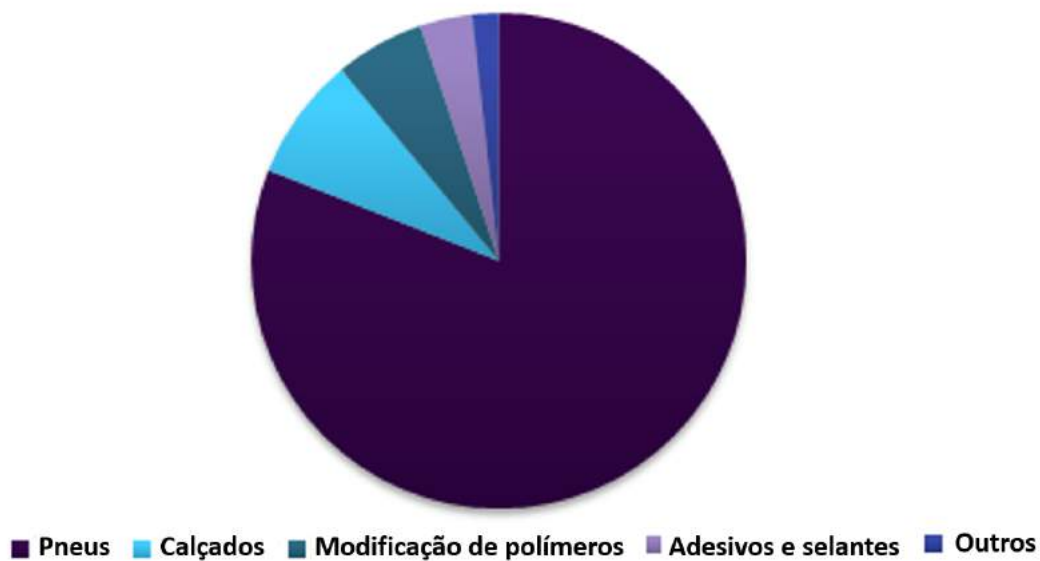


Figura 2.12: Volume dos mercados globais do SSBR por aplicação, em 2015 (RESEARCH, 2017b).

Em 2015, a aplicação de adesivos representou uma participação de 3,7 % da demanda global de ESBR em termos de volume. O ESBR é usado para fabricar selantes para alimentos, adesivos e calafetagens. A capacidade de curar ESBR com vários sistemas, como enxofre, peróxidos e resinas fenólicas, deve impulsionar a demanda por aplicações como adesivos (RESEARCH, 2017b). O ESBR é usado na modificação de polímeros de emulsões asfálticas, que são usadas para fabricação de selos de cavacos e formulações

para revestimento. A estabilidade a alta temperatura e a flexibilidade a baixa temperatura exibida pelos polímeros modificados com o ESBR provavelmente impulsionarão a demanda para essa aplicação (RESEARCH, 2017b).

Mesmo diante desse cenário de crescimento do mercado global de SBR, o principal gargalo desse mercado é a flutuação dos preços do petróleo bruto. Além disso, as economias desenvolvidas da Europa e da América do Norte adotaram regulamentos rigorosos que limitam o uso de materiais sintéticos tóxicos (FUTURE, 2018).

Como os produtos de borracha de estireno e butadieno são usados em quase todas as indústrias emergentes, como a automotiva, de construção e de materiais elétricos, a demanda por borracha de estireno e butadieno está crescendo continuamente (MARKET RESEARCH FUTURE, 2018). Nos últimos anos, o mercado global de borracha de estireno e butadieno está crescendo em ritmo mais acelerado devido as aplicações que permitem maior economia de energia e redução do consumo de combustível, que constitui um princípio básico de sustentabilidade. O mercado global de borracha, no qual a borracha de estireno e butadieno detém uma parcela significativa, está crescendo a taxas mais elevadas que na última década (MARKET RESEARCH FUTURE, 2018).

A indústria automobilística em todo o mundo está impulsionando a demanda do produto por pneus, o que deve ajudar o mercado de borracha de estireno e butadieno a crescer ainda mais. A crescente demanda por materiais duráveis e resistentes a impactos em aplicações automotivas e eletrônicas seria o principal motor do mercado de borracha de estireno e butadieno nos próximos anos (MARKET RESEARCH FUTURE, 2018). No entanto, os perigos potenciais para a saúde e a ausência de tecnologias adequadas para a reciclagem podem dificultar o crescimento do mercado (MARKET RESEARCH FUTURE, 2018).

2.3 Iniciadores Aniônicos Bifuncionais

Esforços têm sido dedicados para desenvolver iniciadores do tipo organo-lítio bifuncionais eficientes e que possam ser usados em solventes apolares. Tais iniciadores são de especial interesse para as polimerizações de dienos, quando altos conteúdos 1,4

(cis ou trans) são almejados (LUTZ *et al.*, 1982a).

A preparação de um polímero a partir de um iniciador bifuncional pode oferecer muitas vantagens em relação à preparação de um polímero de arquitetura semelhante, obtido a partir de um iniciador monofuncional. Usando um iniciador bifuncional, o polímero pode ser desenvolvido em duas direções ao mesmo tempo, reduzindo assim o tempo de polimerização. A utilização deste tipo de iniciador também diminui o número de passos, quando se deseja a síntese de polímeros tribloco, tipo ABA (BANDERMANN *et al.*, 1985).

A utilização de tais iniciadores também pode ser problemática, uma vez que a síntese pode não ser trivial. Como os sistemas químicos são também propensos a apresentar reações secundárias, o rendimento em iniciador bifuncional pode ser baixo, gerando produtos com mais de dois centros ativos, o que pode resultar em descontrole da arquitetura molecular (WILLIS *et al.*, 2008).

O controle da estrutura molecular deixa de constituir um limitante, quando se almeja a síntese de polímeros do tipo estrela. Este tipo de arquitetura permite reduzir a geração de calor por histerese e diminuir a resistência ao rolamento de pneus. Dessa forma, pode-se obter economia de energia. Esse efeito está associado ao fato de que esses polímeros têm menos extremidades livres, que não participam eficazmente do processo de recuperação elástica, quando comparados com os polímeros lineares (SIERRA *et al.*, 1995; SUN *et al.*, 2008).

Os solventes geralmente utilizados nas copolimerizações do butadieno e estireno, para produzir polímeros com propriedades elastoméricas e alto teor de conformações cis são solventes aromáticos ou solventes à base de hidrocarbonetos alifáticos (BASTELBERGER e HÖCKER, 1984). Nesses solventes, compostos de organo-lítio tendem a formar espécies de agregados não reativos, sendo que muitos desses agregados são formados por meio da associação de duas, quatro ou seis moléculas, dependendo da estrutura (HSIEH e QUIRK, 1996). Assim, do ponto de vista prático, a adição de quantidades definidas de iniciador para uma reação é muito difícil (BANDERMANN *et al.*, 1985). Parte-se do pressuposto de que apenas a forma dissociada é capaz de reagir

com o monômero, enquanto as espécies associadas são muito pouco reativas (HOFMANS e VAN BEYLEN, 2005). Contudo, não há comprovação inequívoca de que essa afirmação seja verdadeira.

Algumas soluções são possíveis tanto para aumentar a solubilidade desses compostos quanto para evitar a formação de múltiplos sítios de iniciação. Fatores como a adição dos componentes em uma ordem particular, a realização da reação dentro de uma gama estreita de temperaturas e, principalmente, a presença da quantidade adequada de aditivos polares podem ser cruciais para o sucesso da reação. Segundo HOFMANS e VAN BEYLEN (2005), aditivos polares rompem os agregados, devido à capacidade de solvatação do cátion lítio; porém, o uso de aditivos pode causar efeitos indesejados na microestrutura dos polímeros obtidos (BANDERMANN *et al.*, 1985).

O desafio principal para a síntese dos iniciadores bifuncionais é que eles sejam mais estáveis, menos nucleofílicos e tenham sítios aniônicos primários com reatividade substancialmente similar à dos iniciadores monofuncionais e iguais entre si (WILLIS *et al.*, 2008). Com base nesses pressupostos, desenvolveu-se o seguinte conceito de preparação de iniciadores bifuncionais: diolefinas devem ser reagidas em solventes apolares na presença de excesso de n-BuLi. O precipitado eventualmente formado pelos compostos de lítio deve ser filtrado e lavado, enquanto os compostos monofuncionais de n-BuLi provavelmente se mantêm solução (BANDERMANN *et al.*, 1985).

A síntese de iniciadores bifuncionais tem sido normalmente feita com duas séries de compostos (Figura 2.13): uma que contém grupos laterais fenila e outra que apresenta os grupos fenila na cadeia principal (OBRIOT *et al.*, 1987). A reatividade depende da estabilidade da reação Li-C que, por sua vez, é influenciada pelos substituintes adjacentes (BANDERMANN *et al.*, 1985).

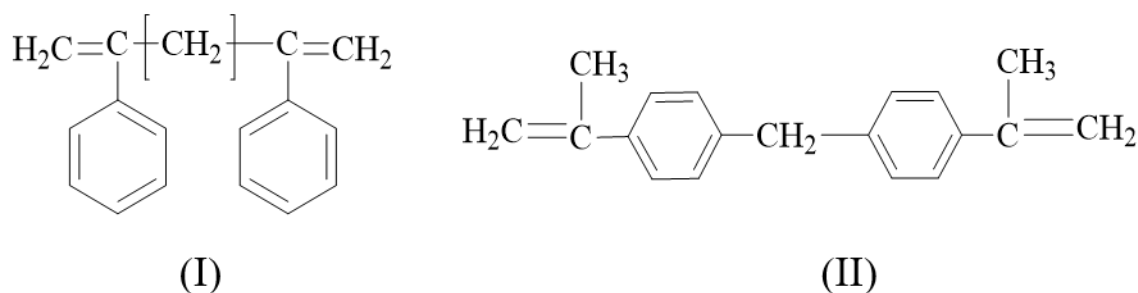


Figura 2.13: Séries de diolefinas capazes de formar iniciadores bifuncionais: (I) grupos fenila na lateral e (II) grupos fenila na cadeia principal.

BANDERMANN *et al.* (1985) descreveram que compostos derivados a partir da primeira série (I) foram os mais eficientes. Tais compostos são livres de oligômeros e as taxas de iniciação da polimerização de isopreno são mais rápidas. Esse grupo leva à formação de polímeros com menor dispersão, apesar da baixa solubilidade em tolueno, o que foi considerado um inconveniente para os autores. Já iniciadores preparados com a segunda série (II) são mais fáceis de preparar e mais baratos. Os iniciadores da primeira série exigem uma reação tipo “*wittig*” (aldeído ou cetona com ileto de fósforo), que geralmente leva a rendimentos baixos e produz óxidos de fosfina como subprodutos (OBRIOT *et al.*, 1987). BANDERMANN *et al.* (1985) revisaram diversos compostos inseridos nas duas séries (I e II), como mostrados na Figura 2.14.

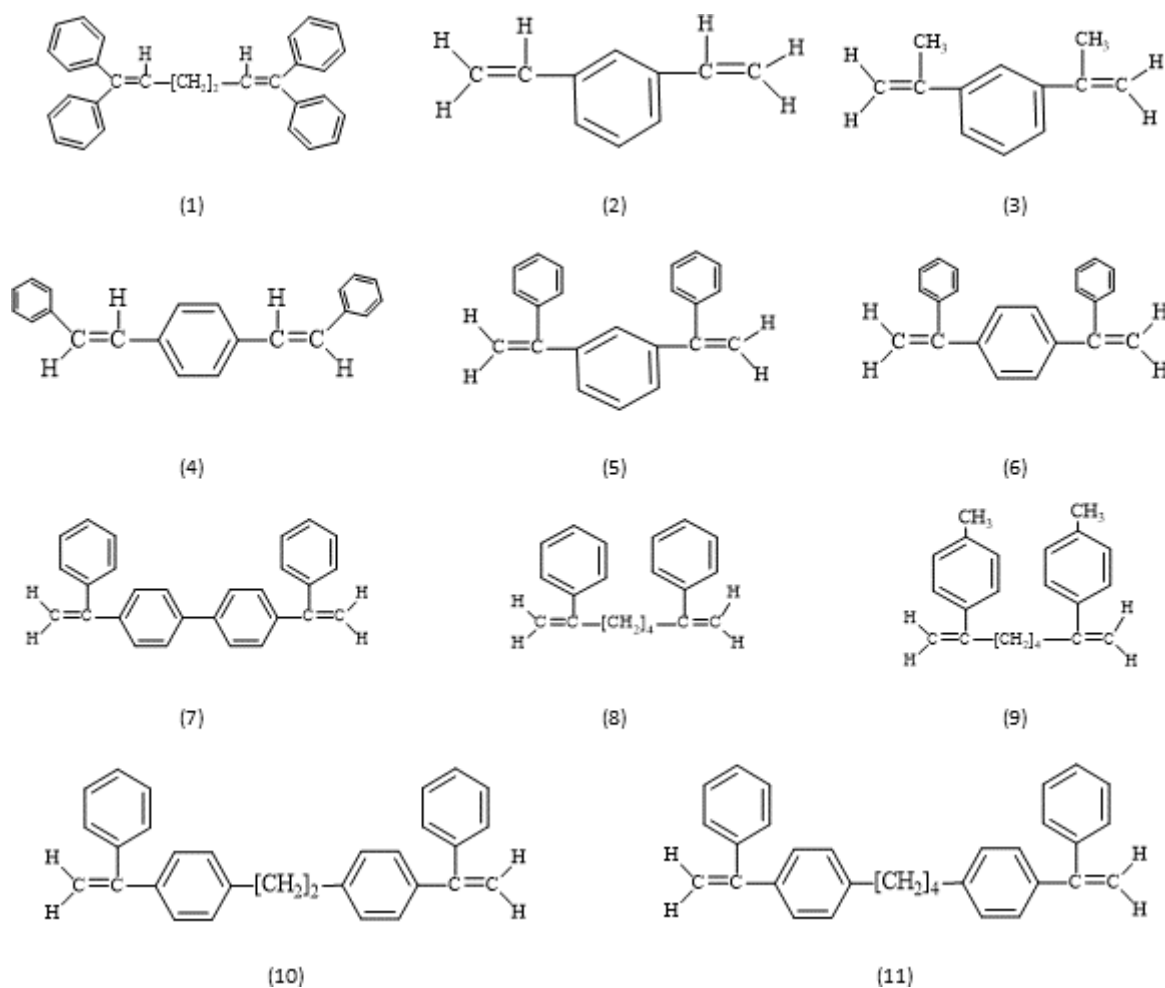


Figura 2.14: Moléculas utilizadas em estudos de produção de iniciadores aniônicos bifuncionais à base de lítio: (1) 1,1,6,6-tetrafenil-1,5-hexadieno; (2) 1,3-divinilbenzeno; (3) 1,4-bis(1-metilvinil)benzeno; (4) 1,4-bis(2-fenilvinil)benzeno; (5) 1,3-bis(1-fenilvinil)benzeno; (6) 1,4-bis(1-fenilvinil)benzeno; (7) 4,4-bis(1-fenilvinil)bifenil; (8) 2,7-difenil-1,7-octadieno; (9) 2,7-di-4-tolil-octadieno; (10) 1,2-bis(4-(1-fenilvinil)fenil)etano e (11) 1,4-bis(4-(fenilvinil)fenil)butano (adaptado de BANDERMANN *et al.* (1985)).

Os autores observaram que a síntese do iniciador bifuncional com a diolefina (1) apresentou reação de adição muito lenta. Já a reação conduzida com a diolefina (2) resultou em ausência de precipitado durante a reação de adição; porém, formaram-se monoaddutos e triaddutos. As reações conduzidas com as diolefinas (3) e (4) resultaram em produtos com baixa solubilidade em tolueno. Observaram também (Figura 2.15) que a iniciação para a reação conduzida com isopreno era mais rápida com os iniciadores produzidos com as diolefinas (8) e (9), quando comparadas com as velocidades de iniciação obtidas com os iniciadores formados com as diolefinas (5), (6), (7), (10) e (11), pois a ligação Li-C é mais bem estabilizada pela presença de dois grupos fenila ligados

aos centros ativos, que por um grupo alquila e um fenila.

Em termos de iniciação, a maior reatividade do iniciador (6a), obtido com a diolefina (6) quando comparado ao iniciador (5a), obtido com a diolefina (5) é uma consequência de contribuições de estruturas mesoméricas, em que duas cargas negativas estão uma ao lado da outra, o que não é possível com o iniciador (5a).

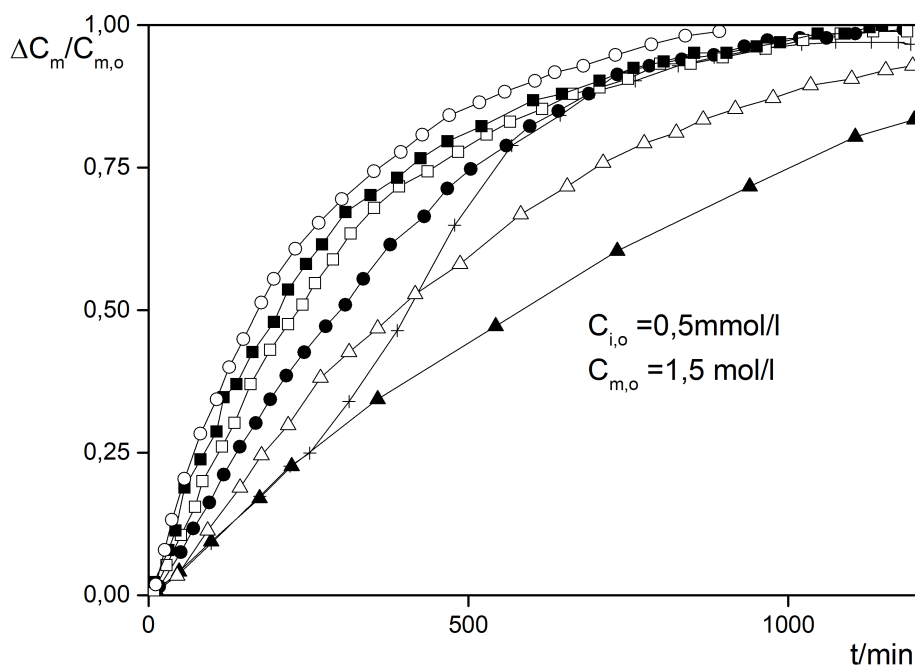


Figura 2.15: Curvas de conversão para a polimerização de isopreno em n-heptano com os iniciadores 5a (▲), 6a (△), 7a (+), 8a (○), 9a (■), 10a (□) e 11a (●); $C_{i,0}$ =concentração inicial do iniciador, $C_{m,0}$ = concentração inicial do monômero.

A menor reatividade do iniciador (7a), obtido com a diolefina (7) deve ser atribuída ao sistema conjugado e seus efeitos estabilizantes, que geram um elevado período de indução. Uma razão para isso pode ser a reatividade diferente da segunda ligação Li-C, após a iniciação da reação com isopreno numa extremidade, ou uma mudança do comportamento de associação durante a reação de iniciação. A iniciação lenta obtida com os iniciadores formados com as diolefinas (5), (6) e (7) produz polímeros com altas polidispersões (1,2-1,6). Além disso, dos iniciadores (5a), (6a) e (7a), apenas o iniciador (5a) apresentou solubilidade suficiente em tolueno. No entanto, ele pareceu ser inadequado para fins práticos, devido à lenta reação de iniciação e à larga distribuição de massas molares do polímero produzido.

Por conta da baixa solubilidade em tolueno, os iniciadores (8a) e (9a), produzidos

com as diolefinas (8) e (9), foram excluídos das avaliações, embora tenham produzido polímeros com baixas polidispersões e promovido rápida iniciação. O composto (10a), produzido com a diolefina (10) reagiu mais rapidamente que o composto (11a), produzido com a diolefina (11) provavelmente porque o composto (11a), com um maior número de grupos metileno, pode formar agregados intramoleculares, apesar de ambos terem solubilidade suficiente em tolueno. No entanto, os autores concluíram que a utilização do composto (11a) podia ser recomendada, pois, no que diz respeito ao custo de elaboração da diolefina (11), sua síntese começa com estireno, enquanto a síntese da diolefina (10) começa com *trans*-estilbeno, que é muito mais caro.

QUIRK e MA (1991) sintetizaram um iniciador bifuncional a partir da reação de adição entre *sec*-BuLi em 1,3-bis(1-feniletano)benzeno (Figura 2.16). Os autores observaram que a síntese é rápida e eficiente, quando se refere à conversão das duplas ligações do 1,3-bis(1-feniletano)benzeno. Observaram também que a constante de velocidade da segunda adição (K_2) era igual à da primeira (K_1) em solução de tolueno, mas numa ordem de magnitude maior que a observada em ciclohexano. Os autores também relataram que o iniciador era solúvel não só em hidrocarbonetos, mas também em ciclohexano, benzeno e tolueno (mesmo a $-20\text{ }^\circ\text{C}$) e que era funcional para a iniciação da polimerização de homopolímeros e copolímeros triblocos, resultando em materiais com estreitas distribuições de massas molares (QUIRK e MA, 1991).

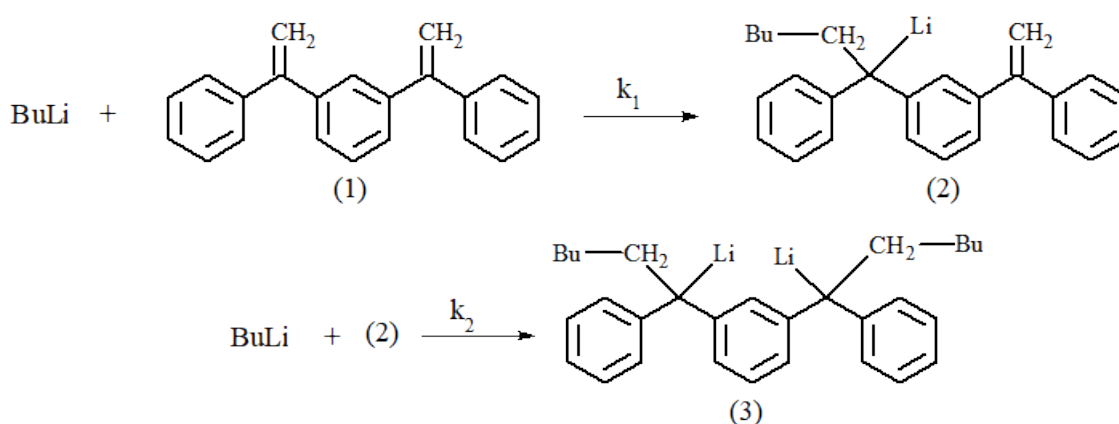


Figura 2.16: Reação entre *sec*-BuLi e 1,3-bis(1-feniletano)benzeno para síntese de iniciador bifuncional (Adaptado de QUIRK e MA (1991)).

OBRIOT *et al.* (1987) estudaram a adição de *tert*-BuLi em 1,2-bis(isopropenil-4-

fenil)etano e observaram que a segunda adição ocorria mais rapidamente do que a primeira, devido à conformação do precursor na presença do *tert*-BuLi associado ao monoaduto. WEINER *et al.* (1962) propuseram que esse fenômeno decorria do fato do *tert*-BuLi ser tetraédrico em solventes apolares, sendo que os átomos de lítio e carbono ocupariam os vértices de tetraedros interpenetrantes concêntricos. Há também a possibilidade da rotação da ligação $CH_2 - CH_2$ e dos anéis levarem a uma conformação barco (cerca de 39° entre os dois planos de benzeno), tornando as ligações duplas muito próximas.

BASTELBERGER e HÖCKER (1984) utilizaram compostos de divinilideno para a síntese de iniciadores dilítio, com aplicação na polimerização do butadieno e de butadieno e estireno em bloco. Esses compostos de divinilideno podem reagir com *sec*-BuLi, mas também podem atuar como agentes transferidores de elétrons, formando um ânion radical que se combina para formar os diânions diméricos. A Figura 2.17 mostra a estrutura dos compostos obtidos à base de divinilideno.

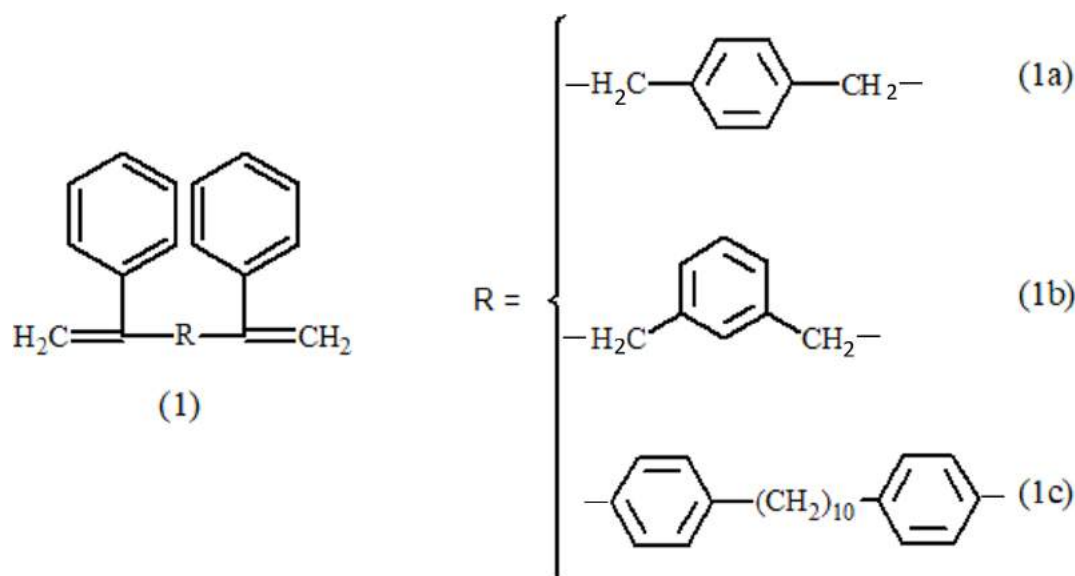


Figura 2.17: Possíveis estruturas para compostos à base de divinilideno (Adaptado de BASTELBERGER e HÖCKER (1984)).

Os autores escolheram o composto com o radical (1c), uma vez que a adição de *sec*-BuLi proporciona a formação de um composto solúvel organo-dilítio, com solubilidade em benzeno e tolueno de 10 mol/L. Esses autores observaram por meio de análises de RMN que também pode haver formação de espécies monolítio que, por meio de métodos

mais sofisticados de preparo, podem ser minimizadas, embora não possa ser evitada completamente. No entanto, à medida que aumenta a concentração de bifuncional, as velocidades de reação para o composto mono e bifuncional ficam similares, de modo que a presença do composto monofuncional é tolerável.

Como observado nesta seção, as pesquisas relacionadas ao uso de diolefinas capazes de formar iniciadores bifuncionais mostram que existem diversas moléculas promissoras; porém, muitas delas apresentam inconvenientes para a reação com o n-BuLi, o que motiva a continuação dos estudos e o teste de outras diolefinas, para o aprimoramento das técnicas existentes.

2.4 Divinilbenzeno (DVB)

Como mencionado anteriormente, diversas diolefinas dentro dos grupos (I) e (II) (Figura 2.13) são propensas a reagir com o n-BuLi, permitindo a síntese de um iniciador bifuncional. Tratando-se do composto (2) da Figura 2.14, o divinilbenzeno foi estudado por BANDERMANN *et al.* (1985) e por SANDERSON *et al.* (1999), que descreveram a síntese a baixa temperatura de um iniciador aniônico 1,4-bis(1-lítio-3-metilpentil)benzeno para polimerização de 1,3-butadieno. Os autores sugeriram que os dois grupos vinila do DVB podem ser ativados; portanto, espera-se que a reação ocorra de forma eficiente. No entanto, devido à estabilização por ressonância do composto monofuncional, a constante de velocidade para a primeira adição, K_1 , é significativamente mais elevada que a constante de velocidade para a segunda adição, K_2 . Porém, reações secundárias, K_3 , para formação do composto trifuncional, são possíveis de ocorrer. A Figura 2.18 descreve a reação entre p-DVB e sec-BuLi.

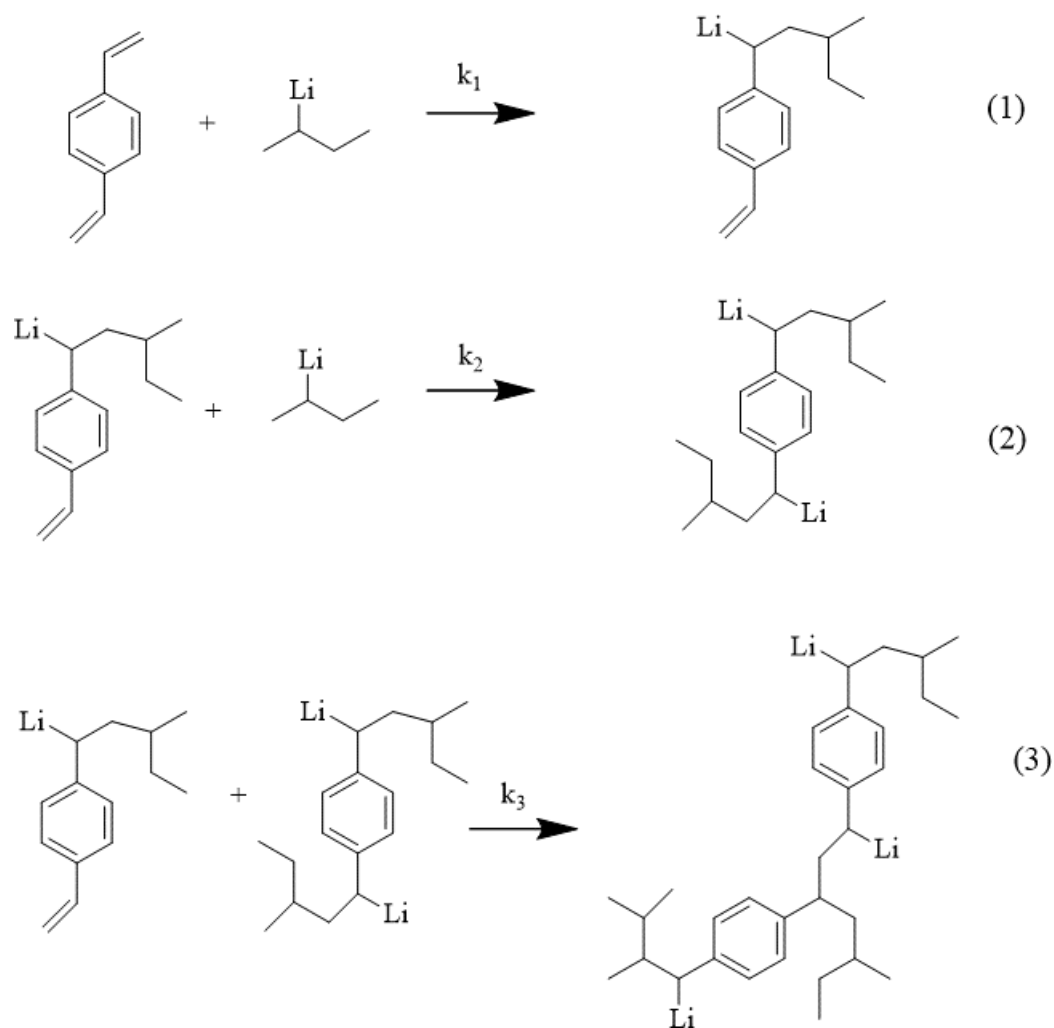


Figura 2.18: Possíveis reações entre *sec*-BuLi e DVB (adaptado de SANDERSON *et al.* (1999)).

Os autores citados obtiveram as espécies dilíio com rendimento de 83 % e espécies trifuncionais com rendimento de até 5 %, quando a reação foi feita a 0 °C. No entanto, quando feita a 60 °C, a formação de quantidades significativas de impurezas trifuncionais foi observada. Quando utilizaram 10 % de trietilamina (TEA), o meio reacional ficou homogêneo por 1 h a 0 °C; após esse tempo, precipitado foi formado, indicando a formação de espécies insolúveis multifuncionalizadas.

Com a utilização do modificador polar a 0 °C, apenas compostos bifuncionais (96 %) e monofuncionais (4 %) foram formados (Figura 2.19), uma vez que o efeito da ativação pela amina reduz a quantidade de compostos trifuncionais formados. Contudo, quantidades significativas de compostos trifuncionais foram obtidas a temperaturas mais elevadas, mesmo com baixas concentrações de TEA. Esse fenômeno é possível porque a

coordenação do TEA com íon lítio enfraquece as ligações de coordenação nos materiais insolúveis, tornando o sec-BuLi mais reativo.

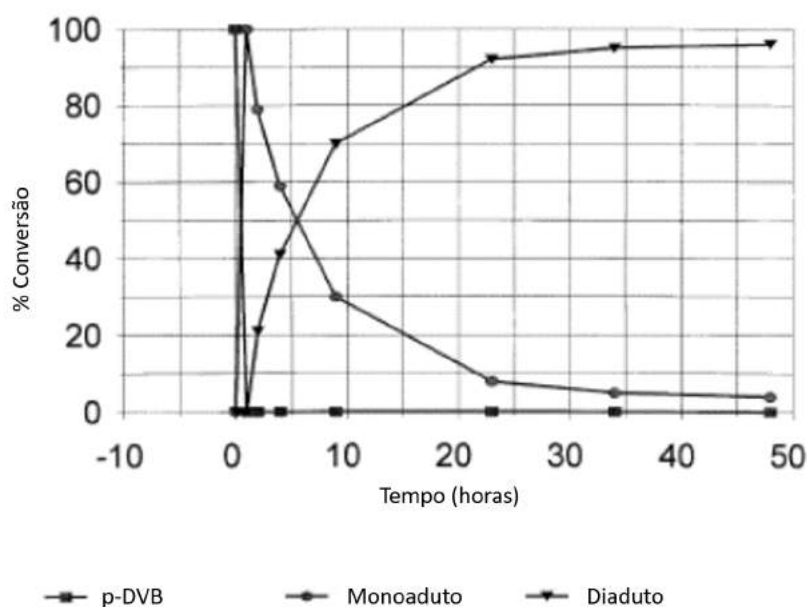


Figura 2.19: Evolução da conversão de DVB na reação entre sec-BuLi com p-DVB em tolueno a 0 °C na presença de 10 % de TEA em relação ao sec-BuLi (adaptado de SANDERSON *et al.* (1999)).

FOSS *et al.* (1977) estudaram a reação entre sec-BuLi e DVB na presença de excesso de TEA (4/1 – TEA/Li) e relataram a formação de um iniciador multifuncional com funcionalidade maior que 2. Os autores também observaram um aumento de polidieno com microestrutura 1,2, devido à presença do modificador polar.

Foi verificada por BEINERT *et al.* (1978) a reação estequiométrica entre sec-BuLi com mistura de isômeros de DVB (71 % m-DVB e 15 % p-DVB) em benzeno. Os autores concluíram que ocorreu a formação de um iniciador puro, útil e solúvel em hidrocarbonetos. Relataram também que a taxa de reação com m-DVB foi maior que com p-DVB e que nenhum composto tri ou tetrafuncional foi formado. Em contraste, BANDERMANN *et al.* (1985) relataram que as reações de oligomerização predominaram quando sec-BuLi foi adicionado ao m-DVB na temperatura ambiente, em hidrocarboneto, na ausência de aditivo polar, resultando em produto com funcionalidade maior que 2.

SUN *et al.* (2008) também utilizaram o DVB como diolefina para síntese de um iniciador bifuncional. Ao contrário dos outros autores, eles sintetizaram um prepolímero

de isopreno, que foi reagido na presença de THF, DVB e LHMI (lítio hexametilenemina) em ciclohexano, em razões de $I_p/THF/DVB/LHMI = 15/0,5/0,8/1$. O prepolímero formado continha diferentes números de centros ativos aniônicos capazes de iniciar a polimerização e formar polímeros em forma de estrela. Evidenciou-se, em particular, que o DVB comercial era composto por uma mistura de monômeros (p-DVB, m-DVB, p-Etilvinilbenzeno e m-Etilvinilbenzeno), sendo que após 100 min de reação, p-DVB e m-DVB reagiram completamente (Figura 2.20), tendo constantes de velocidade de propagação aparentes numa ordem de $p-DVB > m-DVB > I_p > m-EVB > p-EVB$, como pode ser visto na Tabela 2.4.

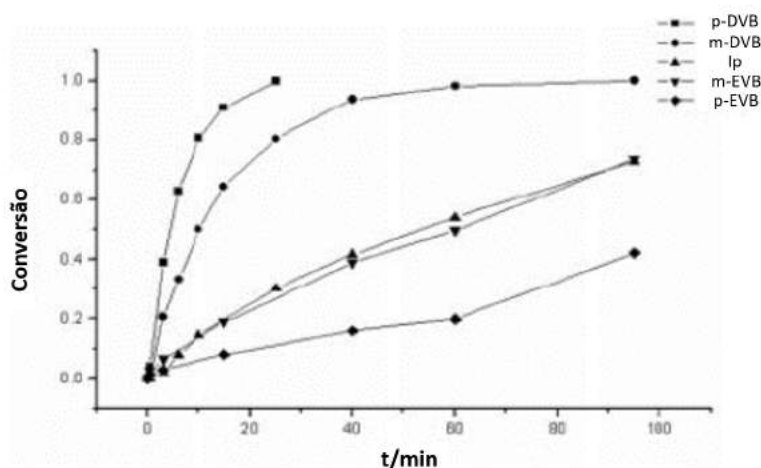


Figura 2.20: Evolução da conversão para diferentes monômeros, usando o catalisador multifuncional (adaptado de SUN *et al.* (2008)).

Tabela 2.4: Taxa de propagação aparente K_p'' para diferentes monômeros, usando o catalisador multifuncional (adaptado de SUN *et al.* (2008)).

Monômero	K_p''/min
p-DVB	0,161
m-DVB	0,068
p-EVB	0,00516
m-EVB	0,0113
Ip	0,0136

De modo geral, os autores divergem sobre as propriedades e vantagens relativas de iniciadores bifuncionais obtidos com o uso do DVB como diolefina. A vantagem do DVB é o baixo custo e o fácil manuseio; no entanto, não há um consenso quanto à formação de um produto homogêneo.

2.5 Diisopropenilbenzeno (DIB)

Vários caminhos e diferentes reagentes têm sido estudados para obter iniciadores bifuncionais à base de lítio e foram revisados por diversos grupos de pesquisa. O DIB é uma das diversas diolefinas estudadas como potencial reagente para a síntese destes iniciadores e ganhou atenção considerável devido à boa solubilidade em hidrocarbonetos e à baixa temperatura teto, que previne a homopolimerização. No entanto, a associação de diiniciadores e a adição de aditivos polares afetam o processo de diiniciação (LI e TSIANG, 2000).

BEINERT *et al.* (1978) relataram que a adição de duas moléculas de *sec*-BuLi a uma de DIB produziu um iniciador bifuncional útil e solúvel em solventes apolares. LUTZ *et al.* (1982c) estudaram a síntese do diaduto em temperaturas variando entre 35-52 °C sem a utilização de qualquer aditivo polar. Também propuseram que as duas ligações duplas são reativas; porém, que a primeira adição é mais rápida que a segunda.

A literatura sugere que esse tipo de reação pode levar à geração de agregados, formados devido à interação de fortes cargas iônicas, que resultam em espécies insolúveis e associadas tridimensionalmente. Visando à quebra de tais agregados, frequentemente utilizam-se pequenas quantidades de modificadores polares (HOFMANS e VAN BEYLEN, 2005). Assim, o iniciador de dilítio pode permanecer sob forma não associada e, portanto, solúvel, enquanto os agregados não são formados (LI e TSIANG, 2000).

FOSS *et al.* (1977) fizeram a reação em ciclohexano na presença de um modificador polar (TEA) e observaram a formação de um produto difuncional e estabilizado em relação à prevenção da oligomerização. Eles utilizaram 0,1 mols de TEA por mol de lítio, com posterior fixação de cinco unidades de isopreno por átomo de lítio, obtendo

um iniciador eficiente e com boa solubilidade em solventes orgânicos. KAMIENSKI *et al.* (1985) adicionaram quantidades equimolares de TEA ao sec-BuLi, obtendo bom rendimento para a formação de um iniciador útil e com excelente estabilidade. FETTERS *et al.* (1979) estudaram a litiação do DIB em benzeno, utilizando sec-BuLi, e avaliaram a funcionalidade do iniciador na síntese de um copolímero tribloco de PMMA-PBD-PMMA (JOU *et al.*, 1997).

Por outro lado, resultados diferentes foram obtidos por CAMERON e BUCHAN (1979), que mostraram que a litiação conduziu a uma mistura de iniciadores bi e polifuncionais, ao invés de iniciadores apenas bifuncionais. YU *et al.* (1994, 1996a) apresentaram resultados da avaliação da síntese de um diaduto, mostrando que o diaduto se comportava como um monoiniciador em solventes do tipo hidrocarboneto, mesmo na presença de TEA em proporção molar de 1/10 TEA/Li (JOU *et al.*, 1997). HOFMANS e VAN BEYLEN (2005) mostraram que a síntese do iniciador, mesmo com a adição de agentes complexantes, resultou na mistura de diferentes produtos, decorrentes de reações secundárias.

HOFMANS e VAN BEYLEN (2005) utilizaram o dureno (1,2,4,5-tetrametilbenzeno) como modificador polar. As Figuras 2.21 e 2.22 mostram os gráficos de GPC dos produtos obtidos com e sem a utilização dos aditivos polares. Observa-se que, sem a utilização do aditivo, obteve-se um perfil bimodal, ambos com massas molares menores que a obtida com o aditivo. Isso se deveu ao fato do tert-BuLi não ter sido capaz de reagir com todo o m-DIB presente, o que levou à oligomerização.

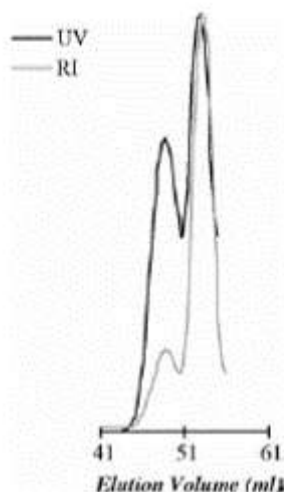


Figura 2.21: Distribuição de massas molares do iniciador de dilítio sintetizado na presença de dureno (adaptado de HOFMANS e VAN BEYLEN (2005)).

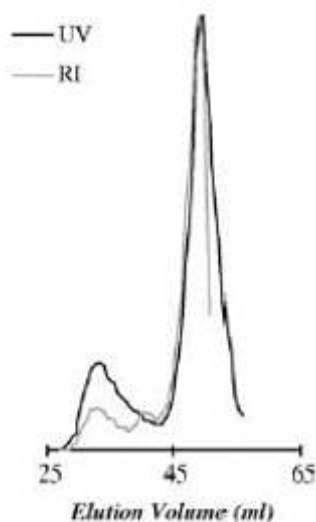


Figura 2.22: Distribuição de massas molares do iniciador dilítio sintetizado sem presença de dureno (adaptado de HOFMANS e VAN BEYLEN (2005)).

Utilizando DIB como precursor do iniciador difuncional, deve-se ter especial preocupação com respeito à oligomerização. Para evitar esse efeito, é necessário o uso de temperaturas acima da temperatura teto; porém, a condição ideal do preparo tem sido motivo de alguma discussão. LUTZ *et al.* (1982c) utilizaram uma temperatura por volta de 30 °C; BEINERT *et al.* (1978) relataram a reação reversível do DIB em THF em uma temperatura próxima da temperatura ambiente; e YU *et al.* (1996a) observaram que a polimerização aniônica do DIB ocorre mesmo a 50 °C em ciclohexano, o que indica que a temperatura teto do 1,3-DIB pode ser maior que usualmente reportado.

JOU *et al.* (1997) estudaram a síntese do diaduto e a funcionalização do polímero produzido com esse iniciador. Os autores utilizaram uma temperatura de 20 °C e uma razão molar de TEA/n-BuLi de 0,8, obtendo conversões superiores a 96 % após 10 h de reação, mesmo com a formação de oligômeros, que desapareceram quando a reação foi feita a 50 °C. Os autores também fizeram as reações a 0 °C e obtiveram uma mistura que continha n-BuLi e monoaduto, além do iniciador bifuncional.

Mesmo com uma quantidade predominantemente bifuncional, os autores concluíram que o iniciador se comportava essencialmente como um iniciador monofuncional. No entanto, embora uma extremidade C-Li estivesse inativa para iniciar a reação, as duas extremidades foram capazes de reagir com oxetano, formando terminais α,ω -hidroxila no polibutadieno.

A reação de adição de sec-BuLi em DIB é muito mais lenta na temperatura ambiente em ciclohexano, quando comparada ao uso do benzeno, não ocorrendo a formação de gel. A Figura 2.23 mostra a distribuição de massas molares do produto feito a 50 °C em ciclohexano. Pode-se evidenciar que o composto de massa molar mais elevada tende a desaparecer, enquanto o produto de reação consiste principalmente em diaduto e dímero. A despolimerização do oligômero é maior quando a temperatura é elevada (YU *et al.*, 1996a).

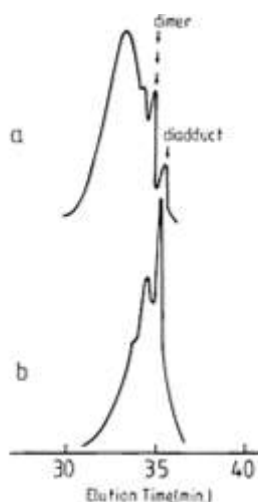


Figura 2.23: Análise de GPC dos oligômeros de 1,3-DIB (sec-BuLi/1,3-DIB com razão molar igual a 2; 50 °C; em ciclohexano): (a) após 1 h; (b) após 20 h (adaptado de YU *et al.* (1996a)).

A razão molar das concentrações de tert-BuLi e m-DIB tem que ser igual a 2. Relações mais elevadas resultam em excesso de tert-BuLi e, portanto, pode levar à contaminação com dibloco na síntese de copolímero tribloco. A relação mais baixa leva a um excesso de m-DIB, o que resulta em moléculas de iniciadores multifuncionais, devido à oligomerização (HOFMANS e VAN BEYLEN, 2005).

De modo geral, pode-se considerar que o DIB é uma molécula promissora para os estudos de síntese de um iniciador bifuncional. O DIB se mostra, acima de tudo, viável economicamente, sendo de fácil manuseio e permitindo bom controle reacional.

2.6 Abordagem

Em termos de busca de anterioridades sobre estudos de diferentes iniciadores bifuncionais, a abordagem proposta adiante está baseada em uma busca bibliográfica extensiva literatura especializada, utilizando principalmente a plataforma *SCOPUS* (<http://www.scopus.com>) para busca de artigos, com as palavras-chaves: *Bifunctional initiator*, *Bifunctional initiator sbr*, *Bifunctional initiator ssbr*, *Bifunctional initiator styrene butadiene*, *Bifunctional initiator styrene-butadiene*, *Initiator to sbr*, *Diisopropenylbenzene*, *Divinylbenzene*. Inicialmente, a pesquisa foi realizada procurando textos que continham as palavras-chave no *Título*, *Resumo* e nas *Palavras-Chave*. No entanto, essa estratégia não se mostrou muito adequada, uma vez que a busca gerava muito material repetido e fora do escopo de interesse. Dessa forma, a pesquisa foi refinada em uma segunda etapa para o aparecimento das palavras-chave apenas no *Título* dos trabalhos. A ideia foi de privilegiar os trabalhos mais relevantes; ou seja, aqueles que atingiram um maior número de pesquisadores e foram mais citados, destacando os principais grupos de pesquisa, instituições e países aos quais esses grupos estão associados. Consideraram-se documentos com o tema central sobre a síntese de iniciadores bifuncionais para iniciação do copolímero estireno-butadieno em solução (SSBR).

Quando a pesquisa foi feita com as palavras-chave agregadas na forma “*Bifunctional initiator sbr*”, “*Bifunctional initiator ssbr*”, “*Bifunctional initiator styrene butadiene*”,

“*Bifunctional initiator styrene-butadiene*”, nenhum documento foi encontrado. Quando utilizada a forma agregada “*Initiator to sbr*”, 3 documentos foram encontrados, embora nenhum deles estivesse relacionado ao escopo do projeto.

- Bifunctional initiator

A pesquisa conduzida com as palavras-chave *Bifunctional initiator* levou a 112 documentos, com média de 3 artigos por ano, caracterizando um número relativamente baixo de artigos e uma frequência inventiva também baixa, permitindo inferir que os estudos em torno do tema têm bastante potencial para ser explorado e que poucos grupos têm sido mantidos ativos na área. A Figura 2.24 ilustra a distribuição de trabalhos ao longo dos anos.

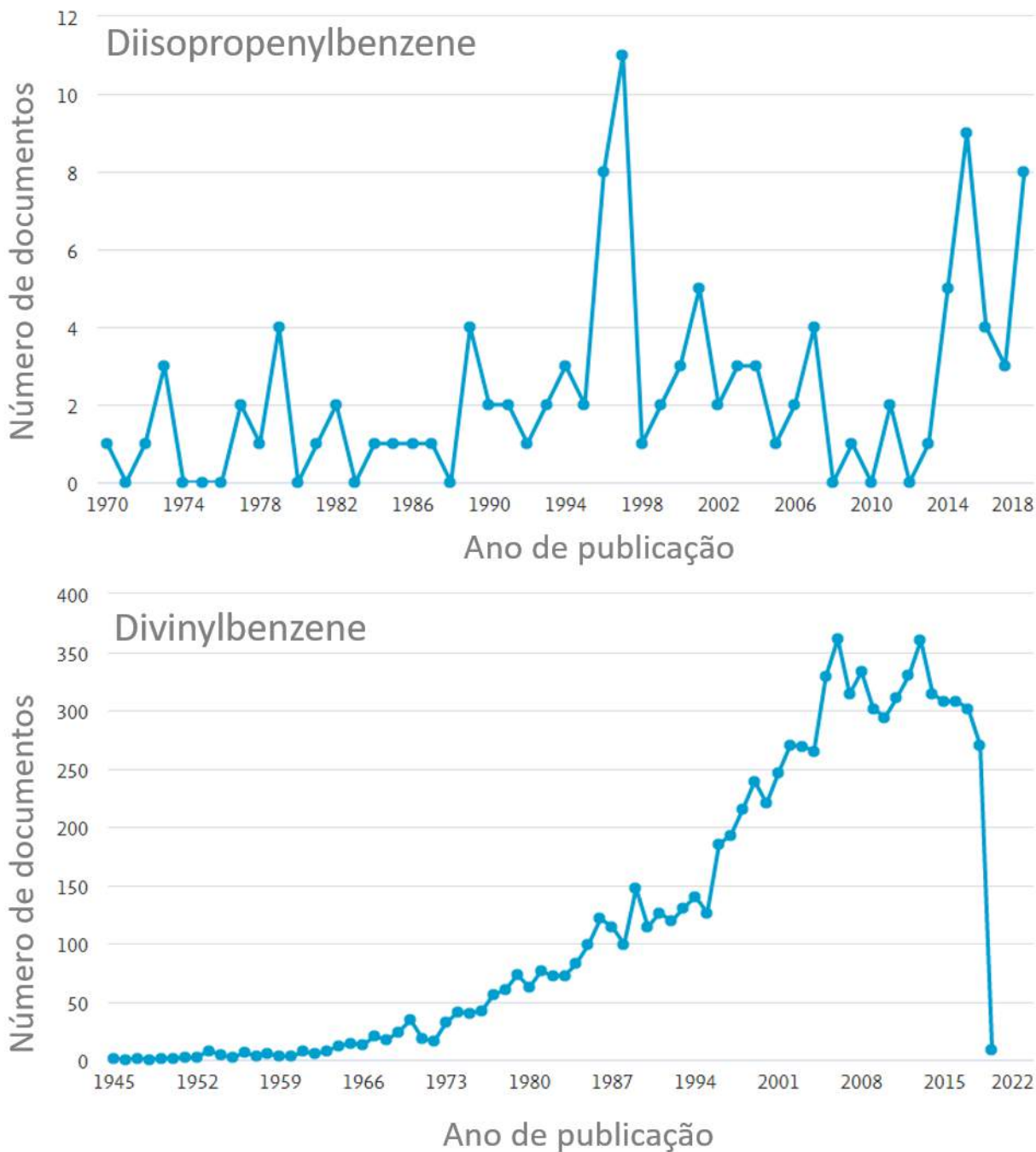


Figura 2.24: Distribuição de publicações por ano, utilizando as palavras *Bifunctional initiator* como palavra-chave.

Do total de documentos encontrados com as palavras-chave em questão, muitos tratam de sistemas distintos do proposto na presente Tese, como os sistemas radicalares de reação. Aqueles que mais se aproximam do escopo desejado não tratam especificamente do tema. A Tabela 2.5 exibe os 10 trabalhos mais relevantes do levantamento obtido, em função do maior número de citações.

Tabela 2.5: Artigos mais citados, utilizando as palavras-chave *Bifunctional initiator*.

#	Documento	Número de Citações
1	<p>Título: Living carbocationic polymerization of isobutylene with blocked bifunctional initiators in the presence of di-tert-butylpyridine as a proton trap. Autores: GYOR <i>et al.</i> (1992) Revista: Journal of Macromolecular Science, Part A 29(8), pp. 639-653</p>	149
2	<p>Título: Enzymatic ring-opening polymerization and atom transfer radical polymerization from a bifunctional initiator [5] Autores: MEYER <i>et al.</i> (2002) Revista: Macromolecules 35(8), pp. 2873-2875</p>	101
3	<p>Título: Poly(lactide)-block-poly(HEMA) Block Copolymers: An orthogonal one-pot combination of ROP and ATRP, using a bifunctional initiator. Autores: WOLF <i>et al.</i> (2009) Revista: Macromolecules 42(15), pp. 5622-5628</p>	81
4	<p>Título: Kinetic model for short-cycle bulk styrene polymerization through bifunctional initiators. Autores: VILLALOBOS <i>et al.</i> (1991) Revista: Journal of Applied Polymer Science 42(3), pp. 629-641</p>	71
5	<p>Título: Synthesis of a bifunctional initiator for controlled Kumada catalyst-transfer polycondensation/nitroxide-mediated polymerization and preparation of poly(3-hexylthiophene)-polystyrene block copolymer therefrom. Autores: KAUL <i>et al.</i> (2010) Revista: Macromolecules 43(1), pp. 77-81</p>	69
6	<p>Título: Bifunctional initiators: Synthesis, characterization, and initiator properties of azo-benzoin initiators. Autores: ÖNEN e YAGCI (1990) Revista: Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry 27(6), pp. 743-753</p>	47

Table 2.5 continuação da página anterior

7	Título: Modeling of free-radical polymerization of styrene by bifunctional initiators. Autores: CHOI e LEI (1987) Revista: AIChE Journal 33(12), pp. 2067-2076	44
8	Título: Bifunctional initiators. III. Photochemical synthesis of block copolymers of styrene and methyl methacrylate with the aid of azo-benzoin initiators. Autores: YAGCIRC;CI e ÖNEN (1991) Revista: Journal of Macromolecular Science: Part A -Chemistry 28(1), pp. 129-141	43
9	Título: Living carbocationic polymerization - XII. Telechelic polyisobutylenes by a sterically hindered bifunctional initiator. Autores: WANG <i>et al.</i> (1987) Revista: Polymer Bulletin 17(3), pp. 205-211	42
10	Título: Kinetic modeling of free radical polymerization of styrene initiated by the bifunctional initiator 2,5-dimethyl-2,5-bis(2-ethyl hexanoyl peroxy)hexane. Autores: CAVIN <i>et al.</i> (2000) Revista: Polymer 41(11), pp. 3925-3935	38

O trabalho com maior número de citações foi publicado em 1992 e é referente à polimerização do isobutileno, utilizando iniciadores bifuncionais à base de éteres. Como essa polimerização é iônica, assim como a polimerização de estireno e butadieno à base de n-BuLi, algumas informações foram relevantes para o desenvolvimento da Tese. De modo geral, os materiais mais citados não apresentaram similaridade com o objetivo da Tese. Os artigos que estão inseridos no escopo da Tese serão discutidos adiante, ao longo deste documento.

- Diisopropenybenzene e Divinylbenzene

A pesquisa conduzida com essas duas palavras-chave separadamente resultou no aparecimento de 113 documentos para a palavra-chave “*Diisopropenybenzene*” e 8818 documentos para a palavra-chave “*Divinylbenzene*”. O perfil de distribuição dos documentos ao longo dos anos pode ser visto na Figura 2.25. A Tabela 2.6 ilustra os 10 artigos mais relevantes encontrados com essas palavras-chave. Esse perfil de publicação e produção indica que tanto o DVB como o DIB têm sido muito utilizados como objetos de pesquisa de polímeros, embora sejam

frequentemente usados como aditivos para ajuste de massas molares médias e promoção de reticulação e, não necessariamente, como diolefina para síntese de iniciadores bifuncionais . Esse é um tema muito curioso.

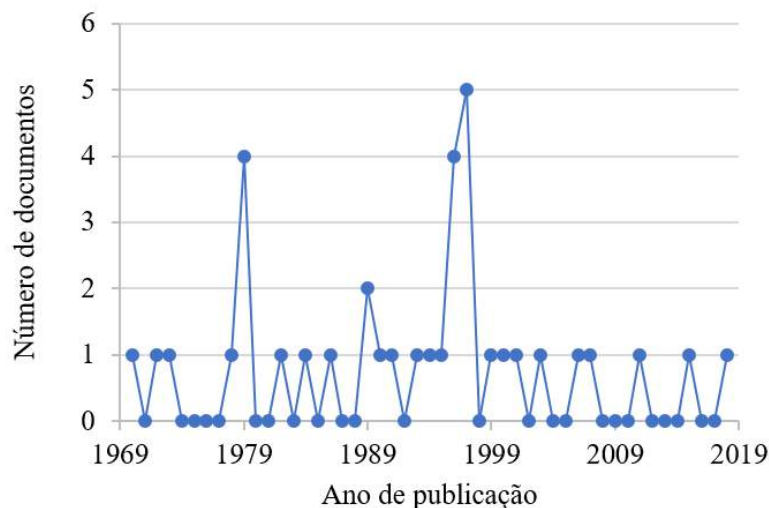


Figura 2.25: Distribuição de publicações por ano, utilizando as palavras "Diisopropenybenzene" e "Divinylbenzene" como palavras-chave.

Tabela 2.6: Artigos mais citados, utilizando as palavras-chave "Diisopropenybenzene" e "Divinylbenzene" como palavras-chave.

#	Documento	Número de Citação
1	<p>Título: Fluorescence probes for evaluating chain solvation in network polymers. An analysis of the solvato chromic shift of the dansyl probe in macroporous styrene-divinylbenzene and styrene-diisopropenylbenzene copolymers.</p> <p>Autores: SHEA <i>et al.</i> (1989)</p> <p>Revista: Macromolecules 22(5), pp. 1722-1730</p>	81
2	<p>Título: Hyperbranched polymers from divinylbenzene and 1,3-diisopropenylbenzene through anionic self-condensing vinyl polymerization.</p> <p>Autores: BASKARAN (2003)</p> <p>Revista: Polymer 44(8), pp. 2213-2220</p>	73
3	<p>Título: Difunctional initiators based on 1,3-diisopropenylbenzene. 3. Synthesis of a pure dilithium adduct and its use as difunctional anionic polymerization initiator.</p> <p>Autores: YU <i>et al.</i> (1996c)</p> <p>Revista: Macromolecules 29(8), pp. 2738-2745</p>	46

Table 2.6 continuação da página anterior

4	Título: Efficiency of the sec-Butyllithium/m-Diisopropenylbenzene Diadduct as an Anionic Polymerization Initiator in Apolar Solvents. Autores: YU <i>et al.</i> (1994) Revista: Macromolecules 27(21), pp. 5957-5963	44
5	Título: Difunctional initiator based on 1,3-diisopropenylbenzene. 2. Kinetics and mechanism of the sec-butyllithium/1,3-diisopropenylbenzene reaction Autores: YU <i>et al.</i> (1996a) Revista: Macromolecules 29(5), pp. 1753-1761	36
6	Título: Addition of sec-butyllithium to m-diisopropenylbenzene. Autores: CAMERON e BUCHAN (1979) Revista: Polymer 20(9), pp. 1129-1132	30
7	Título: Functionalizable branched poly(ethylene oxide)s grafted from poly(1,3-diisopropenylbenzene) backbones Autores: S. NARAGHI <i>et al.</i> (1999) Revista: Macromolecular Rapid Communications 20(3), pp. 122-126	26
8	Título: Hydroformylation of m-diisopropenylbenzene and 1-isopropyl-3-isopropenylbenzene for the preparation of the fragrance Florhydral [®] Autores: PAGANELLI <i>et al.</i> (2006) Revista: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 247(1-2), pp. 138-144	25
9	Título: Difunctional initiator based on 1,3-diisopropenylbenzene. IV. Synthesis and modification of polyalkyl methacrylate-b-styrene-b-butadiene-b-styrene-b-alkyl methacrylate (MSBSM) thermoplastic elastomers. Autores: YU <i>et al.</i> (1996b) Revista: Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 34(11), pp. 2221-2228	22
10	Título: Anionic polymerization of p-diisopropenylbenzene in tetrahydrofuran: Reactivity of pendent double bond. Autores: OKAMOTO e MITA (1978) Revista: J Polym Sci Polym Chem Ed 16(6), pp. 1187-1195	16

Os dez artigos mais relevantes identificados, com base no número de citações tratam basicamente da utilização do DIB e do DVB como reagentes para a condução de polymerizações aniônicas, seja como insumo para a síntese de iniciadores bifuncionais ou como comonômero. Em todos os casos em que foram utilizados para a síntese de iniciadores com funcionalidade maior que um, foi relatada a

utilização de modificadores polares (éteres e aminas) para melhorar a solubilidade e reatividade do iniciadores em solventes apolares.

As informações retiradas desses artigos foram de grande importância para a condução do presente trabalho, tendo em vista o direcionamento proposto a seguir. Deve-se notar que os documentos são relativamente antigos, o que sugere a existência de algum gargalo relevante de processo, embora também sugira a existência de oportunidades para o aprimoramento da síntese e elucidação de dúvidas que eventualmente existam. Vale também salientar o aparecimento recorrente de alguns autores nos trabalhos mais citados da literatura. A Figura 2.4 ilustra os dez autores com maior número de publicações relacionadas ao tema abordado, ratificando a importância dos pesquisadores Teyssié, Ph., Jérôme, R e Yu, Y.S. do Centro para Educação e Pesquisa em Macromoléculas (CERM) da Universidade de Liege na Bélgica. Observa-se uma vez mais o número relativamente baixo de publicações, caracterizando a baixa atividade inventiva da área.

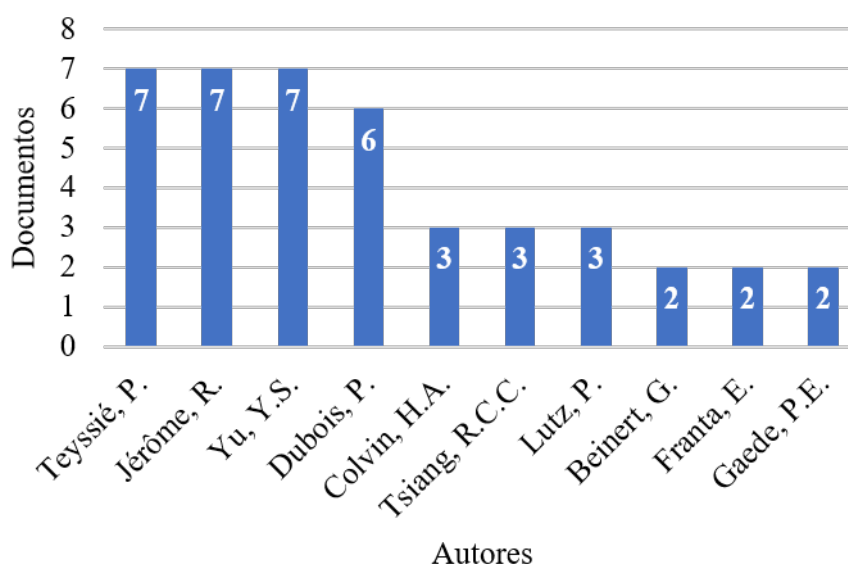


Figura 2.26: Autores com maiores números de publicações no tema proposto. A pesquisa foi feita utilizando as palavras-chave “*Diisopropenybenzene*” e “*Divinylbenzene*”.

Capítulo 3

Síntese e Desenvolvimento de Iniciadores Bifuncionais

O presente capítulo apresenta inicialmente uma breve introdução ao tema proposto. Com base na revisão apresentada no Capítulo 2, propuseram-se abordagens para o desenvolvimento de iniciadores bifuncionais utilizando diferentes diolefinas como matriz para ancoragem dos sítios de lítio, responsáveis pela iniciação e propagação das cadeias poliméricas.

3.1 Introdução

Compostos à base de *sec*-butil lítio (*sec*-BuLi) e *n*-butil-lítio (*n*-BuLi) têm sido geralmente utilizados como iniciadores monofuncionais para polimerizações aniônicas de monômeros vinílicos e dienos (CARLOTTI *et al.*, 2009). No entanto, muito esforço tem sido dedicado ao desenvolvimento de iniciadores bifuncionais do tipo organo-lítio, que possam ser aplicados em polimerizações de diferentes monômeros em soluções aniônicas, em solventes não polares (FETTERS *et al.*, 1979; LI e TSIANG, 2000; OBRIOT *et al.*, 1987; QUIRK e MA, 1991).

A preparação de resinas poliméricas com iniciadores bifuncionais pode oferecer muitas vantagens, quando comparada com a utilização de iniciadores monofuncionais. Por exemplo, à medida que as cadeias de polímero crescem ao longo de duas direções

simultaneamente, o tempo de polimerização pode ser reduzido e o tamanho médio das cadeias pode ser aumentado. Além disso, o uso de iniciadores bifuncionais possibilita a redução do número de etapas do processo, quando se deseja sintetizar polímeros triblocos do tipo ABA (BANDERMANN *et al.*, 1985). A Figura 3.1 ilustra o esquema de copolimerização com iniciadores monofuncionais e bifuncionais.

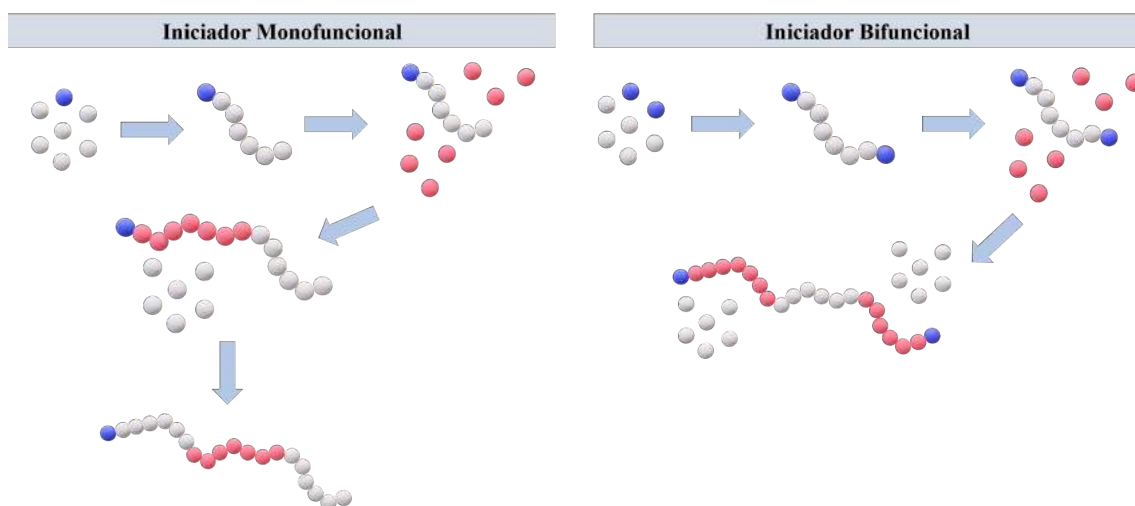


Figura 3.1: Esquema ilustrativo das polimerizações com iniciação monofuncional e bifuncional.

A síntese de iniciadores bifuncionais tem sido frequentemente realizada por meio da reação entre uma diolefina em excesso de $n\text{-BuLi}$ em solventes não-polares. Estes compostos diolefínicos geralmente contêm grupos fenila que podem ser inseridos diretamente como constituintes da cadeia principal de carbono ou como substituintes laterais (OBRIOT *et al.*, 1987; QUIRK e MA, 1991). No entanto, esta técnica não resulta necessariamente em iniciadores bifuncionais solúveis, com arquitetura molecular bem definida (YU *et al.*, 1996a,b,c). A técnica pode gerar também frações iniciadoras que contêm mais de dois centros ativos, permitindo oligomerização indesejada da diolefina e reticulação (WILLIS *et al.*, 2008). Além disso, a possível reincorporação de cadeias insaturadas e aglomeração de cadeias pode levar à formação de frações insolúveis que são muito pouco reativas (CAZUMBÁ *et al.*, 2018a).

Dentre as diolefinas, o uso de moléculas que contêm o grupamento fenila na cadeia carbônica principal tem sido frequentemente sugerido, uma vez que são mais baratas e mais fáceis de manusear do que aquelas cujos grupamentos fenila se encontram nas

cadeias laterais. Exemplo de diolefina com grupamento fenila na cadeia principal é o divinilbenzeno (DVB), uma diolefina relativamente barata e que pode ser usada para produzir iniciadores multifuncionais. Conforme observado por SANDERSON *et al.* (1999), os dois grupos vinílicos dessa diolefina são ativos e podem ser usados para a produção de iniciadores aniônicos bifuncionais. Assim, a formação de um iniciador bifuncional baseado nessas diolefinas depende apenas da definição das condições de reação mais apropriadas.

Outra escolha promissora de diolefina é o diisopropenilbenzeno (DIB), devido à boa solubilidade em hidrocarbonetos e baixa temperatura teto, que previne a homopolimerização espontânea (YU *et al.*, 1996a). No entanto, a associação de iniciadores e a adição de aditivos polares afetam o processo de iniciação, como apontado por FETTERS *et al.* (1979); LI e TSIANG (2000); QUIRK e MA (1991).

Em geral, os iniciadores bifuncionais são pouco solúveis em solventes não-polares e tendem a formar múltiplos sítios de iniciação. Possíveis alternativas para compensar a baixa solubilidade dos iniciadores incluem a definição de uma ordem particular para a adição dos componentes da reação, realizando a reação dentro de uma faixa estreita de temperaturas, e, especialmente, a adição de quantidades apropriadas de aditivos polares (CAZUMBÁ *et al.*, 2018b).

De acordo com WILLIS *et al.* (2008), os aditivos polares têm a função de gerar espécies iônicas altamente reativas por meio da desprotonação de ácidos fracos ou da complexação dos cátions de lítio (HALASA *et al.*, 2012). Os aditivos polares típicos são os éteres (LO *et al.*, 1994), como o 2,2-ditetrahydrofurilpropano (DTHFP), e as aminas (WILLIS *et al.*, 2008). No entanto, o uso desses aditivos também pode exercer efeitos significativos sobre a reação entre a diolefina e o n-BuLi, levando à produção de diferentes iniciadores (BANDERMANN *et al.*, 1985). O uso de aditivos polares também pode levar ao aumento dos teores de vinila do material polimérico (HALASA *et al.*, 2010).

Além do uso de modificadores polares, outra alternativa possível para minimizar a oligomerização das cadeias e a formação de cadeias muito longas diz respeito à modificação da temperatura de preparo do catalisador, especialmente quando é utilizado

DIB. LUTZ *et al.* (1982a) relataram sínteses de catalisadores bem sucedidas, quando as reações foram realizadas à temperatura ambiente, enquanto SHAIKH *et al.* (1980) observaram a oligomerização de DIB mesmo a 50 °C. Particularmente, YU *et al.* (1996a) sugeriram a ocorrência de degradação térmica das cadeias de polímero, quando as reações foram conduzidas acima de 50 °C. De acordo com YU *et al.* (1996a), a diminuição da temperatura de preparação do catalisador exerce um efeito muito maior na adição das cadeias do que nas etapas de reação restantes, favorecendo a formação do produto desejado. De modo geral, a produção de iniciadores mais estáveis e menos nucleofílicos, com sítios aniônicos primários e com reatividades similares, quando comparados aos iniciadores monofuncionais, constituem os principais desafios para a síntese.

Com base nas observações anteriores, o presente trabalho investiga a síntese de iniciadores bifuncionais por meio de reações entre n-BuLi e DVB e entre o n-BuLi e o m-DIB. As polimerizações de solução de estireno foram então utilizadas para avaliar os desempenhos dos iniciadores produzidos, uma vez que a síntese de poliestireno é bem conhecida. Além disso, a calibração do equipamento de cromatografia de permeação de gel é feita usualmente com esse tipo de polímero, o que confere maior confiança nos resultados.

Embora alguns grupos de pesquisa tenham estudado a síntese de iniciadores aniônicos bifuncionais usando diolefinas, existe uma controvérsia significativa sobre a utilização ou não de modificadores polares durante a síntese do catalisador. Em particular, os relatos da literatura sobre o uso de 2,2-ditetrahydrofurilpropano (DTHFP) como modificador polar para a produção de iniciadores aniônicos bifuncionais são limitados a aplicações relacionadas à síntese de borrachas de estireno-butadieno, com o objetivo principal de modificar a microestrutura dos polímeros obtidos. Sendo assim, toda a atividade experimental aqui proposta está associada a significativo caráter original.

3.1.1 Comentários Complementares

Ainda que existam diversas referências na literatura a respeito da síntese de iniciadores bifuncionais, utilizando vários tipos de diolefinas e rotas mecanísticas distintas,

encontram-se divergências entre os autores quanto à eficiência da síntese. Notam-se também lacunas na literatura a respeito da utilização de diferentes modificadores polares, com o objetivo de minimizar o efeito da agregação dos sítios de lítio e aumentar a solubilidade dessas espécies no meio, e a respeito da oligomerização das diolefinas e, conseqüentemente, a diminuição da formação de gel.

Existem muitas possibilidades de investigação e condições reacionais que podem ser propostas para formar produtos mais homogêneos e estáveis. Essas investigações podem ser também baseadas em modelos cinéticos que descrevam os eventos e que possam auxiliar na escolha das melhores condições reacionais. Dessa forma, o presente trabalho propõe a seguir uma investigação experimental sobre as condições de síntese de iniciadores bifuncionais e também uma investigação cinética sobre as reações que resultam na produção desses de síntese destes iniciadores multifuncionais.

3.2 Metodologia Experimental

3.2.1 Materiais

Os reagentes utilizados nos experimentos estão detalhados na Tabela 3.1. Todos os reagentes foram secos em leito de alumina e armazenados em garrafas de vidro sob pressão positiva de N₂.

3.2.2 Síntese dos iniciadores

3.2.2.1 Síntese de iniciador utilizando DVB

A síntese do iniciador foi realizada em garrafa de vidro, aquecida inicialmente a uma temperatura de 110 °C por cerca de 12 h, resfriada em seguida sob vazão de N₂, e hermeticamente fechada após a adição dos reagentes. Seringas de vidro também passaram por processo semelhante para retirada de umidade. O DVB foi adicionado lentamente (1 gota a cada 8 segundos) na garrafa que já continha a solução de n-BuLi e DTHFP. A Figura 3.2 ilustra o aparato experimental utilizado. As condições utilizadas para cada batelada

Tabela 3.1: Lista de reagentes utilizados para execução dos experimentos.

Reagente	Fórmula	Pureza/Concentração	Fornecedor	Cidade	País
n-BuLi	C ₄ H ₉ Li	2,0 mol/L em ciclohexano	Sigma Aldrich	Saint Louis	EUA
Divinilbenzeno (DVB)	C ₁₀ H ₁₀	10 % (m/m) em ciclohexano, 98 % de pureza, contendo 20 % de etilvinil benzeno (EVB)	Dow Chemical	Michigan	EUA
Meta-diiso propenil benzeno (m-DIB)	C ₁₂ H ₁₈	10 % (m/m) em ciclohexano, 97 % de pureza	Dow Chemical	Michigan	EUA
2,2-ditetrahydro furylpropano (DTHFP)	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	97 % de pureza	Merck	Rio de Janeiro	BR
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	99,5 % de pureza, contendo 5 % de n-hexano	Arlanxeo	Rio de Janeiro	BR
Tolueno	C ₇ H ₈	99,8 % de pureza	Merck	Rio de Janeiro	BR
Estireno	C ₈ H ₈	99,5 % de pureza	Arlanxeo	Rio de Janeiro	BR
Tetrahydro furano (THF)	C ₄ H ₈ O	99 % de pureza	Synth	Diadema	BR
2,6-bis (1,1-dimetiletil) -4-metil fenol (BHT)	C ₁₅ H ₂₄ O	≥ 99,0 % de pureza	Sigma Aldrich	Saint Louis	EUA
Nitrogênio	N ₂	99,999 % de pureza	Air Products	Rio de Janeiro	BR

são mostradas na Tabela 3.2 e discutidas ao longo do texto. As garrafas contendo o meio de reação foram armazenadas e, em tempos pré-estabelecidos, o material foi utilizado para iniciar a polimerização do estireno.



Figura 3.2: Esquema ilustrativo do aparato experimental usado para a síntese dos iniciadores.

Tabela 3.2: Condições de síntese para os diferentes iniciadores produzidos com DVB.

Amostra	Temperatura de síntese (°C)	Temperatura de armazenamento (°C)	[DVB] (m/m)	Solvente	DTHFP/n-BuLi
IDVB-1	25	-15	10	Ciclohexano	1,0
IDVB-2	25	-15	10	Ciclohexano	0
IDVB-3	5	-15	10	Ciclohexano	0
IDVB-4	25	25	10	Ciclohexano	0
IDVB-5	25	-15	10	Ciclohexano	0,6
IDVB-6	25	-15	5	Ciclohexano	0,1
IDVB-7	25	-15	3	Ciclohexano	0,1
IDVB-8*	25	-15	3	Ciclohexano	0,1

*Excesso de 80 % de n-BuLi.

3.2.2.2 Síntese de iniciador utilizando DIB

Os iniciadores preparados com DIB seguiram a mesma metodologia proposta com o DVB; no entanto, algumas condições reacionais foram ligeiramente alteradas. A Tabela

3.3 apresenta as condições utilizadas para este caso e são discutidas ao longo do texto.

Tabela 3.3: Condições de síntese para os diferentes iniciadores produzidos com DIB.

Amostra	Temperatura de síntese (°C)	Temperatura de armazenamento (°C)	DTHF/n-BuLi	Solvente
I-1	40	25	0,1	Ciclohexano
I-2	40	40	0,1	Ciclohexano
I-3	5	-15	0,1	Ciclohexano
I-4	25	25	0,1	Ciclohexano
I-5	40	40	0	Ciclohexano
I-6	40	40	0,5	Ciclohexano
I-7	5	5	0,1	Ciclohexano
I-8	5	5	0,5	Ciclohexano
I-9	25	25	0	Tolueno
I-10	25	25	0	DTHF
I-11*	25	25	0,1	Ciclohexano

*Para todos os casos a concentração de m-DIB utilizada foi de 5 % (m/m).

*Síntese de poliestirilítio e adição de DIB como agente de acoplamento.

3.2.3 Polimerização do estireno

As polimerizações de estireno foram realizadas em garrafas de vidro previamente preparadas (secas num forno a 110 °C durante 12 horas e resfriadas sob vazão de N₂). Para o início da reação, as alíquotas do iniciador foram retiradas nos tempos determinados. Em todos os casos, foram realizadas reações com estireno na temperatura ambiente durante 50 minutos, utilizando 2 mL da solução iniciadora, 9 mL de estireno e 150 mL de ciclohexano. As condições particulares de reação são discutidas ao longo do texto.

3.2.4 Caracterizações

3.2.4.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) foi utilizada para determinar as massas molares médias dos polímeros obtidos e as distribuições de massas molares. As análises foram realizadas com um equipamento Waters 515 HPLC (Waters, Oconomowoc, USA), equipado com um detector refratométrico (Waters 2414 - Refractive Index Deterator, Massachusetts, USA) e um conjunto de colunas lineares fornecidas pela Styragel (Styragel HR 3-7,8x300mm (1u), Styragel HR 4-7,8x300mm (2u), Styragel HR 5-7,8x300mm (1u), Massachusetts, USA).

O equipamento foi calibrado com padrões de poliestireno com massas molares variando entre 5×10^3 a 1×10^6 g/mol. Para realizar as análises, as amostras secas foram solubilizadas em 2 mL de THF na concentração de 1,0 mg/ml. As análises foram realizadas a 40 ° C usando THF como fase móvel e BHT, como um marcador a uma taxa de fluxo de 1 mL/min.

3.2.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourrier (FTIR)

Os iniciadores produzidos foram caracterizados por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectrofotômetro Spectrum One - Perkin Elmer FTIR (Shimadzu, Massachusetts-EUA). As análises foram realizadas em condições ambientais, registrando-se espectros resultantes de média de 128 varreduras, com resolução espectral de 2 cm^{-1} no modo transmitância. O número de onda variou de 500 a 4000 cm^{-1} .

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Síntese de iniciador bifuncional utilizando DVB

Uma das rotas usadas para a síntese dos iniciadores aniônicos bifuncionais é a reação de uma diolefina com uma fonte de lítio. Como já discutido, o uso do DVB

está relacionado à fácil preparação do catalisador, fácil manuseio dos reagentes e possível geração de iniciadores altamente eficientes (BANDERMANN *et al.*, 1985). Os iniciadores preparados foram avaliados em termos das distribuições de massas molares dos poliestirenos produzidos. As temperaturas utilizadas para preparação e armazenamento do catalisador e as quantidades de DTHFP foram variadas, a fim de modificar a quantidade e estrutura das espécies iniciadoras bifuncionais produzidas.

A Figura 3.3 mostra os cromatogramas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador IDVB-1, sintetizados a 25 °C com DVB na concentração de 10 % em peso em ciclohexano, utilizando a proporção molar de DTHFP/n-BuLi de 1,0 e armazenados a -15 °C. As massas molares numéricas médias estão descritas na Tabela 3.4. Pode-se observar na Figura 3.3 que as curvas de GPC das diferentes amostras de poliestireno apresentam caráter bimodal, o que indica a presença de populações de cadeias poliméricas com distribuições de massas molares distintas e sugerindo a formação de diferentes espécies iniciadoras. Também pode ser observado na Tabela 3.4 que as massas molares numéricas médias e os índices de polidispersão tendem a aumentar com o tempo de reação, indicando o caráter vivo da reação, mesmo quando o meio de reação é mantido a -15 °C.

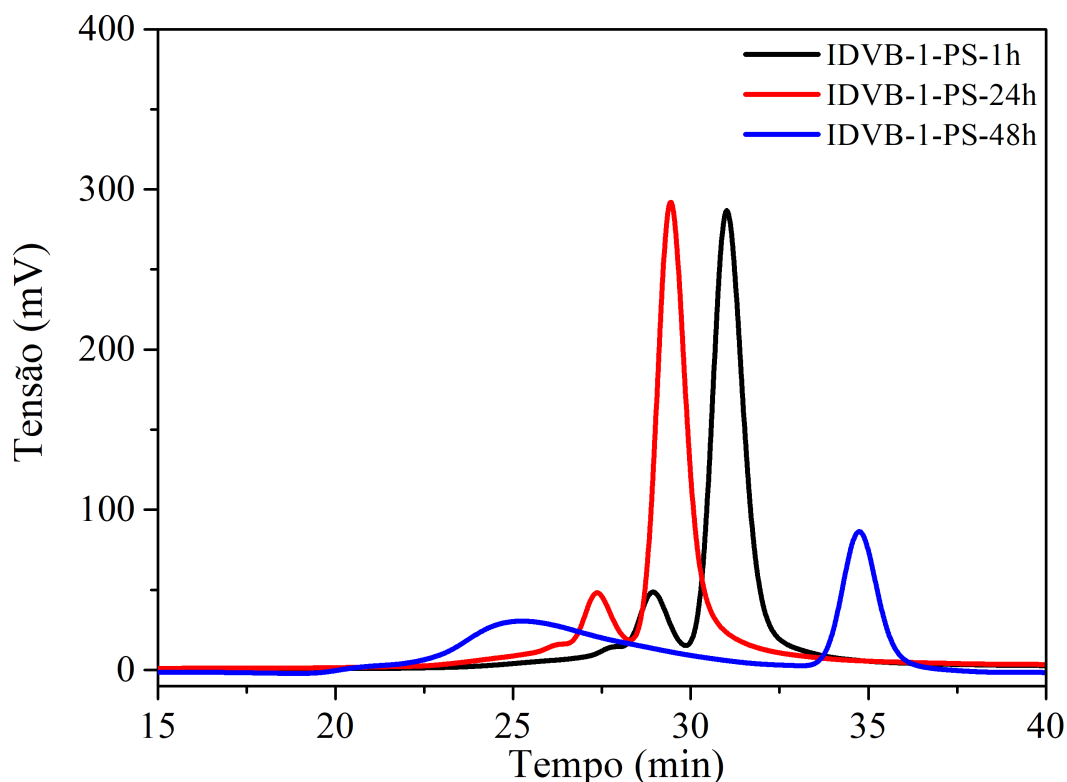


Figura 3.3: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador IDVB-1, sintetizado a 25 °C, 10 % em peso de solução de DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/*n*-BuLi de 1,0 e armazenados a -15 °C.

Tabela 3.4: Massas molares médias (M_n) e polidispersão (IP) de cada pico das amostras de poliestireno iniciadas com o iniciador IDVB-1.

Amostra	$MM_{esperada}^*$ (Da)	M_n (Da)	IP
IDVB-1-PS-1h		$5,2 \times 10^4$	1,03
		$3,6 \times 10^4$	1,03
IDVB-1-PS-24h	$3,2 \times 10^4$	$8,9 \times 10^4$	1,12
		$4,1 \times 10^4$	1,03
IDVB-1-PS-48h		$8,4 \times 10^4$	2,62
		$7,7 \times 10^3$	1,07

*Valor esperado para polímero iniciado por iniciadores monofuncionais.

Durante a preparação do iniciador, observou-se a formação de precipitados (Figura 3.4), indicando a produção de estruturas químicas insolúveis. A geração de precipitados pode ser atribuída à formação de oligômeros, como sugerido por BANDERMANN *et al.* (1985), e à formação de espécies iniciadoras multifuncionais, que concentram

cargas elétricas em moléculas curtas. Esta hipótese é suportada pelas distribuições das massas molares, uma vez que as massas molares médias encontradas em todos os casos foram muito superiores às calculadas teoricamente, quando a formação de estruturas bifuncionais é admitida.



Figura 3.4: Iniciador sintetizado a 25 °C, 10 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/n-BuLi de 1,0 e armazenados a -15 °C.

Para evitar a formação de precipitados durante a adição de DVB, os iniciadores foram preparados sem o uso do modificador polar, mantendo as condições restantes constantes. Este procedimento provoca a diminuição da reatividade do n-BuLi, reduzindo a taxa de formação do iniciador. A Figura 3.5 mostra as curvas GPC de amostras de poliestireno produzidas com este iniciador.

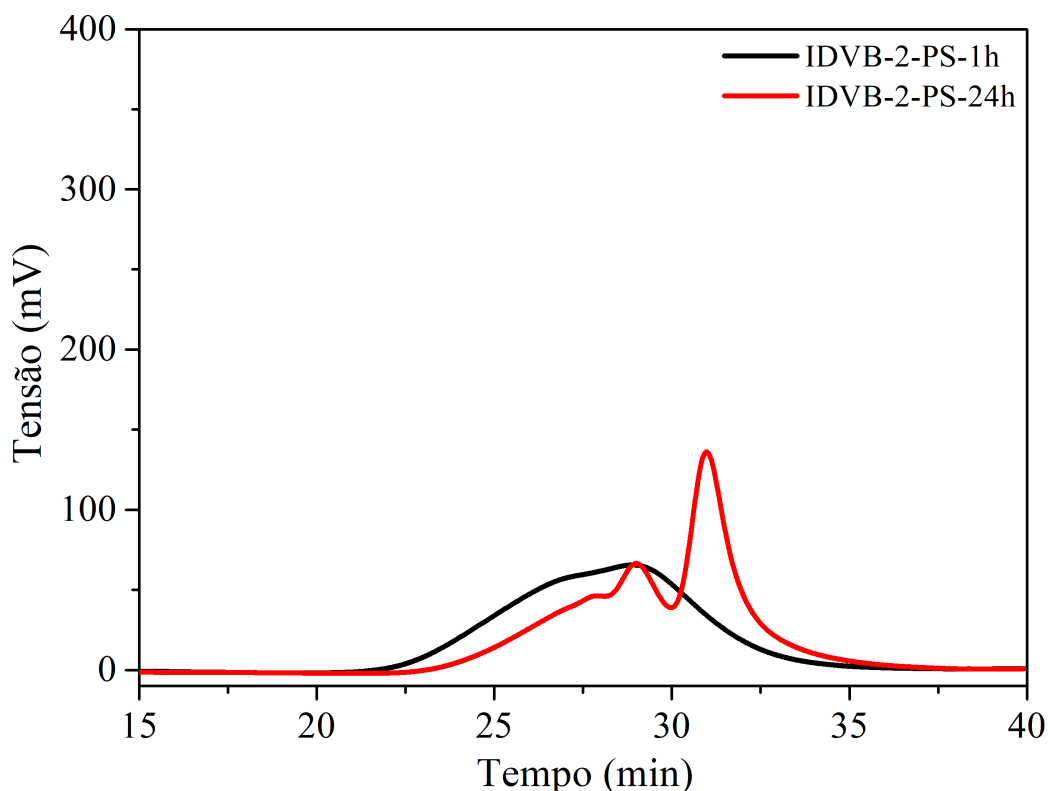


Figura 3.5: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador IDVB-2, sintetizado a 25 °C, 10 % em peso de solução DVB em ciclohexano, sem a presença de DTHFP e armazenado a -15 °C.

Tabela 3.5: Massas molares médias (Mn) e polidispersão (IP) de cada pico das amostras de poliestireno iniciadas com o iniciador IDVB-2.

Amostra	MM* _{esperada} (Da)	Mn (Da)	IP
IDVB-2-PS-1h	1,4 × 10 ⁴	5,3 × 10 ⁴	1,88
IDVB-2-PS-24h		5,8 × 10 ⁴	1,21
		2,2 × 10 ⁴	1,08

*Valores esperados para polímero iniciado por iniciadores monofuncionais.

Como se pode observar na Figura 3.5 e na Tabela 3.5, as amostras de polímero produzidas apresentaram polidispersão bastante grandes neste caso. Uma possível explicação para esse fato é que, devido à ausência do modificador polar, a reação entre o DVB e o n-BuLi ocorreu muito lentamente, levando à produção de oligômeros e produzindo espécies de alta funcionalidade. De fato, após 24 horas de preparação do iniciador, parte foi precipitado, como pode ser visto na Figura 3.6.

As distribuições de massas molares da Figura 3.5 indicam que as polimerizações de estireno foram provavelmente iniciadas por uma mistura de espécies multifuncionais, justificando mais uma vez o fato de que as massas molares obtidas foram maiores que o esperado, quando a presença de iniciadores bifuncionais é admitida. Com base na Figura 3.5, pode-se concluir que a adição do aditivo polar é de fundamental importância para a preparação do sistema de iniciação e controle da reação de polimerização.



Figura 3.6: Iniciador sintetizado a 25 °C, 10 % em peso de solução DVB em ciclohexano, sem a presença de DTHFP e armazenado a -15 °C.

A Figura 3.7 mostra as curvas GPC de amostras de polímero obtidas a partir de reações realizadas com o iniciador IDVB-3, preparadas a 5 °C (IDVB-3-PS-1h) e armazenadas a -15 °C (IDVB-3-PS-24h), e o iniciador IDVB-4, preparado e armazenado a 25 °C (IDVB-4-PS-1h). Em ambos os casos, o modificador polar (DTHFP) não foi adicionado. Como pode ser visto na Figura 3.7 e na Tabela 3.6, a manipulação da temperatura de preparação do iniciador pode compensar parcialmente a ausência do modificador polar.

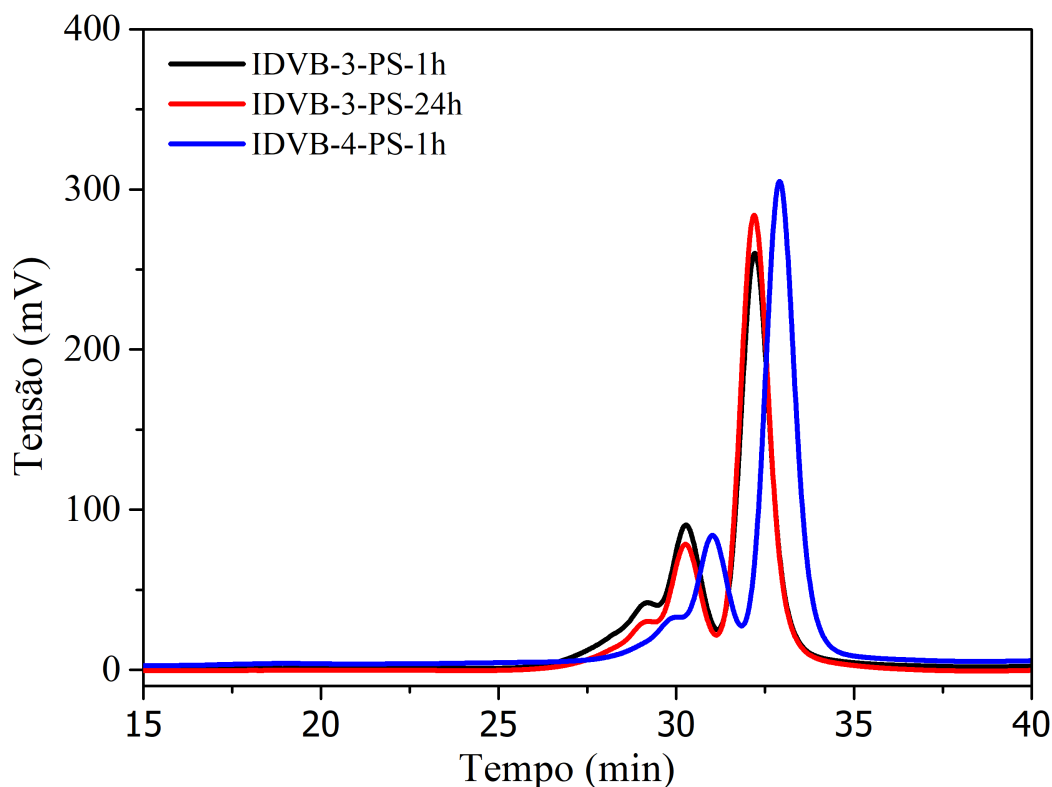


Figura 3.7: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador IDVB-3, sintetizado a 5 °C, 10 % em peso de solução DVB em ciclohexano, sem a presença de DTHFP e armazenado a -15 °C; e com iniciador IDVB-4, sintetizado a 20 °C, 10 % em peso de solução de DVB em ciclohexano, sem a presença de DTHFP e armazenado a 25 °C.

Tabela 3.6: Massas molares médias (M_n) e polidispersão (IP) de cada pico de amostras de poliestireno iniciadas com os iniciadores IDVB-3 e IDVB-4.

Amostra	$MM^*_{esperada}$ (Da)	M_n (Da)	IP
IDVB-3-PS-1h		$4,0 \times 10^4$	1,10
		$1,8 \times 10^4$	1,03
IDVB-3-PS-24h	$1,8 \times 10^4$	$3,9 \times 10^4$	1,08
		$1,8 \times 10^4$	1,04
IDVB-4-PS-1h		$3,1 \times 10^4$	1,06
		$1,5 \times 10^4$	1,03

*Valores esperados para polímero iniciado por iniciadores monofuncionais.

É importante observar que o iniciador IDVB-4 foi completamente precipitado após 24 h, tornando impossível a preparação de poliestireno nesta condição, justificando a

ausência de amostra IDVB-4-PS-24h. No caso do iniciador IDVB-3, a presença de precipitados foi muito menos significativa após 24 h de armazenamento a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. A Figura 3.8 ilustra o aspecto dos iniciadores produzidos.

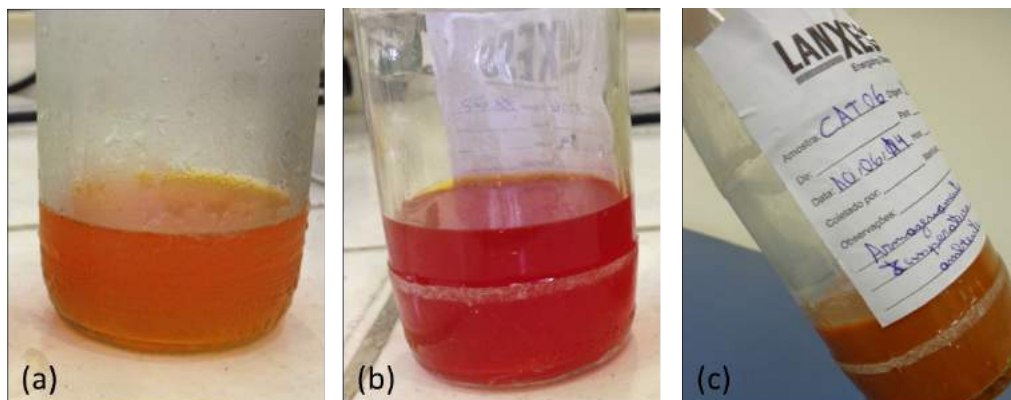


Figura 3.8: Iniciador IDVB-3 sintetizado a $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 % em peso de solução DVB em ciclohexano, sem a presença de DTHFP e armazenados a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a); Iniciador IDVB-4 sintetizado a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 % em peso de solução de DVB em ciclohexano, sem a presença de DTHFP e armazenados a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b); (c) conforme iniciador (b), porém 24 h após preparação.

De fato, os resultados apresentados na Figura 3.7 e na Tabela 3.7 indicam que o iniciador IDVB-3 era muito estável nas condições de preparação analisadas, levando a produtos poliméricos similares, com distribuições de massas molares semelhantes.

A Tabela 3.6 e a Figura 3.7 mostram que as condições de preparação aplicadas levaram à formação de baixos teores de espécies iniciadoras bifuncionais em todos os casos, de modo que quantidades significativas de iniciadores monofuncionais foram detectados. Estas observações indicam que, na ausência de um modificador polar, a reação evolui lentamente, de modo que temperaturas mais amenas de armazenamento e preparação podem ser adequadas para evitar a oligomerização espontânea de DVB com as espécies catiônicas preparadas. Neste caso, as condições de preparação mais adequadas parecem ser a temperatura de preparação de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera inerte (N_2) e a temperatura de armazenamento de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, para minimizar a formação de agregados e prevenir a ocorrência de reações de oligomerização.

Um ponto importante a ser considerado é o fato de que a adição de quantidades excessivas do modificador polar também pode gerar espécies iniciadoras indesejadas, pois a reação pode ser ativada fortemente, levando à formação de agregados e oligômeros

multifuncionais. A Figura 3.9 e a Tabela 3.7 mostram os resultados obtidos quando o iniciador foi sintetizado a 25 °C e a temperatura de armazenamento de -15 °C, mas utilizando a razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,6.

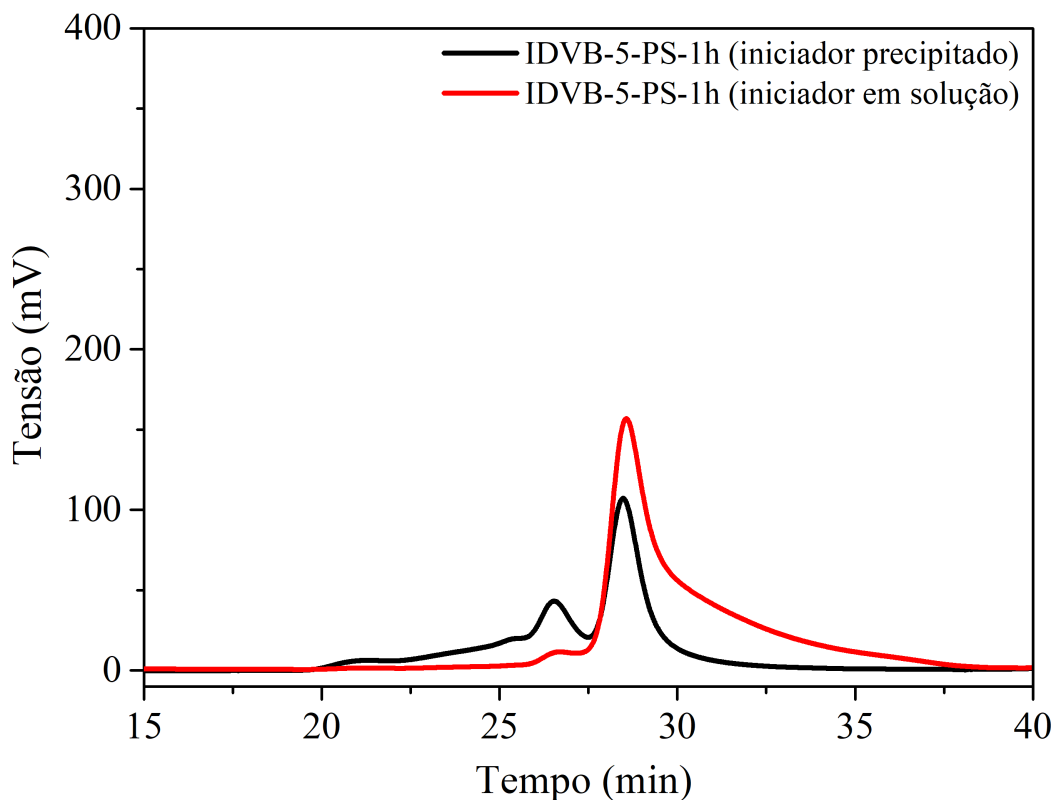


Figura 3.9: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador IDVB-5, sintetizado a 25 °C, 10 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão DTHFP/n-BuLi de 0,6 e armazenado a -15 °C.

Tabela 3.7: Massas molares médias (Mn) e polidispersão (IP) de cada pico de amostras de poliestireno iniciadas com os iniciadores IDVB-5.

Amostra	MM _{esperada} * (Da)	Mn (Da)	IP
IDVB-5-PS-1h (sólido)	1,8 × 10 ⁴	1,2 × 10 ⁵	1,21
		5,1 × 10 ⁴	1,05
IDVB-5-PS-1h (solução)		2,6 × 10 ⁴	1,64

*Valores esperados para polímero iniciado por iniciadores monofuncionais.

A Figura 3.9 mostra as curvas GPC de amostras de poliestireno produzidas pelo iniciador IDVB-5. Como a preparação do iniciador levou à formação de quantidades significativas de precipitado (Figura 3.10), as polimerizações foram realizadas com a

solução de catalisador e o precipitado catalítico. Como pode ver na Figura 3.9, as amostras de poliestireno preparadas com o catalisador precipitado apresentaram distribuições bimodais, reforçando a suposição de que os precipitados continham espécies que reagem multifuncionalmente. Apesar disso, amostras de poliestireno preparadas com a solução de iniciador apresentaram altas polidispersão, indicando a mistura de diferentes espécies iniciadoras. Estes resultados aparentemente confirmam que espécies multifuncionais apresentam baixa solubilidade em solventes não polares e precipitam, após reação de *n*-BuLi com múltiplas ligações duplas de DVB. Portanto, o principal desafio tecnológico é manter a reação de preparação do iniciador ativada, evitando simultaneamente a oligomerização e a formação de espécies multifuncionais, que levam à agregação e precipitação dessas espécies.



Figura 3.10: Iniciador IDVB-5 sintetizado a 25 °C, 10 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/*n*-BuLi de 0,6 e armazenado a -15 °C.

Como as espécies precipitadas podem ser derivadas de produtos de oligomerização de DVB, a concentração de DVB foi reduzida para 5 % em peso (Figura 3.11 e Tabela 3.8 para o catalisador IDVB-6) e para 3 % em peso (Figura 3.12 e Tabela 3.9 para o

catalisador IDVB-7), usando a razão molar DTHFP/BuLi de 0,1.

Em primeiro lugar, deve ser observado que a redução da concentração de DVB impediu a formação de precipitados durante a preparação do catalisador em ambos os casos, o que aparentemente confirmou que a redução da probabilidade de oligomerização pode permitir a minimização da formação de precipitados. Após 1 h de adição de DVB, o catalisador IDVB-6 levou a amostras de poliestireno com distribuições de massas molares bimodais, sugerindo a formação de uma mistura de iniciadores monofuncionais e bifuncionais. No entanto, após 24 h de armazenamento, um gel de catalisador foi detectado (Figura 3.13), o que levou à formação de cadeias de poliestireno com massas molares médias muito altas, sugerindo que a oligomerização continuou durante o armazenamento.

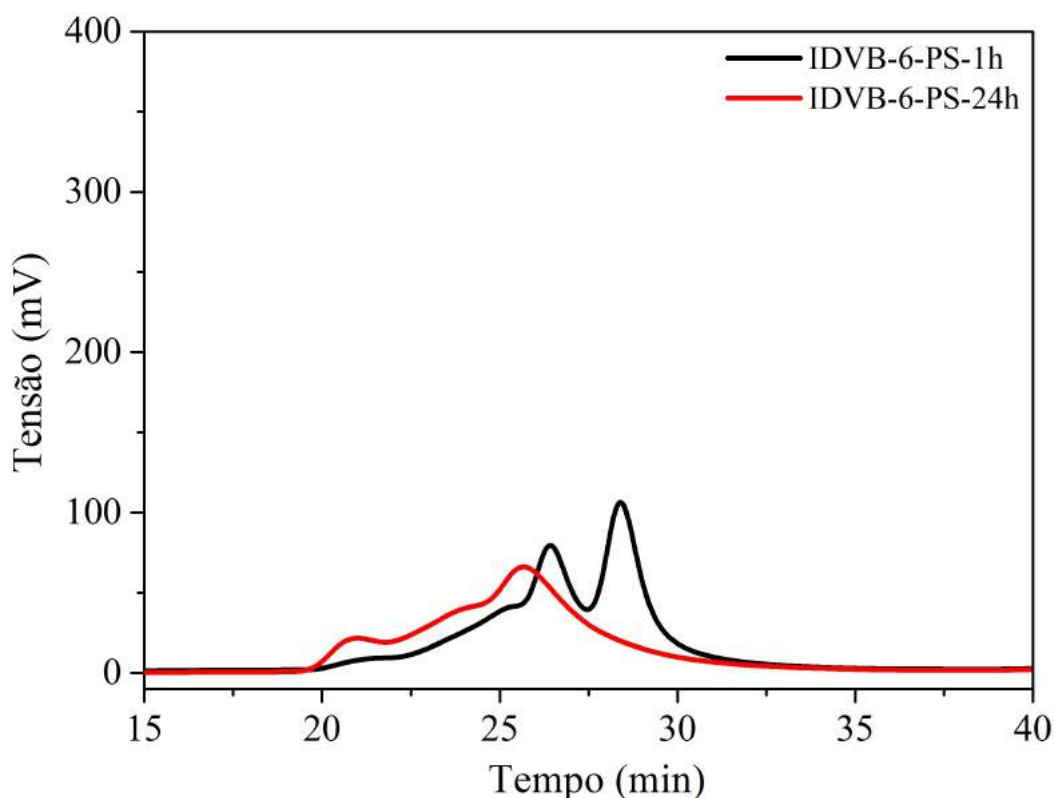


Figura 3.11: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador IDVB-6, sintetizado a 25 °C, 5 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1 e armazenado a -15 °C.

Tabela 3.8: Massas molares médias (Mn) e polidispersão (IP) de cada pico de amostras de poliestireno iniciadas com o iniciador IDVB-6.

Amostra	$MM_{esperada}^*$ (Da)	Mn (Da)	IP
IDVB-6-PS-1h	$1,8 \times 10^4$	$1,2 \times 10^5$	1,35
		$3,4 \times 10^4$	1,40
IDVB-6-PS-24h		$1,3 \times 10^4$	2,86

*Valores esperados para polímero iniciado por iniciadores monofuncionais.

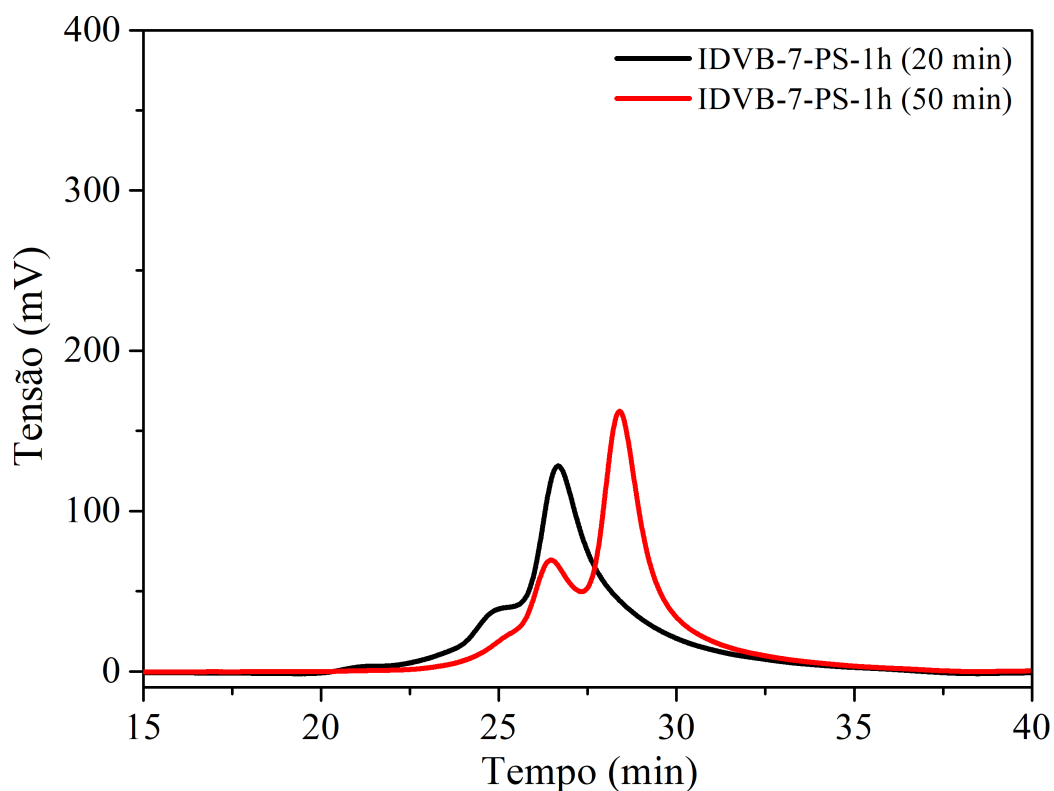


Figura 3.12: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador IDVB-7, sintetizado a 25 °C, 3 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1 e armazenado a -15 °C.

Tabela 3.9: Massas molares médias (Mn) e polidispersão (IP) de cada pico de amostras de poliestireno iniciadas com os iniciadores IDVB-7.

Amostra	MM* _{esperada} (Da)	Mn (Da)	IP
IDVB-7-PS-1h (20 min)	$2,3 \times 10^4$	$5,2 \times 10^4$	1,36
IDVB-7-PS-1h (50 min)		$7,6 \times 10^4$	1,09
		$3,3 \times 10^4$	1,08

*Valores esperados para polímero iniciado por iniciadores monofuncionais.



Figura 3.13: Iniciadores sintetizados a 25 °C, 5 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1 e armazenados a -15 °C (a); 25 °C, 3 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1 e armazenados a -15 °C (b).

No caso do iniciador IDVB-7 (Figura 3.12 e Tabela 3.9), foram realizadas duas reações diferentes com alíquotas de iniciador, tomadas após tempos de preparação semelhantes (1 h); no entanto, uma polimerização de estireno foi concluída após 20 min de reação, enquanto outra foi concluída após o tempo de polimerização usual (50 min). O principal objetivo desses experimentos foi avaliar se a formação de cadeias com altas massas molares era devida ao início por espécies polifuncionais ou ao acoplamento de cadeias durante o curso da reação. Os resultados obtidos sugerem que diferentes espécies iniciadoras são capazes de iniciar a reação, formando moléculas com altas massas molares e mais de dois sítios de iniciação por cadeia, que subsequentemente formam misturas de cadeias poliméricas iniciadas por essas diferentes espécies iniciadoras.

Um menor pico de massa molar foi observado quando um maior tempo de reação de polimerização foi utilizado. Isso pode sugerir que algumas espécies reagentes são menos reativas e podem exigir tempos de reação mais longos para promover o crescimento da cadeia. Como este pico de massa molar mais baixa é mais pronunciado e é semelhante às cadeias monofuncionais esperadas, pode-se conjecturar que os sítios monofuncionais são menos reativos. Esta conjectura é também suportada pelo fato de os picos de massa molar mais elevados observados serem compatíveis com os locais de iniciação multifuncionais considerados. Quando o produto de reação PS-1h (50 min) é comparado com os produtos de reação sintetizados com os outros iniciadores no mesmo tempo de reação, perfis semelhantes podem ser observados, com a formação de dois grupos de massas molares, devido à existência de iniciadores com estruturas moleculares diferentes.

Independentemente das quantidades usadas de modificador polar, diferentes iniciadores sempre foram produzidos. Contudo, a vantagem de usar o modificador numa composição adequada é que o modificador tem a capacidade de ativar as moléculas presentes durante a síntese do iniciador, inibindo a formação de agregados quer devido à oligomerização de DVB, quer devido à mais baixa solubilidade dos adutos de lítio em solventes não polares. A redução da concentração de DVB na solução também pode causar a redução da formação de oligômeros e maior controle da síntese do iniciador. No entanto, a estabilidade do iniciador não foi alta na ausência do modificador polar,

uma vez que a formação de precipitado continuou a ocorrer durante o armazenamento, possivelmente devido à reação com moléculas de DVB que não reagiram. Assim, a adição de algum excesso de n-BuLi pode contribuir para melhorar a estabilidade do catalisador, aumentando a probabilidade de consumo de DVB durante a preparação do catalisador (embora simultaneamente cause o aumento relativo das espécies iniciadoras monofuncionais). Por esta razão, o excesso de 80 % em massa de n-BuLi foi usado durante a preparação do catalisador, levando a resultados mostrados na Figura 3.14 e na Tabela 3.10.

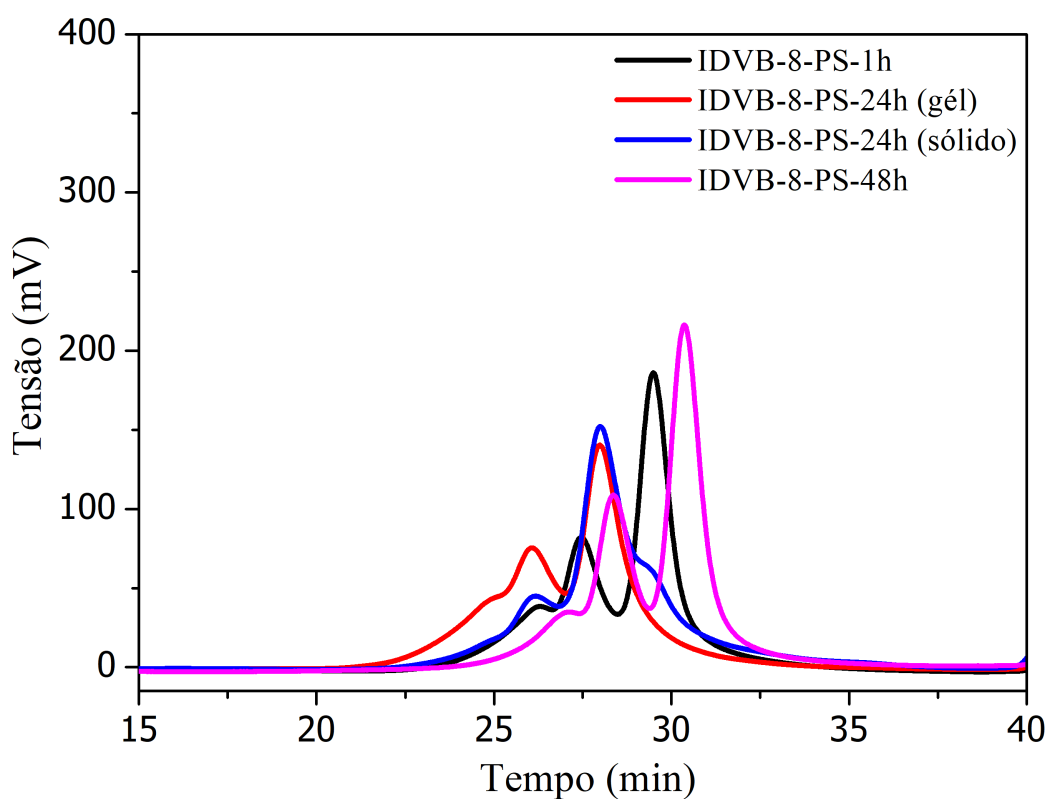


Figura 3.14: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador IDVB-8, sintetizado a 25 °C, 3 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1, armazenado a -15 °C e contendo um excesso de 80 % de n-BuLi.

O uso de excesso de n-BuLi não inibiu a formação de cadeias de diferentes massas molares, como mostra a Figura 3.14. De fato, como esperado, o excesso de n-BuLi causou o aumento relativo das cadeias de menores massas molares, como pode ser observado quando o produto da reação PS-1h é utilizado para fins comparativos.

Para o produto de reação PS-24h, o iniciador foi deixado reagir durante 24 h a temperatura ambiente e o poliestireno produzido foi distribuído entre duas fases distintas:

Tabela 3.10: Massas molares médias (Mn) e polidispersão (IP) de cada pico de amostras de poliestireno iniciadas com os iniciadores IDVB-8.

Amostra	$MM_{esperada}^*$ (Da)	Mn (Da)	IP
IDVB-8-PS-1h		$9,3 \times 10^4$	1,19
		$3,7 \times 10^4$	1,08
IDVB-8-PS-24h (gel)	$2,3 \times 10^4$	$1,5 \times 10^5$	1,28
		$5,4 \times 10^4$	1,11
IDVB-8-PS-24h (sólido)		$1,4 \times 10^5$	1,16
		$4,2 \times 10^4$	1,30
IDVB-8-PS-28dias		$7,2 \times 10^4$	1,12
		$3,3 \times 10^4$	1,04

*Valores esperados para polímero iniciado por iniciadores monofuncionais.

um gel e uma fase sólida. As cadeias de poliestireno apresentaram distribuições de massas molares semelhantes em ambas as fases, o que pode indicar a solubilidade incompleta do produto sólido no solvente GPC devido à formação de ligações cruzadas.

Quando comparado ao produto de reação PS-1h, pode-se inferir, por apresentar um expressivo baixo pico de massa molar, que ainda existiam grupos vinílicos não reagidos, mesmo com o excesso de n-BuLi utilizado. Isso é corroborado por SANDERSON *et al.* (1999), que relatou que a reação de n-BuLi com DVB leva a constantes de taxa de reação diferentes para reações com os dois grupos vinila de DVB.

Particularmente, após a síntese do produto PS-24h, o iniciador foi armazenado a -15 °C por aproximadamente um mês, sendo que a completa ausência de material precipitado foi observada (Figura 3.15), indicando que não houve formação adicional de agregados de lítio ou oligômeros de DVB durante este período, indicando a estabilidade apropriada da solução de catalisador. Pode ser também, que a baixa temperatura promova a reação inversa à adição, uma vez que se observa um aumento do teor de frações monofuncionais.

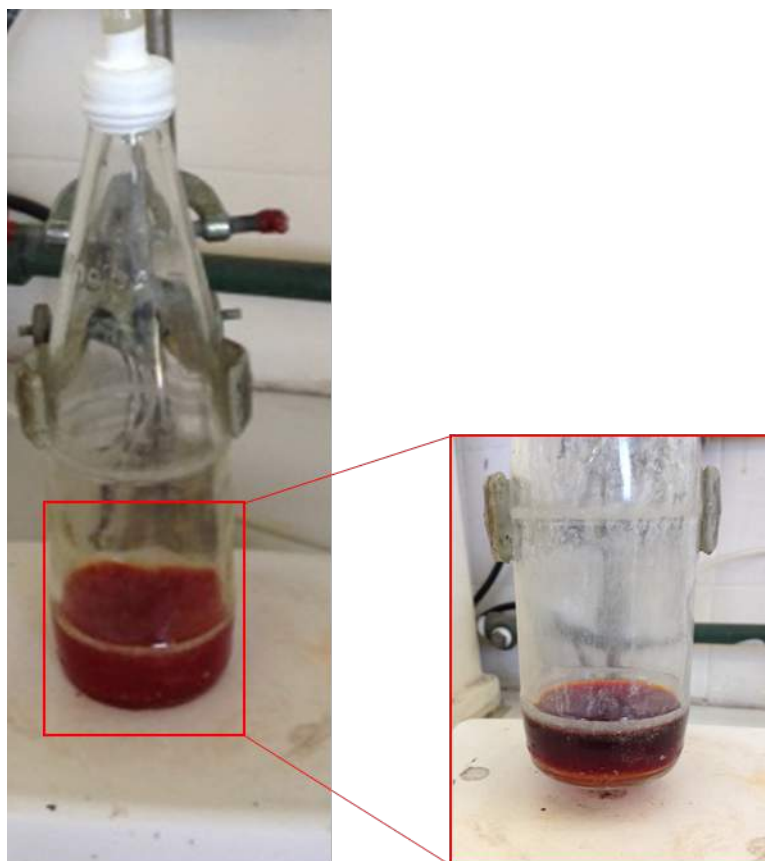


Figura 3.15: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador IDVB-8, sintetizado a 25 °C, 3 % em peso de solução DVB em ciclohexano, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1, armazenado a -15 °C e contendo um excesso de 80 % de n-BuLi.

Com base no exposto na presente seção, vê-se que iniciadores multifuncionais foram preparados por meio de reações entre n-BuLi e DVB, permitindo a avaliação do desempenho do iniciador em polimerizações de estireno. Os iniciadores foram preparados em solução na presença do modificador polar DTHFP, utilizado para a solvatação do cátion lítio e aumento da solubilidade dos íons em hidrocarbonetos alifáticos. Os resultados obtidos indicaram a formação de misturas de múltiplas espécies iniciadoras com diferentes funcionalidades, dependendo das condições de preparo dos catalisadores. A geração de iniciadores multifuncionais levou à formação de precipitados, uma vez que os compostos de organolítio são pouco solúveis em solventes de hidrocarbonetos alifáticos. Como mostrado experimentalmente, a adição de pequenas quantidades de DTHFP ao sistema reagente foi benéfica para a estabilidade do catalisador, evitando a formação de precipitados e oligômeros que levam a distribuições de massas molares mais largas. Com base nos experimentos realizados, a melhor condição para a preparação do

catalisador inclui a temperatura de preparação do catalisador de 25 °C, com 3 % em peso de DVB na solução de ciclohexano, com relação DTHFP/n-BuLi de 0,1. Essa condição de preparo não foi ainda descrita na literatura.

3.3.2 Síntese de iniciador bifuncional utilizando DIB

Efeito das Temperaturas de Síntese e Armazenamento

O efeito da temperatura na síntese de catalisadores multifuncionais tem sido discutido por vários autores, como apresentado anteriormente. Por esse motivo, o presente trabalho investigou condições de temperatura na faixa de 5 a 40 °C, consideradas apropriadas pela maioria dos autores. Deve-se observar que o m-DIB apresenta uma temperatura teto em torno de 50 °C, o que representa uma importante restrição de operação para o sistema de reação proposto (YU *et al.*, 1994). Estudos anteriores não investigaram o efeito do armazenamento do catalisador no desempenho da polimerização, explicando porque a temperatura de armazenamento também pode variar de -15 a 40 °C no presente trabalho. Como o aspecto dos iniciadores pode ser de grande importância para análise, por revelar a presença de oligômeros, a Figura 3.16 resume o aspecto final dos iniciadores preparados.

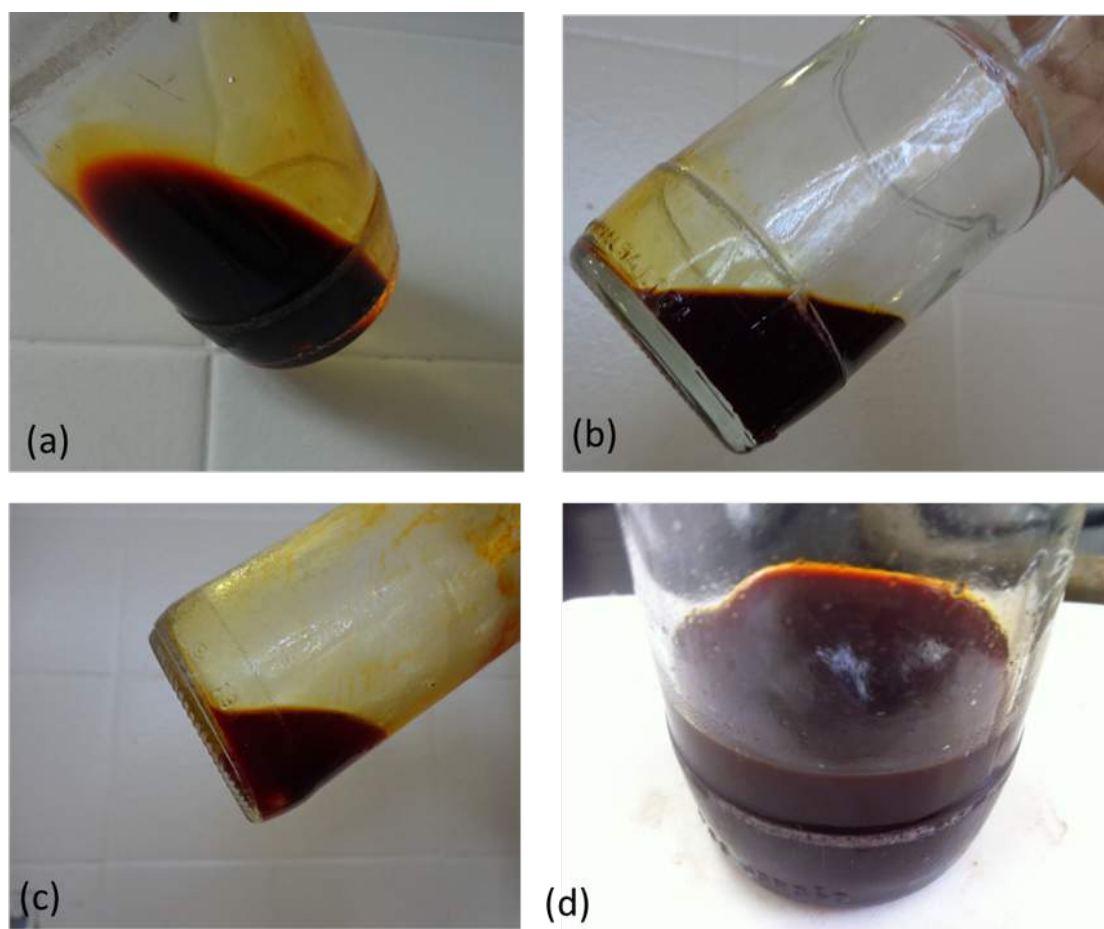


Figura 3.16: Aspecto final dos iniciadores produzidos. (a) I-1 (40 °C, armazenados a 25 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1); (b) I-2 (40 °C, armazenados a 40 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1); (c) I-3 (5 °C, armazenados a -15 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1); (d) I-4 (25 °C, armazenados a 25 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1).

Inicialmente, todas as soluções apresentaram uma aparência avermelhada característica, que escureceu à medida que se adicionava o m-DIB. Apesar do aumento da viscosidade do sistema, como observado visualmente, a formação de gel não foi observada em nenhuma das reações analisadas, como também observado por HOFMANS e VAN BEYLEN (2005). Reações realizadas em baixas temperaturas foram mais turvas, possivelmente indicando a maior propensão para ocorrência de reações paralelas a temperaturas mais baixas ou sensibilidade significativa da solubilidade de espécies iniciadoras em relação à temperatura. A Figura 3.17 mostra os resultados de GPC do poliestireno produzido com o iniciador I-1 sintetizado a 40 °C e mantido durante 24 h a 25 °C.

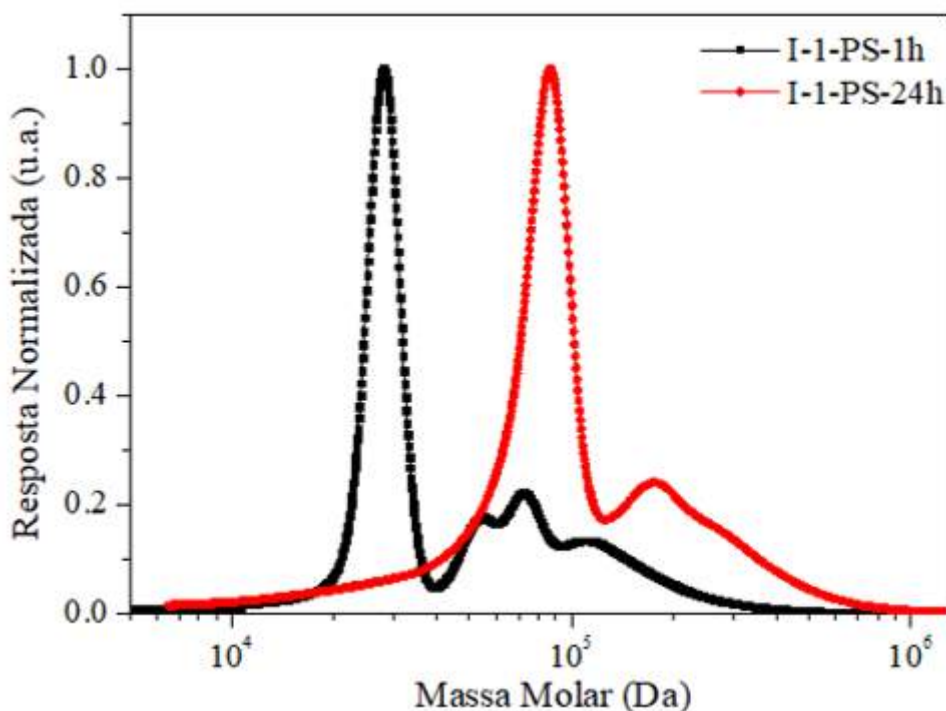


Figura 3.17: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-1, sintetizados a 40 °C, armazenados a 25 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1.

O resultado ideal esperado era a formação de um iniciador bifuncional homogêneo, gerando uma amostra de poliestireno monomodal. No entanto, uma distribuição de massa molar multimodal (DMM) pode ser observada na Figura 3.17, que indica a formação de um sistema de iniciação heterogêneo. Particularmente, no caso do produto de reação I-1-PS-1h, a reação de adição completa não foi observada. As frações de altas massas molares relacionadas ao pico menos intenso podem ser atribuídas às cadeias poliméricas iniciadas pelo iniciador bifuncional e agregados multifuncionais. Portanto, pode-se supor que houve significativa propagação de cadeias de m-DIB e formação de oligômeros, apesar da ausência de gel no final da reação. O pico mais pronunciado está relacionado com a existência de espécies iniciadoras monofuncionais, devido à presença de n-BuLi não reagido e moléculas de m-DIB mono-substituídas. Após o armazenamento do iniciador por 24 horas a 25 °C (I-1-PS-24h), pôde-se observar aumento das massas molares e das frações de cadeia iniciadas por espécies multifuncionais. Deve-se observar que o aumento de massas molares também pode ser devido a reações entre espécies iniciadoras previamente formadas.

Como a formação de cadeias com maiores massas molares pode ter sido favorecida

pelas temperaturas mais baixas, o iniciador foi mantido a temperaturas mais altas (próximo da temperatura de teto do m-DIB) para avaliar o efeito dessa variável nos resultados finais, como mostrado na Figura 3.18.

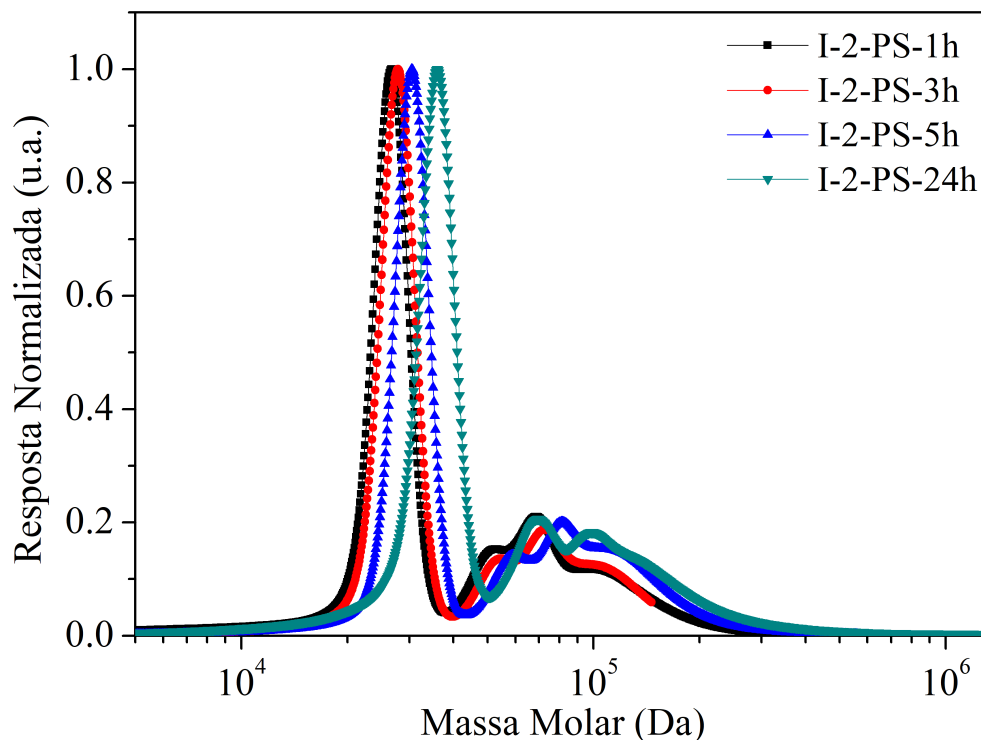


Figura 3.18: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-2, sintetizados a 40 °C, armazenados a 40 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1.

Pode-se observar na Figura 3.18 que a DMM mudou para massas molares superiores, quando o tempo de reação foi aumentado, como esperado. No entanto, o aumento da massa molar foi muito mais lento e menos significativo do que o observado na Figura 3.17, como também discutido por YU *et al.* (1996a). Apesar disso, a DMM final também foi multimodal (sem formação de frações gel insolúveis), com picos relacionados à formação de espécies monofuncionais e multifuncionais. Particularmente, JOU *et al.* (1997) sugeriram que em baixas temperaturas (0 °C) a espécie iniciadora poderia compreender uma mistura de n-BuLi e 1-(1-lítio-1-metil-hexil-3-isopropenil)benzeno, devido à funcionalização incompleta do monômero divinila ou menor atividade das espécies bifuncionais, levando a materiais poliméricos com menores massas molares médias. De modo a verificar estas reivindicações, o iniciador I-3 foi preparado a 5 °C e armazenado a -15 °C, conduzindo aos resultados apresentados na Figura 3.19.

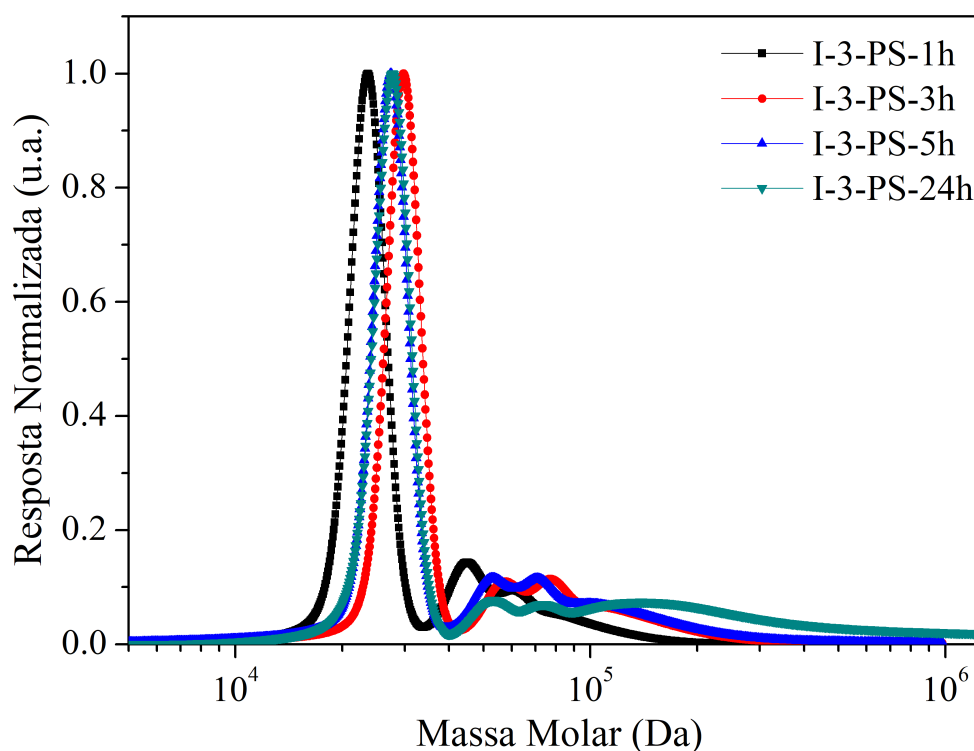


Figura 3.19: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-3, sintetizado a 5 °C, armazenado a -15 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1.

Como pode ser visto na Figura 3.19, os perfis de GPC obtidos com o iniciador I-3 foram semelhantes aos mostrados na Figura 3.17 e Figura 3.18, embora as quantidades relativas de cadeias poliméricas com massas molares mais altas fossem menores a temperaturas mais baixas, como discutido por JOU *et al.* (1997). Como apontado por YU *et al.* (1996a), as baixas temperaturas de reação permitiram a produção efetiva de cadeias poliméricas sem formação de gel.

A Figura 3.20 mostra os resultados obtidos quando temperaturas mais amenas (25 °C) foram usadas para a preparação dos iniciadores. Como pode ser visto, foram também formadas DMM multimodais, embora contendo quantidades muito menos significativas de cadeias poliméricas com massas molares elevadas. Quando comparado com a Figura 3.17, pode-se concluir que a temperatura de preparação do catalisador exerce um efeito muito importante no curso das polimerizações. No caso da Figura 3.20, parece que as espécies iniciadas formadas eram em sua maioria monofuncionais, dados os picos de GPC observados.

De acordo com as observações anteriores, parece que a preparação do catalisador

deve ser realizada em temperaturas mais altas (40 °C), para formar espécies iniciadoras multifuncionais, e que a reação deve ser realizada em baixas temperaturas (5 °C), para formar cadeias poliméricas com maiores massas, evitando a despolimerização devido às temperaturas teto relativamente baixas do sistema analisado, como mostrado na Figura 3.17 para o sistema de catalisador I-1.

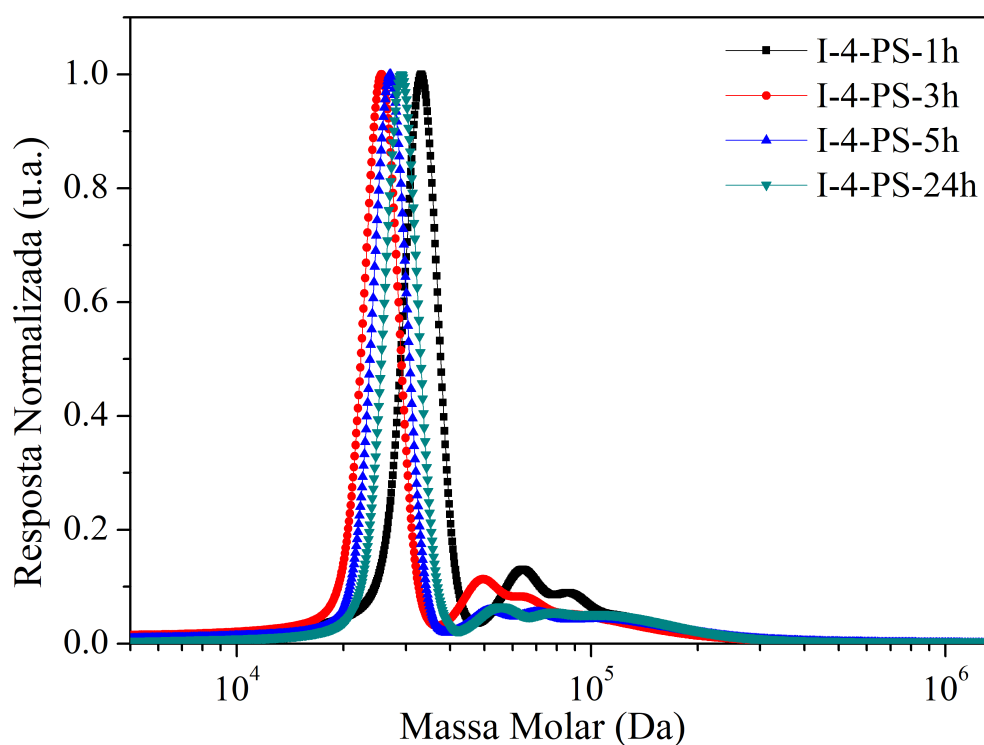


Figura 3.20: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-4, sintetizado a 25 °C, armazenado a 25 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1.

A Figura 3.21 resume as massas molares médias dos materiais poliméricos produzidos com os iniciadores I-1 a I-4. Como pode ser visto, tanto a temperatura de preparação do catalisador como a temperatura da reação exercem efeitos significativos na qualidade do material polimérico produzido. A presença de dois picos diferentes sugere a formação de um iniciador multifuncional. Particularmente, a massa molar média do pico de massa molar mais alta é duas vezes maior que a massa molar do pico de massa mais baixa. Além disso, as médias das massas molares de ambos os picos aumentam com o tempo, indicando a polimerização lenta e bem sucedida do m-DIB nas condições analisadas. Como poderia ser esperado, e observado por HOFMANS e VAN BEYLEN (2005), a reação foi mais lenta em temperaturas de reação mais baixas.

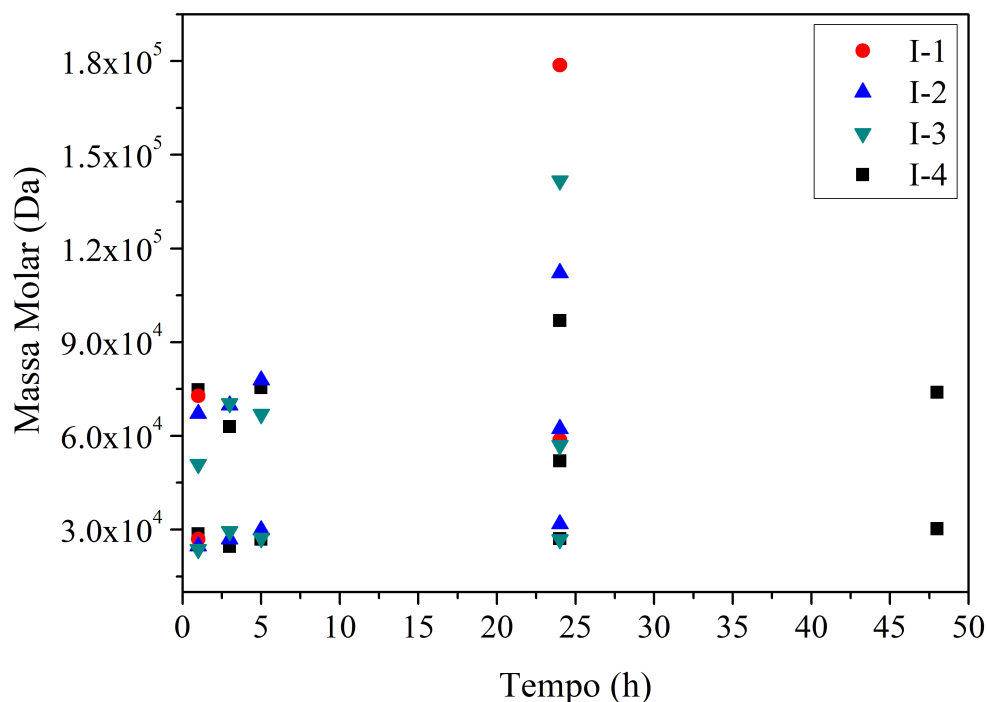


Figura 3.21: Massas molares médias dos picos distintos observadas por meio do GPC para os poliestirenos produzidos com os iniciadores I-1, I-2, I-3 e I-4.

Efeito do modificador polar a 40 °C

Iniciadores aniônicos e organometálicos multifuncionais utilizados na polimerização de compostos vinílicos ou dienos podem ser sintetizados pela reação de um organolítio com compostos aromáticos insaturados. Muitos autores (OBRIOT *et al.*, 1987; YU *et al.*, 1996a) mostraram, no entanto, que essas reações podem levar à formação de compostos insolúveis, quando realizados em meios não polares, como o ciclohexano, devido à associação, oligomerização e formação de agregados (HOFMANS e VAN BEYLEN, 2005). No entanto, certos aditivos, como as aminas terciárias, podem impedir a formação de compostos reticulados insolúveis (HOFMANS e VAN BEYLEN, 2005).

De modo a avaliar o efeito da adição de aditivos polares no meio reagente, a preparação do iniciador foi realizada com diferentes teores de aditivos a 40 °C. A Figura 3.22 mostra os resultados obtidos na ausência do modificador polar.

Quando comparam-se as Figuras 3.22 e 3.23, pode-se observar que a remoção do modificador polar causou a redução das frações poliméricas associadas às espécies iniciadoras multifuncionais, indicando que a adição do modificador polar contribui com

a formação das espécies multifuncionais. Além disso, parece claro que a remoção do modificador polar também aumentou o efeito de despolimerização, dada a mudança para massas molares inferiores observados após 24 h de reação.

Finalmente, é importante observar que as frações de gel insolúvel também foram detectadas durante o curso da reação, provavelmente devido à aglomeração das cadeias, dadas as massas molares relativamente baixas das cadeias produzidas. De fato, LUTZ *et al.* (1982c) relataram a reação entre *tert*-BuLi com *m*-DIB e obtiveram conversões de mais de 90 % para a formação de espécies bifuncionais, sem usar um modificador polar. Entretanto, esses autores também apontaram que os compostos produzidos não eram ativos para iniciar cadeias poliméricas e precipitaram, formando agregados. Com base em todas essas observações, parece claro que a adição do modificador polar é necessária no sistema de reação analisado.

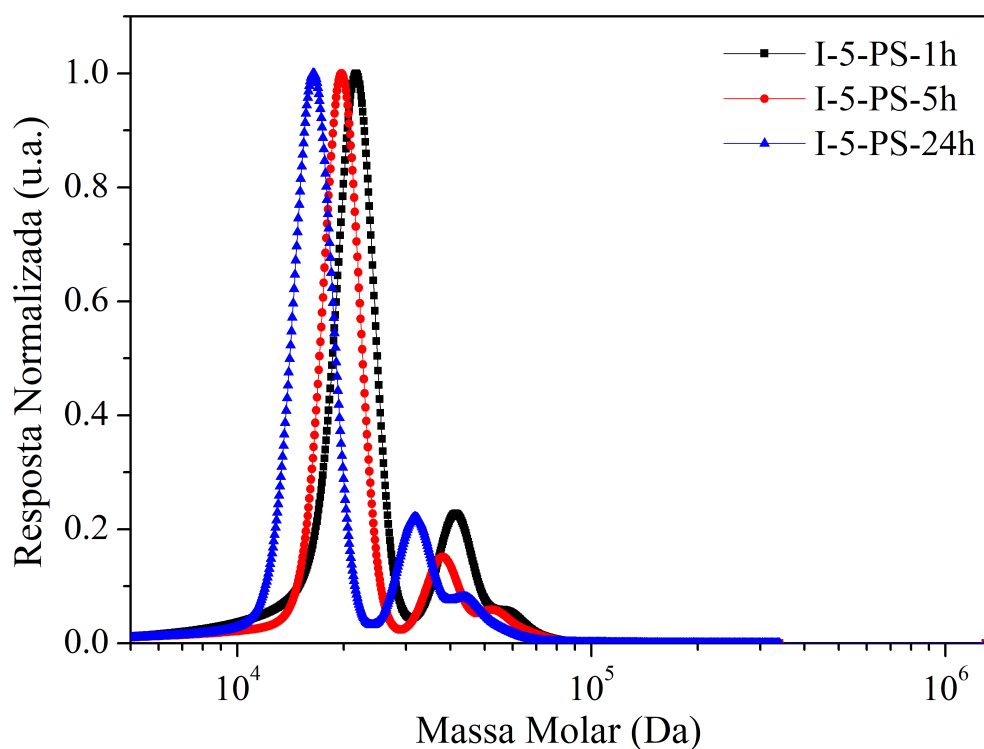


Figura 3.22: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-5, sintetizado a 40 °C, armazenado a 40 °C, razão molar DTHFP/*n*-BuLi de 0.

Com base nas observações anteriores, um novo experimento foi realizado com maiores quantidades de modificador polar, como mostrado na Figura 3.23.

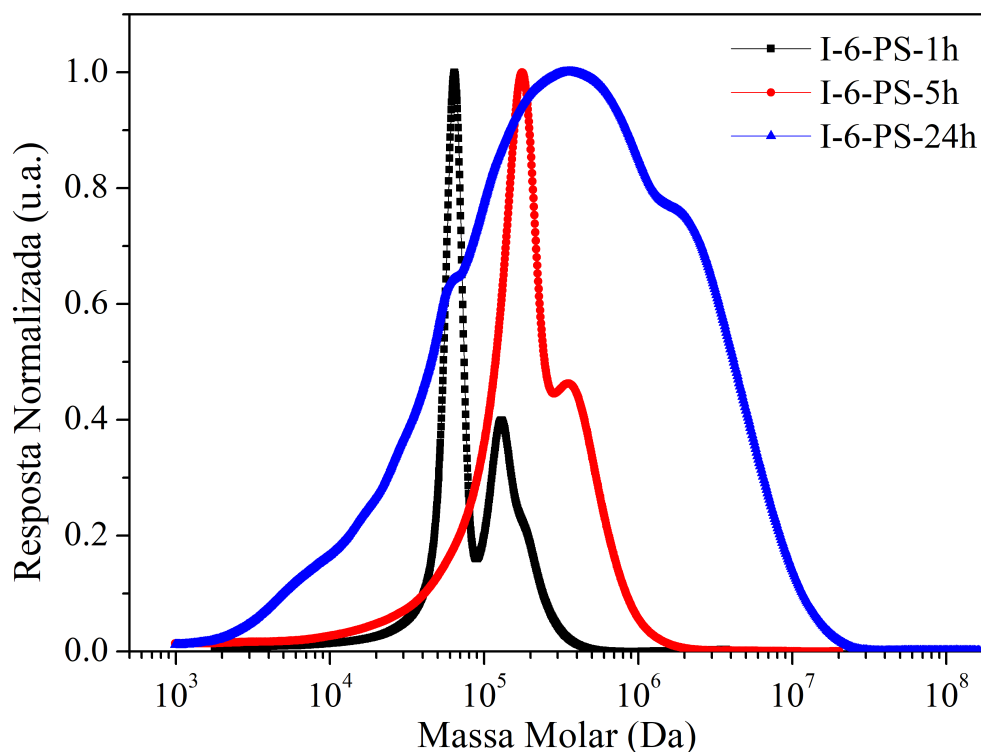


Figura 3.23: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-6, sintetizado a 40 °C, armazenado a 40 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,5.

A Figura 3.23 mostra que a adição de quantidades excessivas de modificador polar é indesejável e pode levar a condições de reação descontroladas, com produção de materiais poliméricos com DMMs muito largas. Isto é devido ao aumento descontrolado da atividade do iniciador, devido à modificação do equilíbrio iônico sensível das espécies carregadas dissolvidas no meio. Conseqüentemente, como já podia ser esperado, existe uma quantidade ótima de modificador polar que deve ser adicionada ao sistema para favorecer a formação de espécies multifuncionais solúveis e simultaneamente permitir o controle apropriado das condições de reação. A Figura 3.24 resume os resultados obtidos com iniciadores preparados com diferentes quantidades de modificador polar.

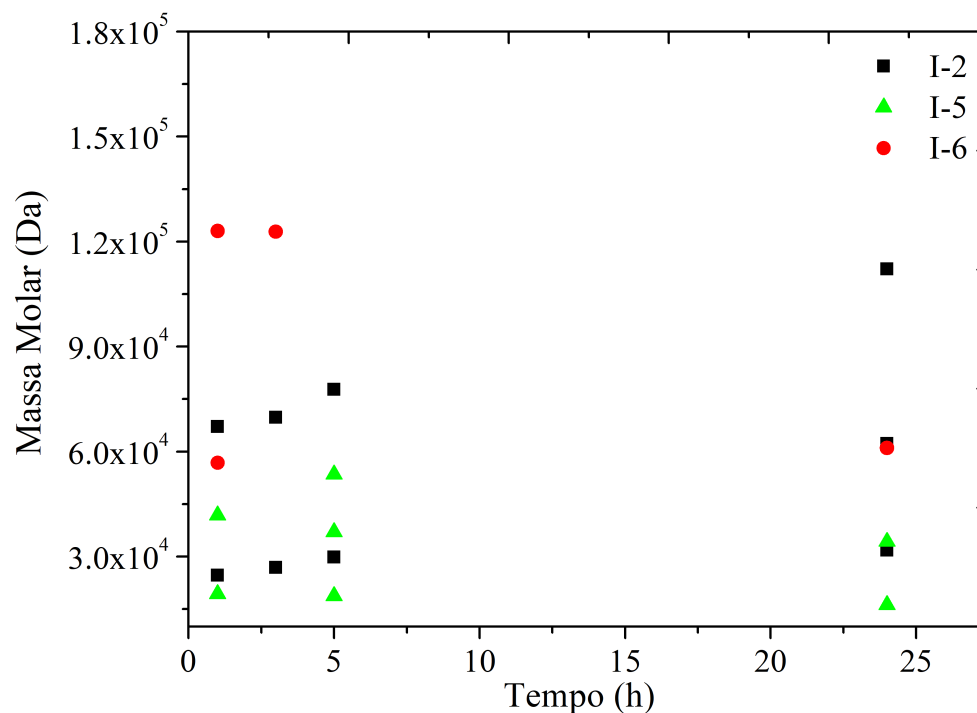


Figura 3.24: Massas molares médias dos picos distintos observadas por meio do GPC para os poliestirenos produzidos com os iniciadores I-2, I-5 e I-6.

A Figura 3.25 mostra o aspecto geral dos iniciadores produzidos. Essa observação é pertinente, uma vez que o aspecto pode variar de acordo com as condições de reação e indicar a formação de espécies iniciadoras diferentes.



Figura 3.25: Aspecto final dos iniciadores produzidos. (a) I-2 (40 °C, armazenado a 40 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1); (b) I-5 (40 °C, armazenado a 40 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0); (c) I-6 (40 °C, armazenado a 40 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,5).

Observando o aspecto dos iniciadores ilustrados na Figura 3.25, pode-se ratificar a importância da utilização de modificadores polares em quantidades adequadas. Quantidades inferiores levam a uma taxa de formação de aduto lenta, enquanto quantidades elevadas provocam um aumento da reatividade do meio, podendo levar à formação de composto com altas funcionalidades, agregados e material precipitado.

Efeito do modificador polar a 5 °C

Em temperaturas mais baixas, as taxas mais lentas de reação entre o dieno e o n-BuLi podem afetar potencialmente a influência do modificador polar no curso da reação e nos produtos da reação. Por essa razão, as reações também foram realizadas a 5 °C com diferentes quantidades de modificador polar. Os resultados são mostrados nas Figuras

3.26, 3.27 e 3.28.

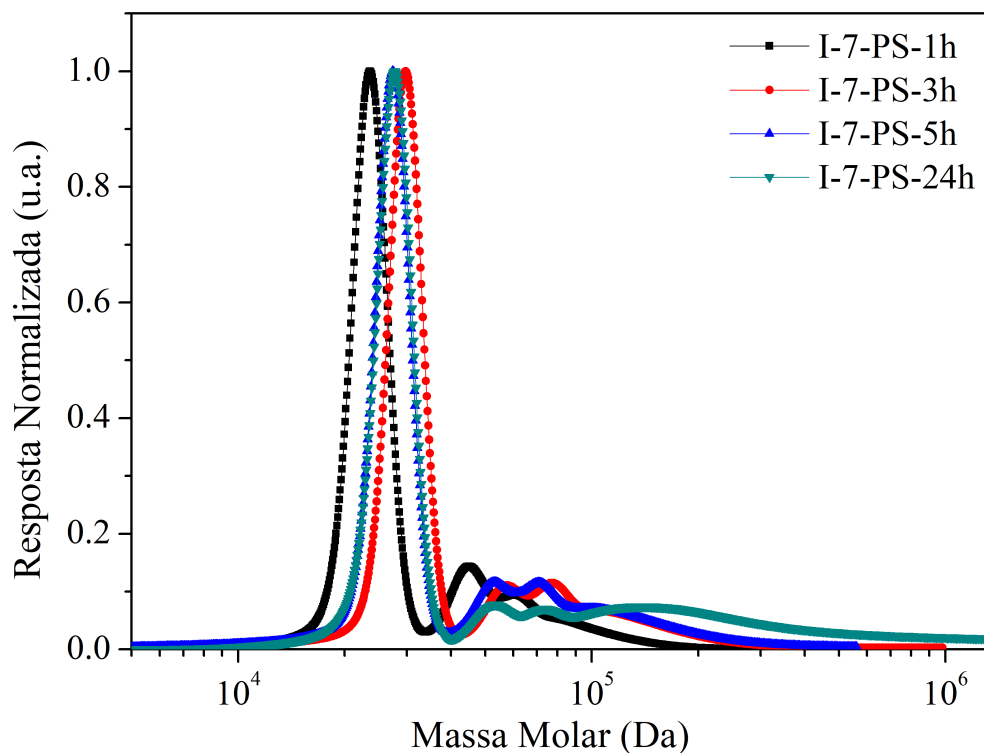


Figura 3.26: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-7, sintetizado a 5 °C, armazenado a 5 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1.

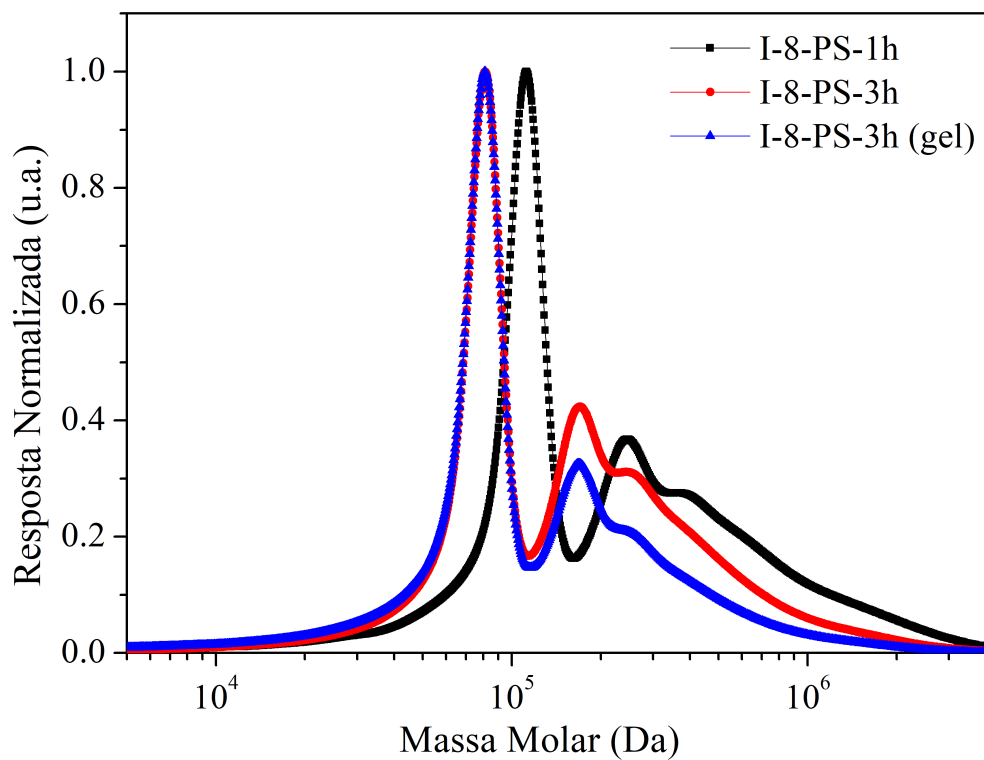


Figura 3.27: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-8, sintetizado a 5 °C, armazenado a 5 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,5.

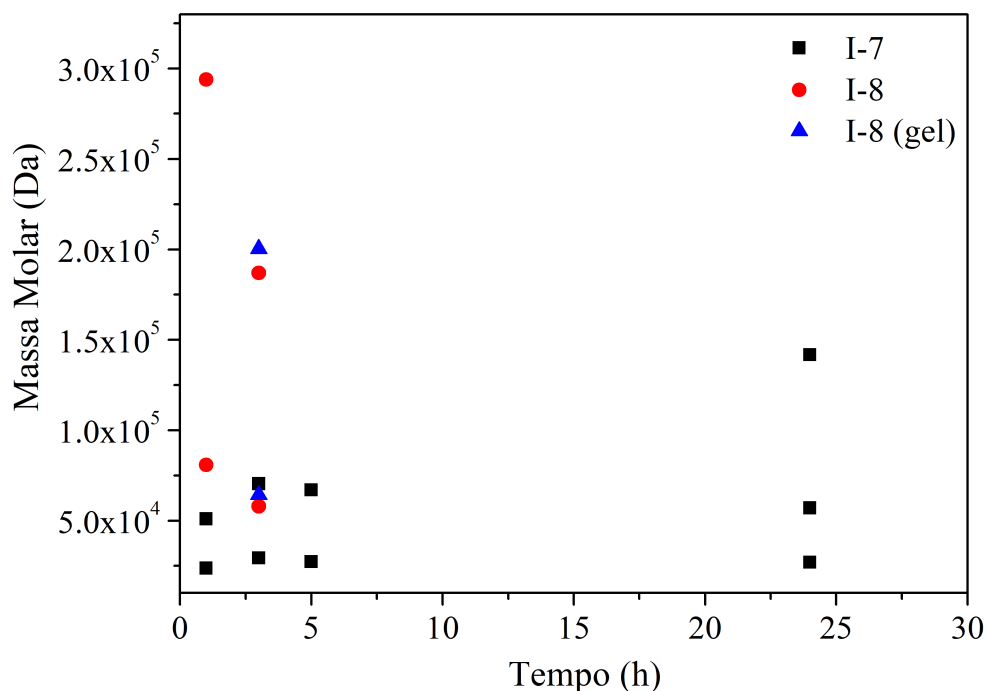


Figura 3.28: Massas molares médias dos picos distintos observadas por meio do GPC para os poliestirenos produzidos com os iniciadores I-7 e I-8.

Como pode ser observado, embora os efeitos não tenham sido tão nítidos como discutido na seção anterior, dadas as temperaturas mais baixas, os resultados observados foram qualitativamente similares. Particularmente, a formação de frações de gel foi observada em todos os casos, embora a reação realizada na ausência do modificador polar levasse à produção maciça de gel, o que possivelmente ilustra a importância dos efeitos termodinâmicos relacionados à solubilidade do produto para explicar a formação dos agregados.

Efeito do solvente a 25 °C

A seleção adequada do solvente é muito importante para a síntese de iniciadores multifuncionais à base de lítio. O uso de solventes aromáticos e alifáticos frequentemente leva à formação de espécies agregadas inativas. Muitos autores (BASTELBERGER e HÖCKER, 1984; QUIRK e MA, 1991) estudaram sínteses de iniciadores baseados em lítio em diferentes solventes e observaram que os efeitos do solvente podem ser notáveis, possivelmente devido à modificação da polaridade do meio reagente.

Por exemplo, YU *et al.* (1996a) mostraram que a reação entre *sec*-BuLi e DIB é mais

lenta em ciclohexano do que em benzeno. Por esta razão, as reações foram realizadas em diferentes solventes, incluindo ciclohexano (I-4, mostrado na Figura 3.20), tolueno (I-9, mostrado na Figura 3.29) e DTHFP (I-10, mostrado na Figura 3.30). Os resultados obtidos estão resumidos na Figura 3.31.

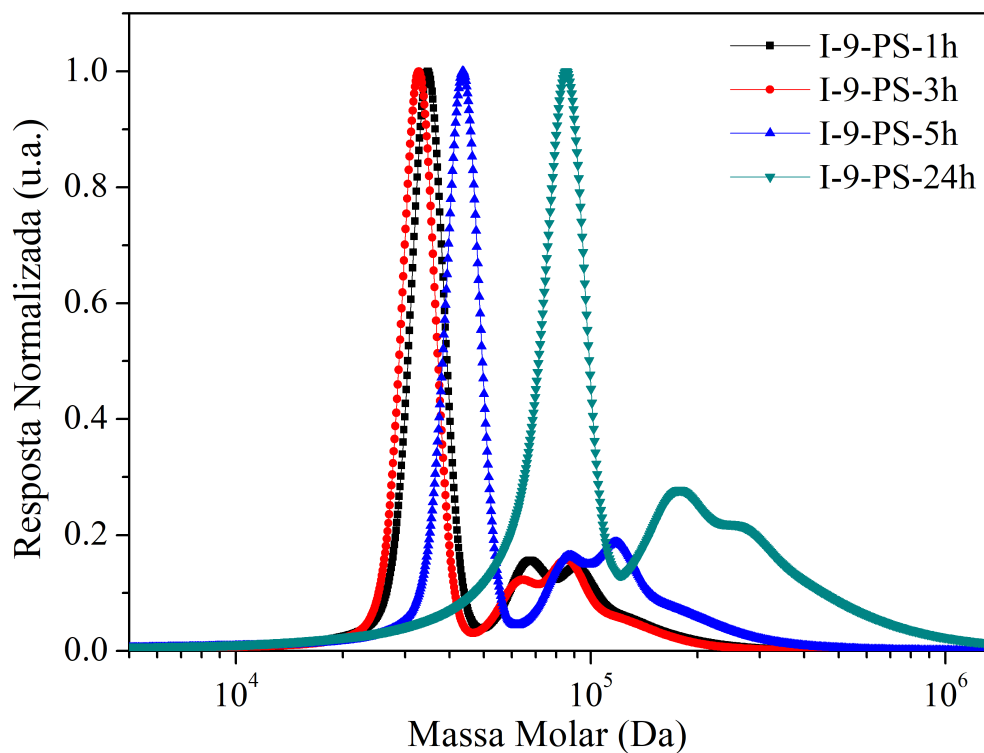


Figura 3.29: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-9, sintetizado a 25 °C, armazenado a 25 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0 e tolueno como solvente.

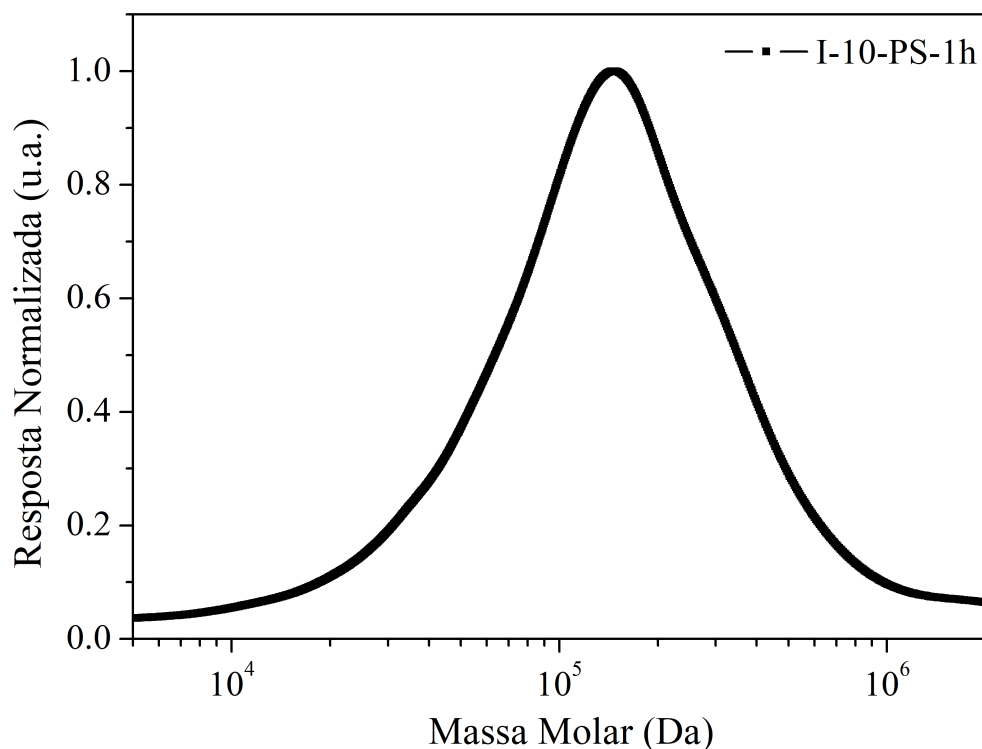


Figura 3.30: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos com o iniciador I-10, sintetizado a 25 °C, armazenado a 25 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0 e DTHFP como solvente.

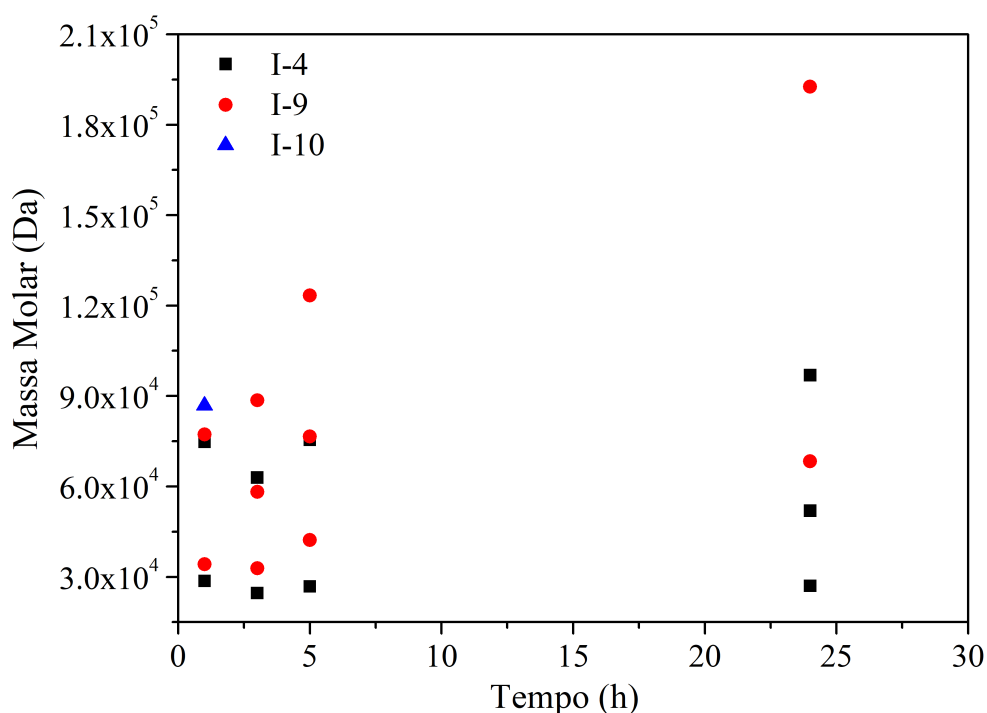


Figura 3.31: Massas molares médias dos picos distintos observadas por meio do GPC para os poliestirenos produzidos com os iniciadores I-4, I-9 e I-10.

Pode-se observar que as reações realizadas em ciclohexano e tolueno levaram à formação de cadeias de poliestireno em diferentes sítios de iniciação, com menores

quantidades de cadeias de maior massa molar em ciclohexano devido à formação de menores quantidades de espécies iniciadoras multifuncionais. A maior polaridade do tolueno permitiu a produção de quantidades muito maiores de espécies multifuncionais e reações mais rápidas, apesar da ausência do modificador polar. Quando a reação foi realizada em DTHFP, dada a polaridade muito maior do meio, a reação evoluiu rapidamente e de maneira descontrolada. Portanto, parece claro que a polaridade do meio reagente deve ser rigidamente controlada por meio da combinação de um solvente não polar adequado (tal como ciclohexano) e otimização cuidadosa das quantidades de um modificador polar adequado (tal como DTHFP).

Síntese de Poliestirolítico e Adição de DIB como Agente de Acoplamento

Com base nas seções anteriores, independentemente da condição analisada, o sistema iniciador compreende uma mistura de compostos iniciadores que apresentam diferentes funcionalidades, ilustrando a natureza complexa do mecanismo relacionado à reação entre n-BuLi e m-DIB. No entanto, é necessário identificar inequivocamente os picos de GPC relacionados a cada espécie iniciadora. Para fazer isso, o m-DIB foi usado como um agente de acoplamento. Neste caso, as polimerizações de estireno foram iniciadas com n-BuLi; após um tempo de reação especificado, quantidades conhecidas de m-DIB (2:1 n-BuLi:m-DIB) foram alimentadas ao meio reacional. A Figura 3.32 mostra os resultados obtidos.

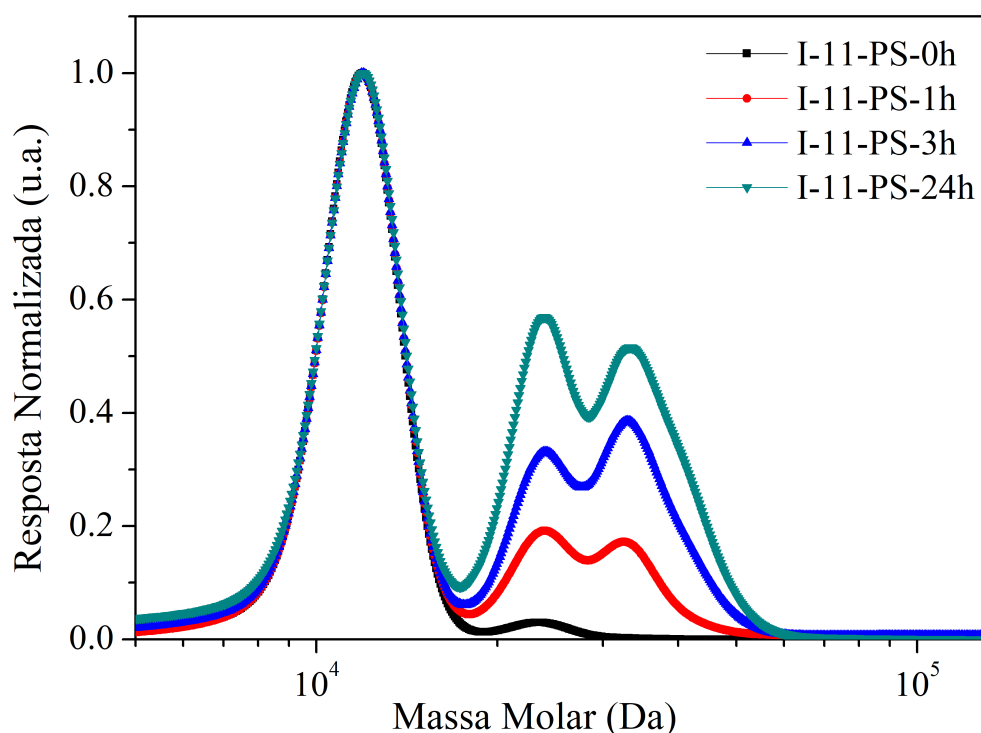


Figura 3.32: Curvas de GPC de poliestirenos produzidos utilizando m-DIB como agente de acoplamento (síntese a 25 °C, armazenado a 25 °C, razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1).

Como pode ser observado na Figura 3.32, o pico colocado em massas molares mais baixas está associado às cadeias de poliestireno monofuncionais. Após a adição do agente de acoplamento, surgem novos picos, como esperado, devido à associação das cadeias monofuncionais originais e colocadas em valores múltiplos da massa molar das cadeias de poliestireno originais. Portanto, pode-se admitir definitivamente que os picos observados nas seções anteriores estavam relacionados à ocorrência de cadeias poliméricas multifuncionais.

Outra observação possível com esse grupo de experimentos diz respeito ao seu aspecto geral do meio. A Figura 3.33 apresenta essa ilustração, sendo possível observar que à medida que a massa molar aumenta (e aumenta a quantidade de cadeias com massas molares mais elevadas), a cor do meio reacional tende a escurecer. Esse aspecto pode ser de interesse, pois permite monitorar o comportamento do meio reacional, e o tipo de polímero que pode ser produzido.



Figura 3.33: Aspecto final dos iniciadores produzidos utilizando DIB como agente de acoplamento: (a) poliestireno antes da adição do DIB; (b) poliestireno após 1 h de adição do DIB; (c) poliestireno após 3 h de adição do DIB; (d) poliestireno após 24 h de adição do DIB.

Monitoramento de I-2 por FTIR

Os resultados obtidos mostram que todos os iniciadores preparados levam a polímeros com DMMs multimodais, embora o iniciador I-2, sintetizado e armazenado a 40 °C e usando uma relação molar DTHFP/n-BuLi de 0,1, pareça ser mais apropriado para aplicações práticas, porque confere maior estabilidade e permite a formação de maiores teores de cadeias poliméricas com funcionalidade maior que 1. Em particular, como apontado por JOU *et al.* (1997), o consumo das ligações duplas de m-DIB pode ser monitorado por meio de FTIR, já que a banda característica de o alongamento C=C é intenso. Por estas razões, a Figura 3.34 mostra os espectros de FTIR do meio de reação durante o curso da reação 1-2.

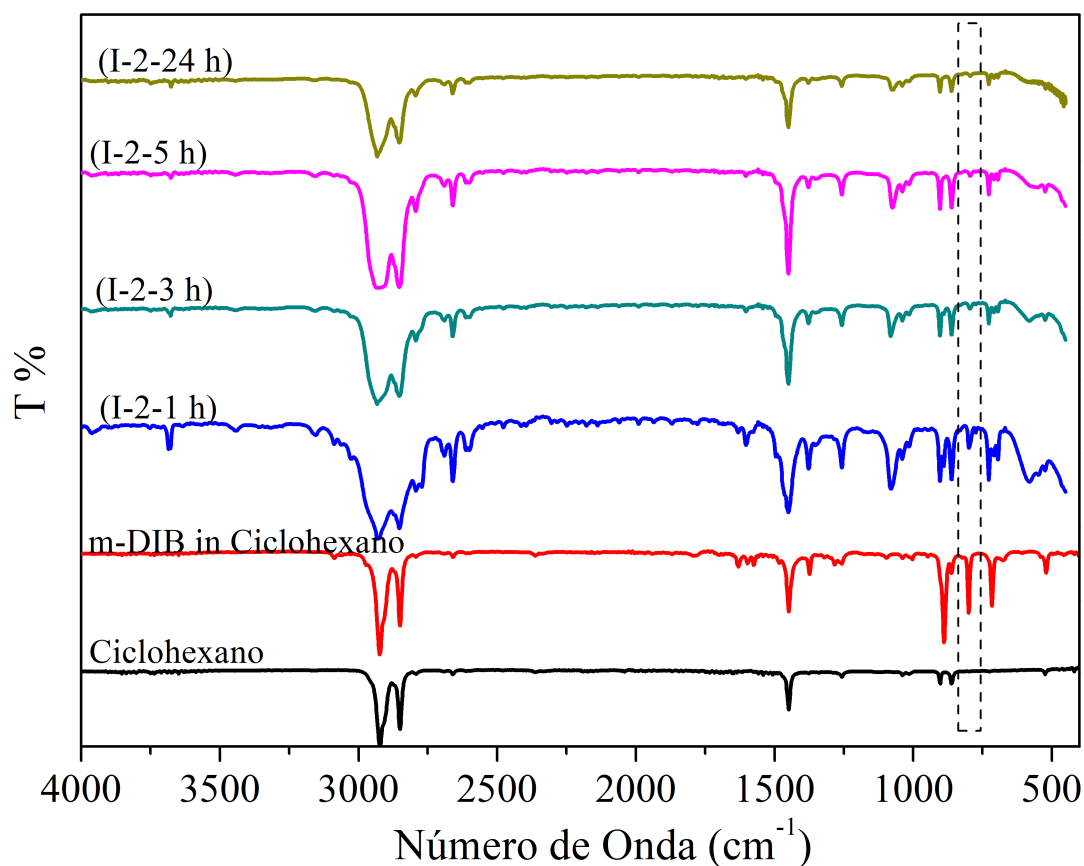


Figura 3.34: Espectro de FTIR do meio reacional no iniciador I-2 em diferentes tempos de reação.

A banda localizada em 3600 cm^{-1} está associada às vibrações axiais de O–H do álcool usado para neutralização dos sítios de lítio. Isso pode ser confirmado pela presença da faixa localizada em 1070 cm^{-1} e associada ao estiramento de álcoois primários da ligação C–O (PAVIA *et al.*, 2001). A banda posicionada em 790 cm^{-1} está relacionada com o alongamento C=C do grupo propenilo (LOPES e FASCIO, 2004). A intensidade dessa banda diminuiu com o tempo de reação devido ao consumo da dupla ligação, causada pela reação com n-BuLi e oligomerização da diolefina. Observa-se que as ligações duplas foram completamente consumidas entre 5 h e 24 h de reação, definindo a janela de operação apropriada para a preparação do catalisador.

3.4 Conclusões Parciais

No presente capítulo, iniciadores multifuncionais baseados em reações entre DVB e n-BuLi e m-DIB e n-BuLi foram produzidos e suas eficiências foram avaliadas

durante polimerizações de estireno. Em todos os casos analisados, os iniciadores foram capazes de iniciar as polimerizações de estireno, levando a produtos poliméricos com distribuições de massas molares multimodais. Como demonstrado por muitos exemplos, tanto a temperatura de preparação do catalisador (5 °C - 40 °C) quanto a temperatura de armazenamento (-15 °C - 40 °C) exerceram efeitos significativos sobre a natureza dos produtos obtidos. A utilização do m-DIB como diolefina, combinação de temperaturas mais elevadas de preparo e armazenamento (40 °C) parecem ser mais adequadas, a fim de produzir espécies reativas multifuncionais e simultaneamente permitir a produção de material polimérico de maior massa molar.

Além disso, a adição de um modificador polar (relação DTHFP/n-BuLi variando de 0 a 0,5) também pode exercer efeito significativo sobre os produtos obtidos. A ausência de modificador polar leva à formação de agregados e gel, enquanto a adição excessiva de modificador polar pode levar a condições de reação descontroladas. Como mostrado de forma original no presente trabalho, a relação DTHFP/n-BuLi de 0,1 leva a um desempenho de catalisador mais adequado.

Finalmente, foi demonstrado que a seleção adequada do solvente é de fundamental importância para o sucesso da preparação de sistemas de iniciação multifuncional baseados em n-BuLi e m-DIB. Propõe-se a utilização de um solvente não polar adequado (tal como o ciclohexano) e a adição de um modificador polar adequado (tal como DTHFP) em quantidades controladas para ajustar a polaridade do meio reativo e permitir a produção adequada de espécies iniciadoras multifuncionais.

Capítulo 4

Modelagem Cinética das Reações Conduzidas com Iniciadores Bifuncionais

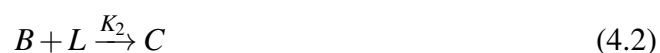
4.1 Introdução

A reação de quantidades equivalentes de *sec*-BuLi e DVB foi relatada como uma abordagem eficaz para a preparação de um iniciador aniônico bifuncional (BEINERT *et al.*, 1978; FETTERS *et al.*, 1979; FOSS *et al.*, 1977; LUTZ *et al.*, 1982b; YAN, 1997). Este tipo de iniciador bifuncional é frequentemente usado para a síntese de copolímeros SBS-tribloco (JANSSENS *et al.*, 2009); no entanto, a reação entre o *n*-BuLi e o *m*-DIB é lenta, quando realizada com solventes não polares, e a precipitação geralmente ocorre quando o diaduto é formado (BEINERT *et al.*, 1978), provavelmente devido à agregação intermolecular das extremidades vivas (JANSSENS *et al.*, 2009). *m*-DIB é geralmente usado como um precursor favorável para a síntese de iniciadores bifuncionais, devido à baixa temperatura teto, que evita a competição entre a metalação e a homopolimerização (YAN, 1997).

Geralmente, existem dois tipos de iniciadores bifuncionais: (i) iniciadores bifuncionais simétricos, contendo dois grupos lábeis de igual estabilidade; e (ii)

iniciadores bifuncionais assimétricos, contendo dois grupos de estabilidades térmicas significativamente diferentes. Sob condições adequadas de polimerização, os iniciadores bifuncionais podem ser usados para aumentar as taxas de polimerização e também podem controlar as massas molares do polímero de forma mais eficaz do que iniciadores monofuncionais convencionais (BEINERT *et al.*, 1978).

CAMERON e BUCHAN (1979) afirmaram que a reação de m-DIB com uma quantidade equivalente de sec-BuLi, em benzeno ou ciclohexano, resulta em uma mistura de compostos di- e poli-funcionais, juntamente com o sec-BuLi não reagido, ao invés de apenas um iniciador bifuncional, mesmo a 55 °C e na presença de TEA, como modificador. HOFMANS e VAN BEYLEN (2005) reagiram com tert-BuLi com m-DIB usando dureno como agente complexante e mostraram que a síntese resultou na mistura de produtos secundários. Este fenômeno concorda com as observações de CAMERON e BUCHAN (1979). Até agora, um esforço considerável tem sido dedicado à síntese de compostos de organólítio bifuncionais solúveis em hidrocarbonetos e estudar os mecanismos cinéticos associados à reação, mas pouco tem sido feito sobre a avaliação quantitativa de aspectos mecanísticos de reação (LONG *et al.*, 1989; QUIRK e MA, 1991; YAN, 1997; YU *et al.*, 1994). A cinética desta reação foi previamente investigada (LUTZ *et al.*, 1979) para determinar se as reatividades do DIB e do monoaduto em relação ao n-BuLi são as mesmas. No entanto, LUTZ *et al.* (1979) apenas consideraram uma reação de DIB (A) com n-BuLi (L) e posteriormente a reação do monoaduto (B) com n-BuLi para a síntese de um diaduto, ignorando a ocorrência de reações paralelas. Deve ser lembrado que, assim como no caso do α -metilestireno, os m- e p-DIB polimerizam reversivelmente.



Mesmo considerando outros estudos com diolefinas, a descrição e ocorrência de reações paralelas, não foram avaliados quantitativamente. SANDERSON *et al.* (1999)

investigaram a síntese, conduzida a baixa temperatura, do iniciador aniônico de 1,4-bis (1-lítio-3-metilpentil) benzeno para a polimerização de 1,3-butadieno. Os autores consideraram uma rota sintética que não levava em conta a reação de oligomerização que pode ocorrer quando o n-BuLi reage com uma diolefina. Os autores sugeriram que os dois grupos vinila do DVB, que foi a diolefina utilizada, podem ser ativados, esperando-se que a reação ocorra de forma sempre eficiente. Eles consideraram que a única reação secundária possível era a formação de compostos trifuncionais.

Com base no exposto, o presente trabalho faz um estudo de aspectos teóricos e experimentais relacionados à reação de quantidades molares equivalentes de m-DIB com n-BuLi e às características cinéticas das respectivas reações de propagação. Este conhecimento pode facilitar a compreensão do processo de produção do iniciador e permitir a melhor descrição das polimerizações catalisadas por esses iniciadores.

4.2 Metodologia Experimental

Os reagentes utilizados, bem como os métodos de síntese e de caracterização dos iniciadores foram descritos no Capítulo 3. Para levantamento dos dados experimentais, sintetizaram-se iniciadores, conduziram-se as reações que foram terminadas com etanol. Posteriormente, os materiais inativos foram coagulados em etanol sob agitação contínua, filtrados à vácuo e secos em estufa à vácuo numa temperatura de 50 °C.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Resultados Experimentais

Foram sintetizados iniciadores com DIB, conforme já apresentado no Capítulo 3. O procedimento de síntese foi feito deixando o DIB e o n-BuLi reagirem por 24 h, retirando-se alíquotas nos tempos definidos. Observou-se que nem todas as condições levaram à formação de compostos oligoméricos que pudessem ser caracterizados. As condições que resultaram em amostras que puderam ser caracterizadas por GPC são mostradas na Tabela

4.1. Essa observação é importante, pois a dificuldade para precipitar o material para caracterização indica que houve baixa (ou nenhuma), formação de oligômeros. As demais condições, por sua vez, que permitiram caracterização, indicam que naquela condição não houve apenas a formação de diaduto, sendo apropriado o uso de um modelo cinético que descreva a formação desses compostos de massa molar elevada.

Como a reação I-2 permitiu a síntese do melhor iniciador (ou seja, do iniciador que será utilizado nas investigações posteriores de síntese de SSBR), definiu-se o iniciador I-2 como ideal sendo o modelo utilizado para descrever essa condição. A Figura 4.1 apresenta o cromatograma de GPC do iniciador I-2.

Tabela 4.1: Condições de síntese do iniciador.

Teste	T síntese (°C)	T armazenamento (°C)	DTHFP/BuLi	Solvente
I-1	40	25	0,1	Ciclohexano
I-2	40	40	0,1	Ciclohexano
I-4	25	25	0,1	Ciclohexano
I-5	40	40	0	Ciclohexano
I-6	40	40	0,5	Ciclohexano
I-8	5	5	0,5	Ciclohexano
I-9	25	25	0	Tolueno
I-11	25	25	0,1	Ciclohexano

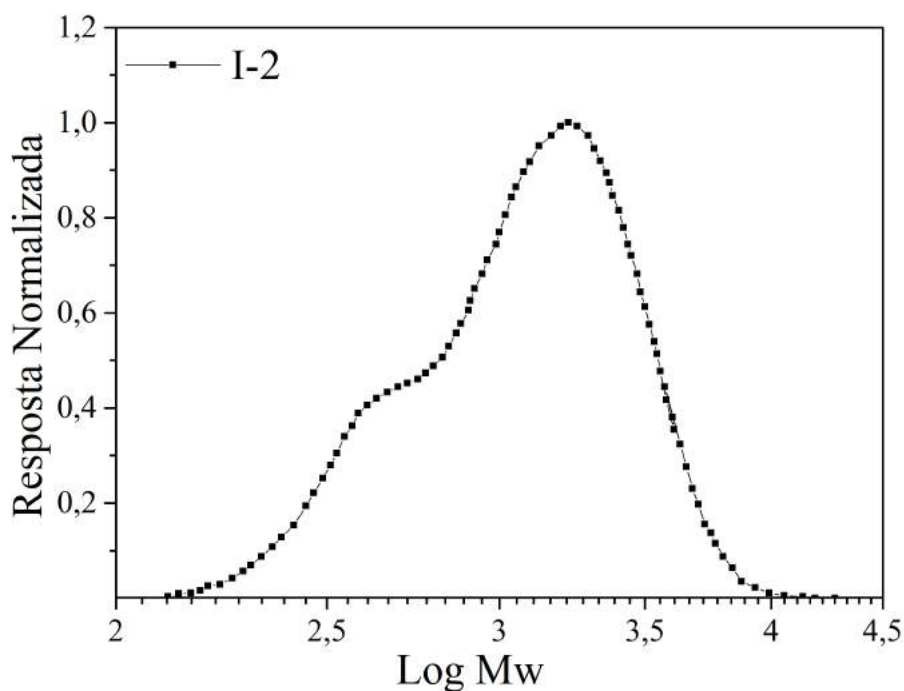


Figura 4.1: Cromatograma de GPC para o iniciador I-2.

Como observado no cromatograma de GPC, a reação levou à formação de um iniciador com pelo menos dois grupos de cadeias de diferentes tamanhos. Esses diferentes grupos têm provavelmente reatividades distintas, o que pode levar a diferentes formas de iniciação. As massas molares médias encontradas foram de $M_n = 1643$ Da, $M_w = 3356$ Da e $IP = 2,043$. Considerando que a massa molar do DIB é igual a 158 g/mol, os resultados mostram que oligômeros com cerca de 10 a 20 unidades méricas foram geradas na etapa de síntese do catalisador.

4.3.2 Modelo

Para investigação cinética da etapa de síntese do iniciador, consideraram-se três possíveis modelos, aqui chamados de modelo linear, modelo não linear e modelo de macromonômero.

4.3.2.1 Modelo Linear

O modelo linear considera apenas a reação de uma dupla ligação da diolefina com o n-BuLi e, posteriormente, a reação de outro n-BuLi na segunda dupla ligação. Esse modelo

foi anteriormente proposto por LUTZ *et al.* (1979); no entanto, esses autores concluíram que as duas ligações duplas do m-DIB são isorreativas, enquanto para o p-DIB a primeira adição é mais rápida do que a segunda. A Figura 4.2 ilustra o mecanismo proposto para esse modelo.

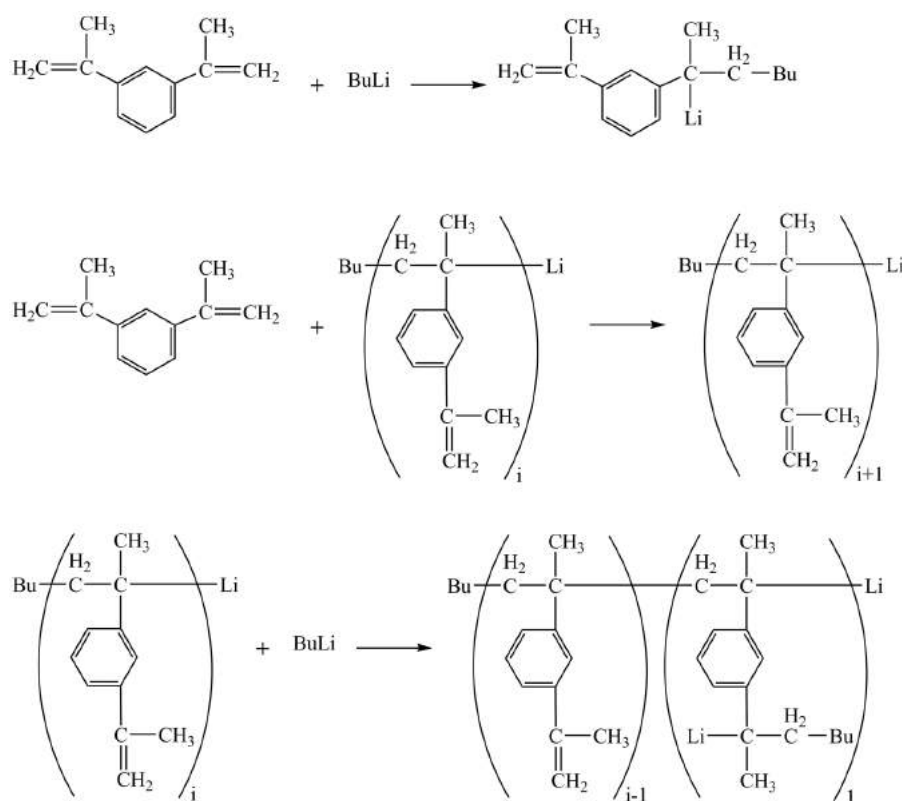
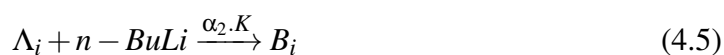


Figura 4.2: Modelo linear proposto para descrever a formação do diaduto (a inserção da segunda molécula de n-BuLi pode ocorrer em qualquer ponto da cadeia).

As equações que representam o modelo mecanístico proposto são expostas a seguir.



em que D representa a molécula de m-DIB, $BuLi$ representa a molécula de n-BuLi, Λ_1 representa o monoadduto, Λ_{i+1} representa o aduto formado entre o monoadduto e a

dioléfinas, B_i representa o iniciador bifuncional, i é o tamanho da cadeia. Os valores de K e de α_2 utilizados inicialmente foram sugeridos por BEINERT *et al.* (1978), sendo esses valores iguais a $2,2 \times 10^{-2}$ L/mol·s e $\frac{1,7}{2,2} = 0,7727$, respectivamente. Para fazer as simulações, foi utilizado um algoritmo estocástico, como descrito por BRANDÃO (2017). O volume de controle foi de 1×10^{-17} L. Definiu-se que a adição de DIB foi de $4,73 \times 10^{-5}$ mol/s até atingir o volume total. A velocidade de adição de DIB foi um parâmetro considerado como muito importante durante as investigações experimentais.

A estratégia utilizada para as investigações seguiu o fluxograma mostrado na Figura 4.3.

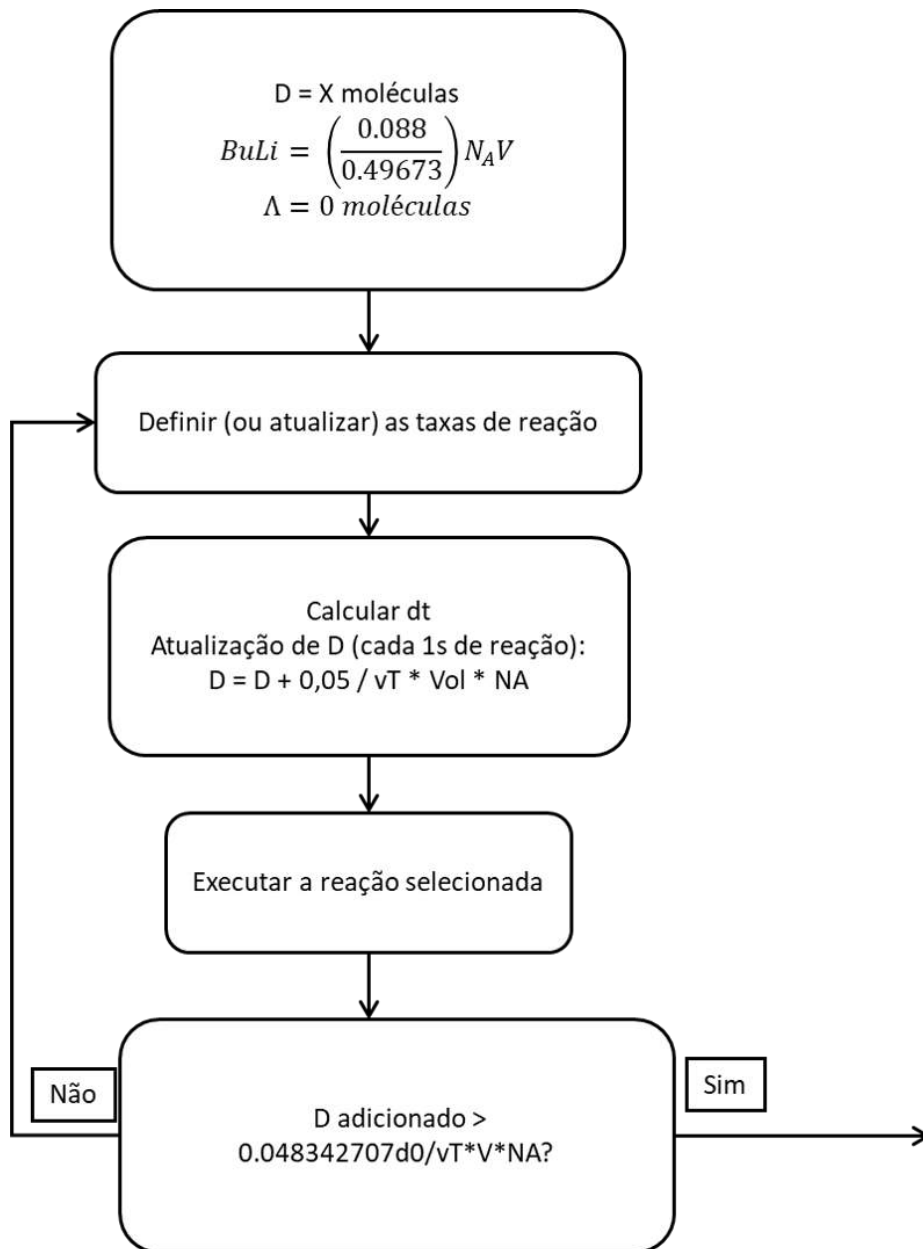


Figura 4.3: Fluxograma com a estratégia utilizada no modelo.

Após essa etapa, definiram-se as condições atuais como condições iniciais para a simulação de mais 1 h de reação, sem adicionar mais DIB. Observou-se que, após terminar de adicionar todo o volume de diolefina, a concentração de DIB rapidamente chegava a zero, zerando as taxas das reações 1 e 2, indicando que as taxas reportadas previamente não representavam adequadamente as condições estudadas. Para solucionar esse problema algumas tentativas foram feitas. Por exemplo, reduziu-se o valor de α_1 de 1,0 para 0,2; manteve-se o valor de α_1 igual a 1,0; reduziu-se o valor de α_2 de 0,77 para 0,7, posteriormente diminuído para 0,6, 0,2 e 0,05. Diversas outras tentativas

foram feitas para tentar descrever a reação de síntese dos iniciadores, porém nenhuma tentativa descrevem o fenômeno estudado adequadamente. A Figura 4.4 ilustra alguns dos resultados encontrados.

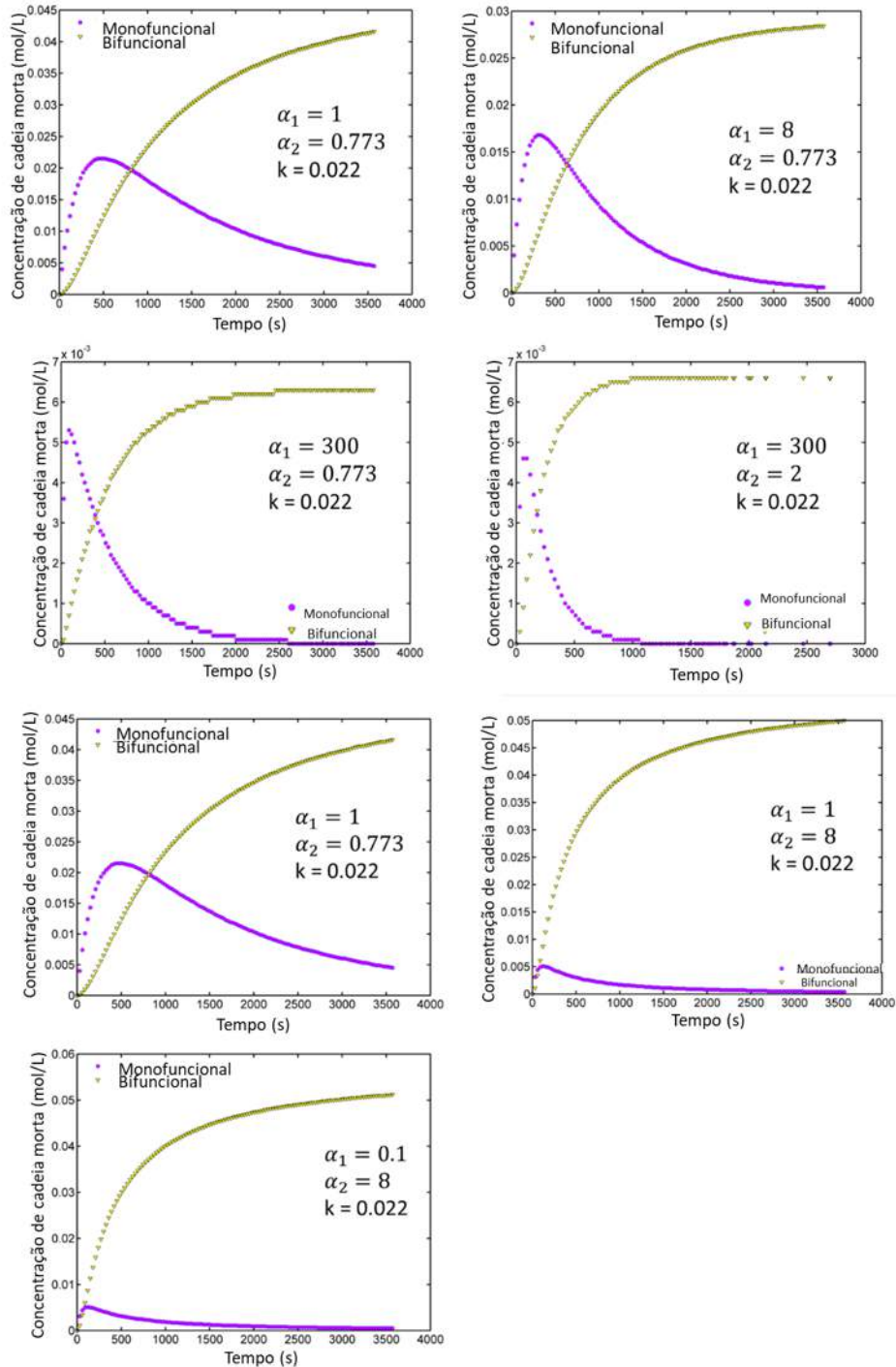


Figura 4.4: Resultado de simulação para o modelo linear.

Quando comparado com os resultados experimentais, o modelo linear não é capaz de

descrever a formação de cadeias poliméricas longas nem distribuições de massas molares multimodais. Portanto, claramente ocorria a formação de outras espécies que o modelo linear não consegue descrever. Concluiu-se, portanto, que a representação disponível na literatura para representar a reação é incompleta e inadequada.

4.3.2.2 Modelo não Linear

O segundo modelo não linear proposto se assemelha muito ao modelo linear, considerando que pode haver a formação de um triaduto. Assim a diolefina com uma das extremidades ocupadas pelo n-BuLi pode reagir com outra molécula de n-BuLi mas pode também reagir com outra molécula de diolefina, como pode ser visto na Figura 4.5.

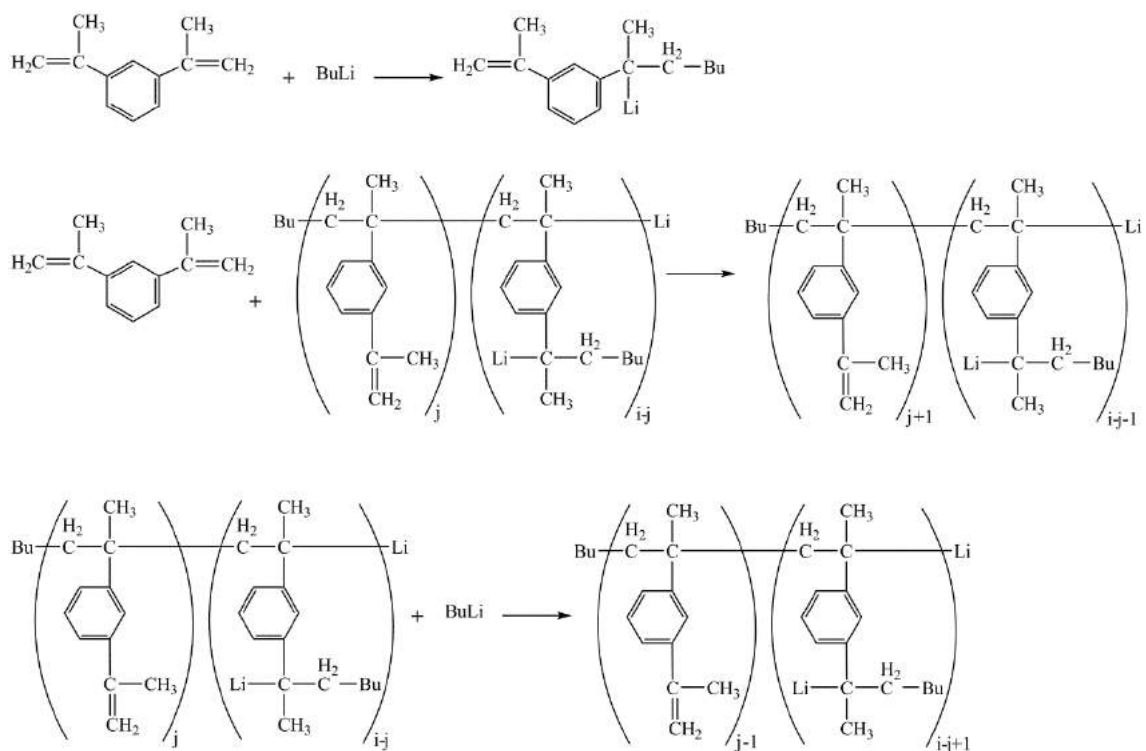
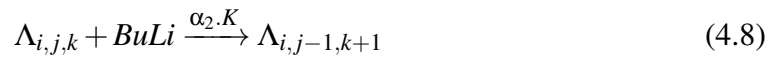


Figura 4.5: Modelo não linear proposto para descrever a formação do diaduto (a inserção da segunda molécula de n-BuLi poderia ocorrer em qualquer ponto da cadeia).

As equações que representam o modelo proposto são apresentadas a seguir.





Sendo, $K = 2,2 \times 10^{-2}$ L/mol.s, $\alpha_1 = 1,0$ e $\alpha_2 = 0,05$, com volume de controle (V) igual a $1,0 \times 10^{-17}$ L. Os resultados das simulações podem ser observados na Figura 4.6. Os parâmetros foram modificados em várias simulações, tendo sido os resultados apresentados considerados como os mais próximos dos dados experimentais (em termos da distância média quadrática à distribuição de massas molares experimentais). No entanto, observa-se que os valores de massa molar e de índice de polidispersão ($M_w = 603,60$ Da, $M_n = 344,04$ Da e $IP = 1,7$) foram muito diferentes dos encontrados experimentalmente. Particularmente, o modelo não linear proposto se mostrou incapaz de representar o ombro de massa molar mais baixa e o comportamento bimodal da distribuição de massas molares. De modo geral, todas as condições experimentais que foram consideradas e em que foi possível conduzir a análise de GPC apresentaram esse ombro posicionado em massas molares mais baixas.

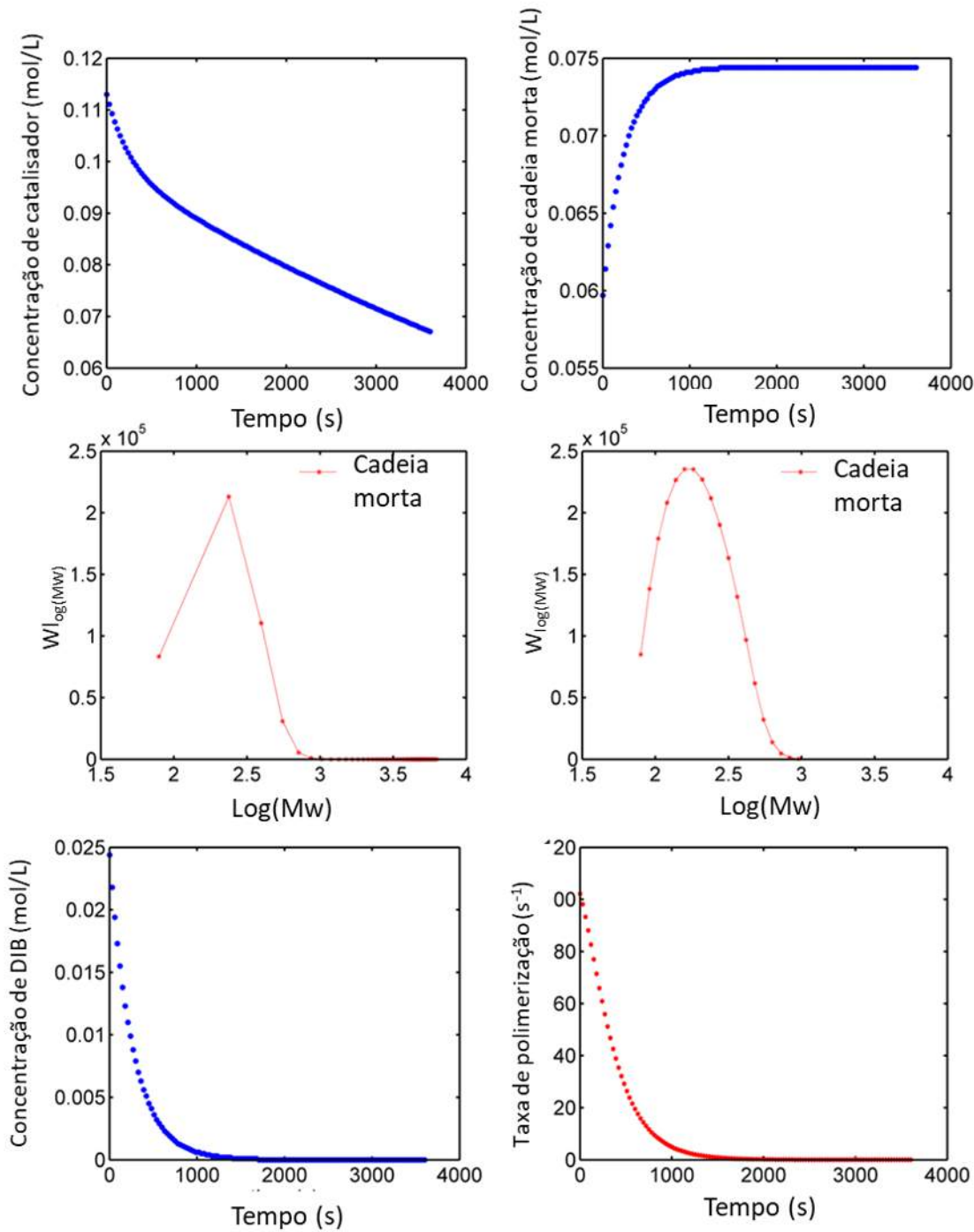


Figura 4.6: Resultados de simulação obtidos para o modelo não linear proposto.

4.3.2.3 Modelo de macromonômero

O modelo de macromonômero proposto considera que as espécies podem reagir com qualquer outra molécula insaturada de qualquer massa molar. Como as duas ligações duplas do DIB são conjugadas, espera-se que exibam diferentes reatividades (LUTZ

et al., 1979). Como resultado do modelo proposto considera-se também que pode haver a formação de oligômeros e de espécies multifuncionais. A Figura 4.7 mostra o mecanismo proposto para esse modelo.

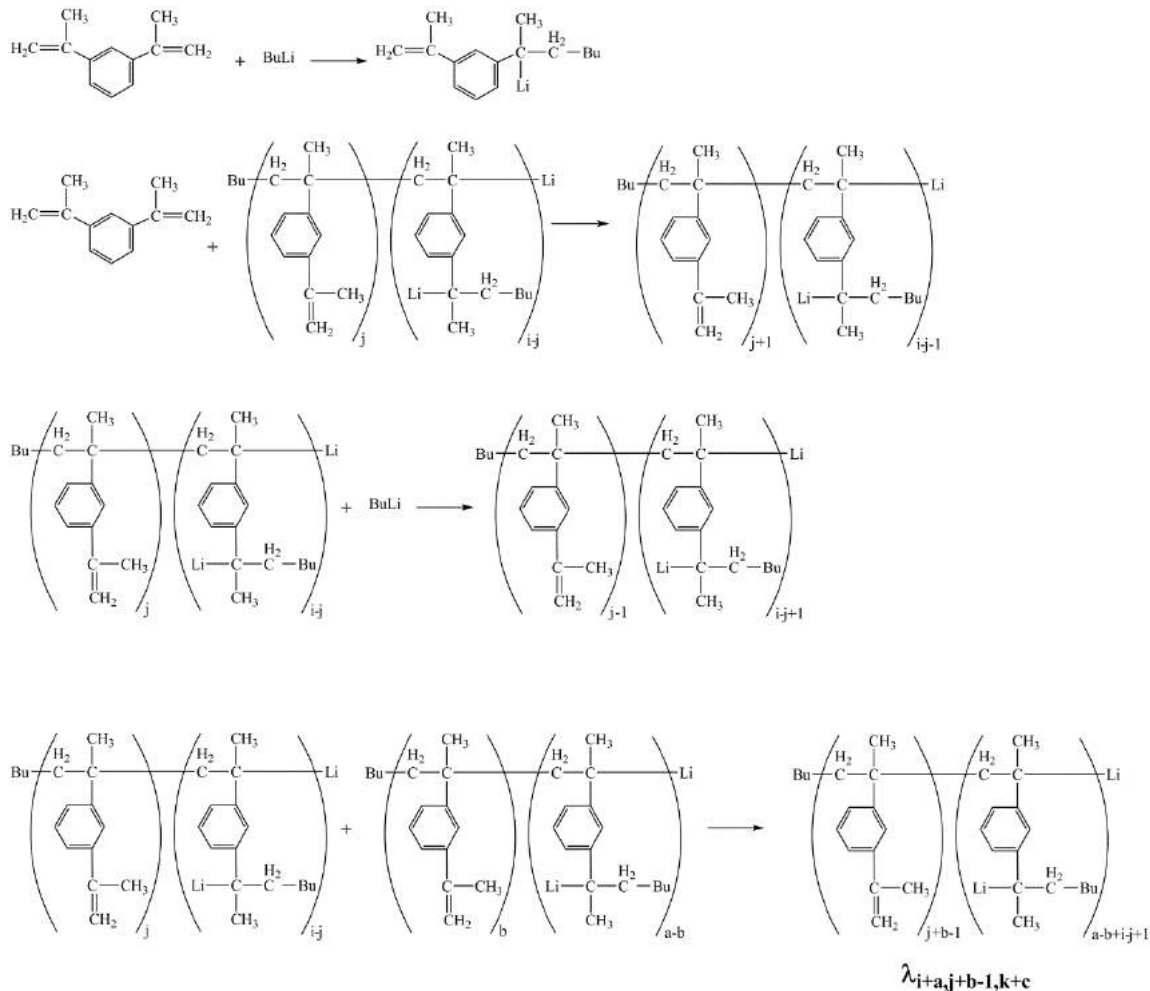
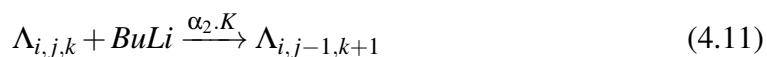
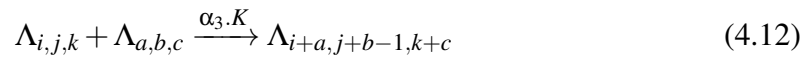


Figura 4.7: Modelo de macromonômero proposto para descrever a formação das espécies multifuncionais (a inserção de moléculas de $n\text{-BuLi}$ poderia ocorrer em qualquer ponto de cadeia).

As equações que representam o modelo proposto são apresentadas a seguir.





Sendo que, $\Lambda_{i,j,k}$ representa cadeias com comprimento i , j insaturações terminais e funcionalidade k (em termos do número de sítios lítio). O modelo foi implementado e refinado ao longo das simulações para que conseguisse descrever os resultados experimentais. Os parâmetros utilizados para cada simulação são apresentados na Tabela 4.2, cujos resultados são mostrados na Figura 4.8.

Tabela 4.2: Parâmetros utilizados para conduzir as simulações estocásticas.

Simulação	α_1	α_2	α_3	V	Mw	Mn	IP
S1	1,00	0,05	0,03	1×10^{-18}	330	241	1,37
S2	1,00	0,05	0,05	1×10^{-18}	416	274	1,52
S3	1,00	0,05	0,10	1×10^{-18}	603	344	1,75
S4	1,00	0,05	1,00	1×10^{-17}	9825	1904	5,16
S5	1,00	0,05	0,50	1×10^{-17}	3058	949	3,22
S6	1,00	0,05	0,20	1×10^{-17}	1044	480	2,18
S7	1,00	0,05	0,30	1×10^{-17}	1587	629	2,52
S8	1,00	0,05	0,40	1×10^{-17}	2237	784	2,85
S9	5,00	0,05	0,20	1×10^{-17}	2256	785	2,87
S10	10,00	0,05	0,20	1×10^{-17}	3210	1020	3,15
S11	5,00	0,05	0,40	1×10^{-17}	7688	1542	4,99
S12	10,00	0,05	0,40	1×10^{-17}	13355	2193	6,09
S13	1,00	1,00	0,20	1×10^{-17}	395	273	1,45
S14	10,00	1,00	0,20	1×10^{-17}	737	482	1,53
S15	5,00	1,00	0,30	1×10^{-17}	670	417	1,61
S16	10,00	0,02	0,20	1×10^{-17}	4390	1199	3,66
S17	5,00	0,02	0,20	1×10^{-17}	2917	901	3,24
S18	10,00	0,02	0,10	1×10^{-17}	1701	713	2,39
S19	100,00	0,02	0,10	1×10^{-17}	5006	1880	2,66
S20	80,00	0,02	0,10	1×10^{-17}	4402	1695	2,60
S21	75,00	0,02	0,10	1×10^{-17}	4279	1645	2,60
S22	80,00	0,02	0,07	1×10^{-17}	3008	1388	2,17
S23	80,00	0,02	0,08	1×10^{-17}	3454	1486	2,32
S24	300,00	0,05	0,02	1×10^{-17}	2673	1761	1,52
S25	85,00	0,02	0,075	1×10^{-16}	3380	1483	2,28
S26	85,00	0,02	0,1	1×10^{-16}	4563	1741	2,62
S27	85,00	0,02	0,09	5×10^{-16}	4032	1632	2,47
S28	85,00	0,02	0,09	1×10^{-15}	3399	1491	2,3
S29	85,00	0,2	0,09	1×10^{-16}	2090	1190	1,76
S30	85,00	0,05	0,09	1×10^{-15}	3311	1483	2,2
S31	85,00	0,2	0,09	1×10^{-16}	2087	1289	1,6
S32	85,00	0,2	0,09	1×10^{-16}	1342	930	1,4
S33	50,00	0,2	0,09	1×10^{-16}	1673	951	1,76
S34	50,00	0,02	0,09	1×10^{-16}	3125	1288	2,43
S35	50,00	0,08	0,09	1×10^{-16}	2281	1101	2,07
S36	50,00	0,05	0,09	1×10^{-16}	2160	1074	2,01

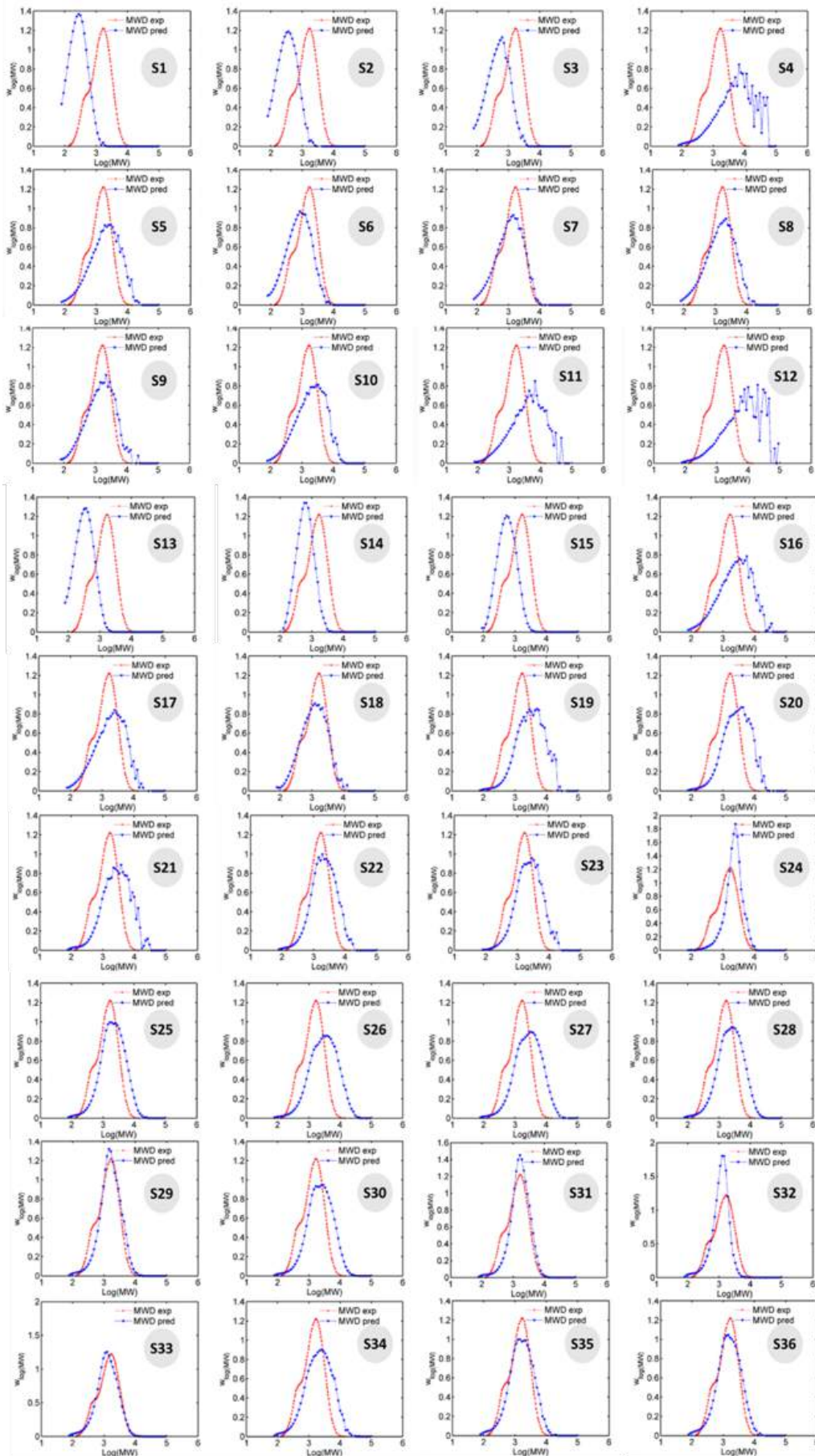
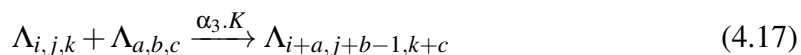
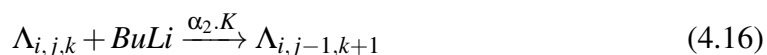


Figura 4.8: Resultados de simulação para modelo de macromônmeros.

Os resultados apresentados na Figura 4.8 representam os dados experimentais disponíveis muito melhor que os modelos anteriores. Apesar disso, ainda foi observada uma limitação quanto à fração de massa molar mais baixa. Para solucionar esse gargalo, a abordagem cinética considerou adicionalmente que as constantes cinéticas podem variar com o tamanho; quando as cadeias são curtas. Essa consideração é necessária para explicar o aparecimento de perfis bimodais na distribuição de massas molares, como mostrado na Figura 4.1. Se todas as taxas são iguais, não é possível representar o acúmulo de cadeias curtas no ombro de massa molar mais baixa. Na verdade, é bem conhecido que as constantes cinéticas de sistemas de polimerização podem variar com o tamanho de cadeia, o que é particularmente importante em sistemas de oligomerização como se sabe desde os estudos clássicos de Flory na primeira metade do século XX em que se admite que espécies que apresentam até 4 meros podem apresentar constantes cinéticas distintas. As equações que representam o modelo após essas considerações adicionais são mostradas a seguir.





Os valores dos parâmetros utilizados para fins de simulação são apresentados na Tabela 4.3. A Figura 4.9 ilustra o resultado obtido após as considerações propostas. Os parâmetros sugerem que a inserção de meros é fortemente inibida pela primeira inserção, com recuperação das constantes cinéticas, à medida que a cadeia cresce. Esse efeito pode ser explicado pelos fortes efeitos eletrônicos induzidos pelo cátion Li, que podem ser melhor distribuídos na cadeia à medida que o número de meros aumenta.

Tabela 4.3: Valores dos parâmetros utilizados nas simulações.

Parâmetro	Valor
K	0,09
$\alpha_1 \cdot K$	3,6
$\alpha_2 \cdot K$	0,018
$\alpha_3 \cdot K$	0,008
$K \cdot \frac{\alpha_1}{\alpha_4}$	2,4

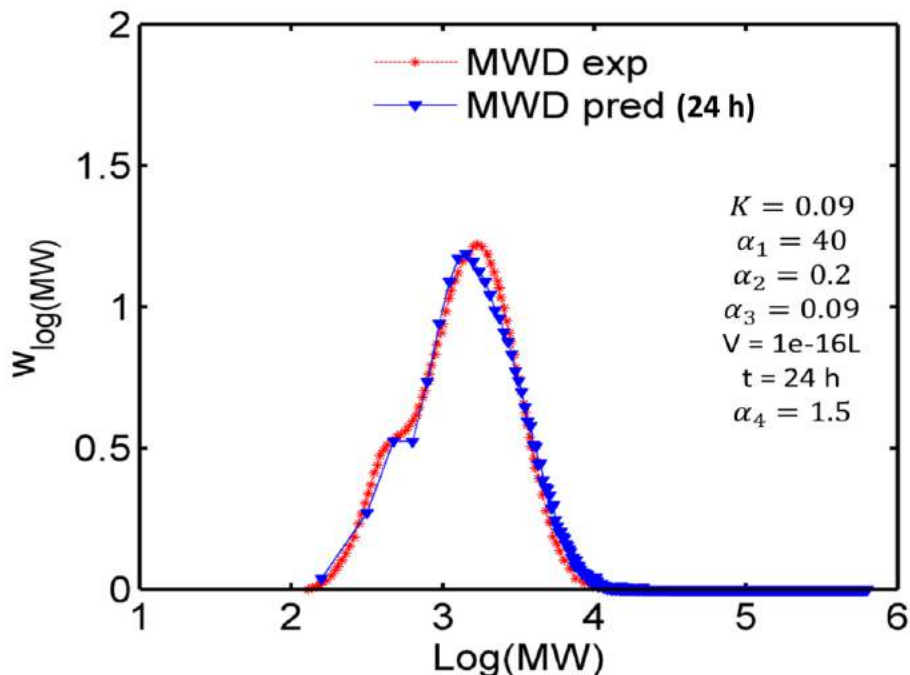


Figura 4.9: Resultados de simulação obtidos com o modelo de macromônmeros para as distribuições de massas molares do catalisador I-2, com constantes cinéticas dependentes do tamanho.

Pode ser observado que o resultado encontrado na simulação consegue descrever bastante bem os dados experimentais disponíveis, parecendo ratificar que a síntese do iniciador segue um modelo de macromônmero, em que a formação de oligômeros de DIB com diferentes tamanhos de cadeia e de espécies multifuncionais é possível.

4.4 Conclusões Parciais

Tomando como base os estudos de simulação conduzidos no presente capítulo, pode-se concluir que a formação de espécies catalíticas segue provavelmente um esquema em que a formação de espécies oligoméricas e multifuncionais é possível, por meio de incorporação de macromônmeros. A reincorporação de macromônmeros tem sido considerada em ampla gama de modelos cinéticos disponíveis na literatura de poliolefinas e é perfeitamente admissível no presente caso, dado que a inserção de diolefinas nas cadeias forçosamente insere uma insaturação vinílica adicional, que pode ser objeto de uma nova reação. Além disso, os resultados sugerem as constantes cinéticas variam

com o tamanho de cadeia, o que também encontra suporte na literatura de modelagem da formação de oligômeros. Com base nesses trabalhos, parece razoável afirmar que os catalisadores preparados a partir de reação de n-BuLi com diolefinas são necessariamente constituídos por uma mistura de espécies multifuncionais de diferentes tamanhos, cuja composição deve ser otimizada com auxílio de modelos cinéticos de reação, após ajuste mais rigoroso dos parâmetros cinéticos de reação.

Capítulo 5

Avaliação da Influência do DTTHFP usado como Modificador Polar na Borracha Estireno-Butadieno em Solução (SSBR)

5.1 Introdução

A borracha sintética de estireno-butadieno (SBR) é amplamente utilizada na indústria de borrachas, especialmente para formulação de pneus para automóveis de passageiros, proporcionando um bom equilíbrio entre resistência à abrasão, estabilidade ao envelhecimento e propriedades dinâmicas. A SSBR (borracha feita em solução) é usada especialmente para fabricação de bandas de fios reforçadas com sílica, já que essa combinação reduz a resistência ao rolamento em cerca de 30 %, em comparação com as bandas preenchidas com negro de fumo.

A preparação de SBR em solução envolve frequentemente o uso de aditivos polares para evitar a agregação de iniciadores à base de lítio em meio não polar, devido à forte interação das cargas iônicas, que podem resultar na formação de espécies associadas tridimensionais e insolúveis (HOFMANS e VAN BEYLEN, 2005). A função tecnológica

desses aditivos é gerar espécies iônicas altamente reativas pela desproporção de ácidos fracos ou pela complexação de cátions de lítio (HALASA *et al.*, 2012).

Pequenas quantidades de solventes polares complexantes, tais como éteres, compostos derivados do tetrahydrofurfuril e da N,N-N0-N0-tetrametiletilenodiamina (HALASA *et al.*, 2012), THF ou TEA têm sido frequentemente utilizados para quebrar essas associações (HOFMANS e VAN BEYLEN, 2005). Esses aditivos geralmente aleatorizam a inserção de estireno na cadeia quando são adicionados, mesmo em pequenas quantidades. Além disso, também podem aumentar os teores de vinila resultando em copolímeros de SSBR com alta Tg e alto grau de ramificação (HALASA *et al.*, 2012).

As propriedades de tração dos pneus podem ser aprimoradas com uso de polímeros que apresentem altas Tgs e que apresentem ramificações de cadeia curta, que permitem melhorar os processos de produção e a distribuição dos preenchimentos (HALASA *et al.*, 2012). O aumento da Tg pode ser obtido com o aumento do teor de vinila, permitindo um excelente balanço de propriedades importantes para a formulação de compostos de pneus, tais como manuseio, tração e resistência ao rolamento, considerando que os compostos são formulados e processados corretamente. Mesmo que haja algum sacrifício nas propriedades de desgaste, devido às altas quantidades de unidades vinílicas na porção de polibutadieno da SSBB (HALASA *et al.*, 2012), os vulcanizados preparados com estas borrachas apresentam também uma boa resistência à reversão e uma boa resiliência, além de manter a boa flexibilidade a temperaturas relativamente baixas.

Os SBRs com alto teor de vinila e alto teor de estireno são difíceis de serem produzidos, devido ao fato de que a maioria dos modificadores polares parece apresentar limites para a aleatorização do estireno carregado. É difícil preparar SBRs de alto teor de estireno com os modificadores atualmente utilizados, porque grandes blocos de estireno costumam ocorrer no final da cadeia polimérica (HALASA *et al.*, 2005). O exemplo mais interessante é encontrado com uso da etano di-piperidina, um poderoso modificador para a fabricação de 99,9 % de polibutadieno vinílico aniônico, que não consegue aleatorizar estireno em SBR quando o conteúdo de estireno é superior a 20 % (HALASA e HSU, 2002).

O dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) também foi utilizado como modificador para aleatorizar a incorporação de estireno. No entanto, verificou-se que o composto produz baixos teores de vinila no SSBR e também diminui grandemente a velocidade da reação (ANTKOWIAK *et al.*, 1972). Uma combinação de iniciador de organolítio com SDBS ou de SDBS com N,N,N',N'-tetrametilenodiamina (TMEDA), que são solúveis em hidrocarbonetos, é capaz de copolimerizar aleatoriamente estireno e butadieno, mas resultando em teores de vinila baixos e baixa T_g, sem produzir metalização ou ramificação de cadeia (HALASA *et al.*, 2012). Em particular, o uso de TMEDA resulta em distribuição de massas molares significativamente mais largas do que as tipicamente obtidas em reações de polimerização aniônica, quando são utilizadas altos teores de estireno (ROSSI e DAMERON, 2015).

Em relação ao uso de DTHFP como modificador polar foi relatado por VAGIZOV *et al.* (2017) que a introdução desse composto no sistema iniciador aumenta a taxa de copolimerização bem como a reatividade do estireno, minimizando o aparecimento de blocos nas polimerizações com butadieno. A utilização de DTHFP permite que a taxa de copolimerização e o conteúdo de 1,2-unidades na porção butadieno sejam consideravelmente aumentados (KOZAK e MATLENGIEWICZ, 2015). Além disso, o DTHFP é caracterizado pela baixa solubilidade em água e alto ponto de ebulição (145 °C), o que permite reduzir a poluição dos corpos hídricos das plantas de borracha sintética e aumenta a quantidade de aditivo polar recuperado e reutilizado no ciclo de produção (VAGIZOV *et al.*, 2017).

O DTHFP tem várias vantagens relativas em relação a outros modificadores polares: podem ser utilizadas altas temperaturas de polimerização, resulta em polímero com teores de vinila altos, permite obter conversões e produtividades mais altas, com ciclos de produção mais curtos. Com base nas observações anteriores, o objetivo principal do presente capítulo é avaliar a influência do DTHFP como modificador polar nas propriedades mecânicas e na microestrutura do SSBR.

5.2 Revisão Bibliográfica

Recentemente, com a grande atenção dada às questões ambientais, à escassez de recursos de petróleo e ao aprimoramento da indústria automobilística moderna, os requisitos para o desempenho de pneus com alta velocidade, segurança, conforto e conservação de energia têm sido mais urgentes (KANG *et al.*, 2018). O desenvolvimento de pneus “verdes” e ambientalmente mais amigáveis envolve a melhoria das características ambientais e operacionais dos pneus, principalmente em relação à redução da perda por laminação, para diminuir o consumo de combustível e as emissões nocivas, e à melhoria das características de tração e de resistência ao desgaste dos pneus (VAGIZOV *et al.*, 2017). Borrachas que atendam a esses requisitos são aquelas que apresentam alta temperatura de transição vítrea (T_g) (KANG *et al.*, 2018), alto conteúdo de vinila ou cadeias poliméricas funcionalizadas (VAGIZOV *et al.*, 2017).

O mercado demanda das borrachas maior resistência à derrapagem no molhado, menor resistência ao rolamento e melhor resistência à abrasão. No entanto, as três propriedades são afetadas umas pelas outras; melhorá-las simultaneamente constitui um grande desafio (KANG *et al.*, 2018).

As SBR, utilizadas como base para a fabricação de pneus, são principalmente produzidas por processos de copolimerização em bloco de monômeros, catalisadas por compostos de alquil-lítio na presença de um solvente orgânico (usualmente ciclohexano). Em um meio fortemente não polar, as moléculas do catalisador organometálico tendem a formar agregados por associação com outras moléculas. Portanto, um modificador polar é adicionado no reator de polimerização para estabilizar os compostos de alquil-lítio, melhorando a eficiência do catalisador.

Os modificadores polares também podem alterar outras propriedades do polímero, como sua microestrutura e temperatura de transição vítrea (OVEJERO *et al.*, 2009b). Geralmente, esses aditivos são formados por uma cadeia de hidrocarboneto e um domínio polar, que realiza atividade quelante com o catalisador (OVEJERO *et al.*, 2009b).

A T_g é um parâmetro muito importante para equilibrar as propriedades de tração e

as propriedades de resistência ao desgaste. Por isso, muitos estudos foram publicados sobre a relação entre a microestrutura e a Tg da borracha (KANG *et al.*, 2018). Polímeros de alta Tg e que apresentem ramificações de cadeias curtas são usados para melhorar processos de fabricação e propriedades de tração do pneu, porém com algum sacrifício das propriedades de desgaste, devido às maiores quantidades de grupos vinila na porção de polibutadieno do SSBR (HALASA *et al.*, 2012).

Alguns pesquisadores focalizaram as atenções no uso de modificadores polares. A literatura contém vários relatos sobre o efeito de modificadores polares, aumentando os teores de vinila e a Tg de borrachas (HALASA *et al.*, 2012; KANG *et al.*, 2018). Por exemplo, KANG *et al.* (2018) citaram a preparação de SBR funcionalizado, usando organolítio como iniciador e tetrahidrofurano (THF) como modificador polar. O SBR funcionalizado com estanho apresentou boas propriedades antiderrapantes e boa resistência à abrasão.

Sabe-se também que a presença de grupos funcionais na estrutura do copolímero (por exemplo, grupos contendo estanho, silício ou amina) permite melhorar a distribuição de cargas de reforço na matriz de borracha, o que leva à redução da perda por histerese e melhora da resistência ao desgaste e das propriedades de tração das borrachas protetoras. Portanto, estudos no campo da preparação de SSBR funcionalizado com alto conteúdo de vinila tornam-se cada vez mais importantes (VAGIZOV *et al.*, 2017).

Em resumo, é urgente o desenvolvimento de um “material verde para o pneu”, que permita obter alto desempenho, baixo consumo de energia, baixa resistência ao rolamento e alta resistência à derrapagem em piso molhado (KANG *et al.*, 2018). É desejável ainda que a composição de SSBR leve a altos valores de Tg, com aumento da composição de estireno, para melhorar a tração (HALASA *et al.*, 2012).

Como anteriormente comentado, foram estudados copolímeros de estireno e butadieno produzidos em batelada, utilizando a química tradicional de organolítio na presença de SDBS em hexano. Os autores usaram modificadores polares, como éteres, derivados de tetraidrofurfurila e TMEDA (ANTKOWIAK *et al.*, 1972; HALASA e HSU, 2002; MCINTOSH *et al.*, 2007; TAPIA *et al.*, 2008; WOFFORD e HSIEH, 1969). Os

diversos modificadores polares permitiram aleatorizar a incorporação do estireno, mas também aumentaram os teores de vinila no 1,3-butadieno, resultando em copolímeros SSBR de alta Tg e com alto grau de ramificações curtas (HALASA, 1971, 1974; HALASA *et al.*, 1976; TATE *et al.*, 1971).

Os autores utilizaram SDBS disponível comercialmente; no entanto, geraram polímeros com massas molares extremamente altas e quantidades apreciáveis de gel insolúvel. Por isso, sintetizaram também o modificador em laboratório, por meio do aquecimento do ácido dodecil benzeno sulfônico (SDBS) dissolvido em etilbenzeno e na presença de hidróxido de sódio aquoso. Após a destilação azeotrópica da água resultante, produziram um SDBS altamente puro (HALASA *et al.*, 2012). Essa abordagem, no entanto, pode constituir um fator limitante para as aplicações industriais. As razões de SDBS/n-BuLi menores ou igual a 0,5/1 levaram a taxas de reação muito rápidas. Os dados da composição do polímero e de conversão dos monômeros (Figura 5.1) indicaram que polímeros razoavelmente homogêneos foram sintetizados (HALASA *et al.*, 2012). Resultados de RMN confirmaram que, à medida que a razão molar SDBS/n-BuLi aumentou, menos blocos de estireno foram observados e que o teor de vinila normalizado pela fração de butadieno era tipicamente inferior a 17 %, independentemente da razão SDBS/n-BuLi (HALASA *et al.*, 2012).

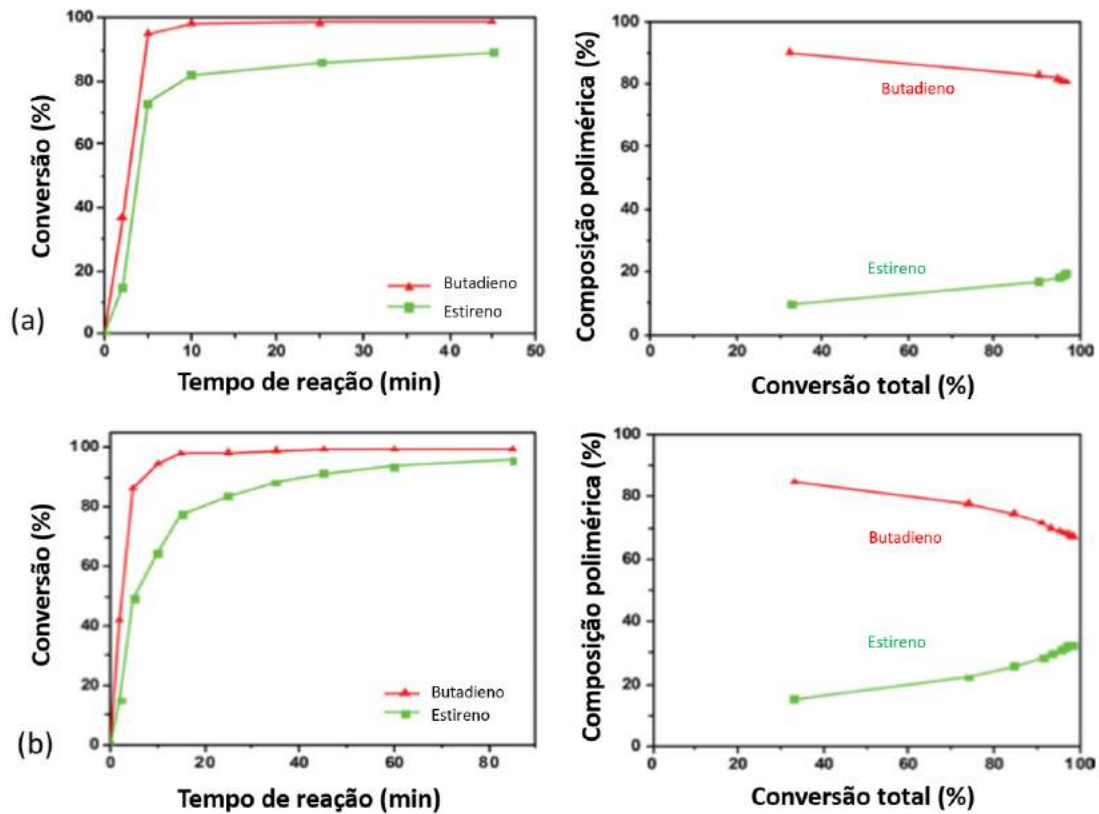


Figura 5.1: Conversão de monômero *versus* tempo de reação (esquerda) e composição da borracha *versus* conversão total (direita) para grades de SSBR 18/82 (a) e SSBR 30/70 (b).

Pensando em termos ambientais, a separação dos compostos iniciadores utilizados deve ser tão simples quanto possível. Por isso, foram estudados os parâmetros de interação binária de sistemas contendo ciclohexano (solvente), polímero e água. Os dados obtidos foram adaptados à equação NRTL11 (OVEJERO *et al.*, 2009b). No modelo de simulação, o efluente do reator de polimerização é enviado para o processo de decapagem a vapor, onde o solvente e os aditivos são separados do polímero por arraste a vapor (Figura 5.2) (OVEJERO *et al.*, 2009a).

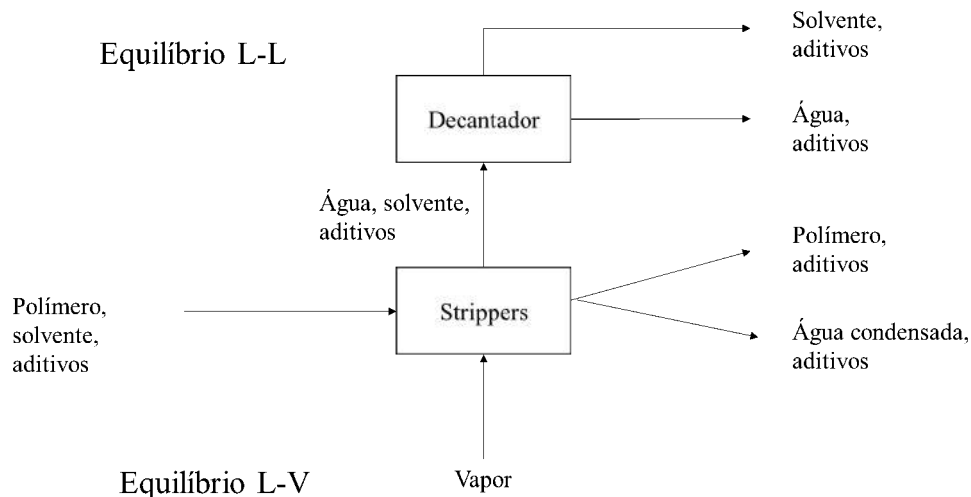


Figura 5.2: Esquema do processo de decapagem a vapor (adaptado de OVEJERO *et al.* (2009a)).

Para este propósito, um modelo de dois estágios foi empregado, de acordo com o diagrama que aparece na Figura 5.2. Neste modelo, uma corrente do reator de polimerização, consistindo de polímero e solvente, é enviado para o sistema de remoção de solvente. Mais tarde, a água condensada no fundo é separada do polímero por sedimentação, enquanto o vapor superior que transporta o solvente é condensado e as duas fases líquidas (aquosa e orgânica) são separadas por decantação. O objetivo é determinar a distribuição de cada composto nas diferentes correntes de saída do processo (OVEJERO *et al.*, 2009b).

Os aditivos a partir dos quais foram obtidos os equilíbrios experimentais vapor-líquido ou líquido-líquido foram o éter furfurílico (ETE), o éter trietilenoglicoldimetílico (TEGDME), TMEDA, tetra-hidrofurfurilamina (THFAM), e a 4- etilmorfina (4EMORF). Os aditivos cujos parâmetros de interação binária foram tomados a partir da base de dados do Aspen Plus foram 1,4-dioxano (DIOX), éter dimetílico de etilenoglicol (EGDME), e THF. A Figura 5.3 ilustra as curvas de equilíbrio obtidos (OVEJERO *et al.*, 2009b). Essa abordagem pode ser importante para a escolha do melhor aditivo a ser utilizado, uma vez que a etapa de separação deve ser necessariamente considerada.

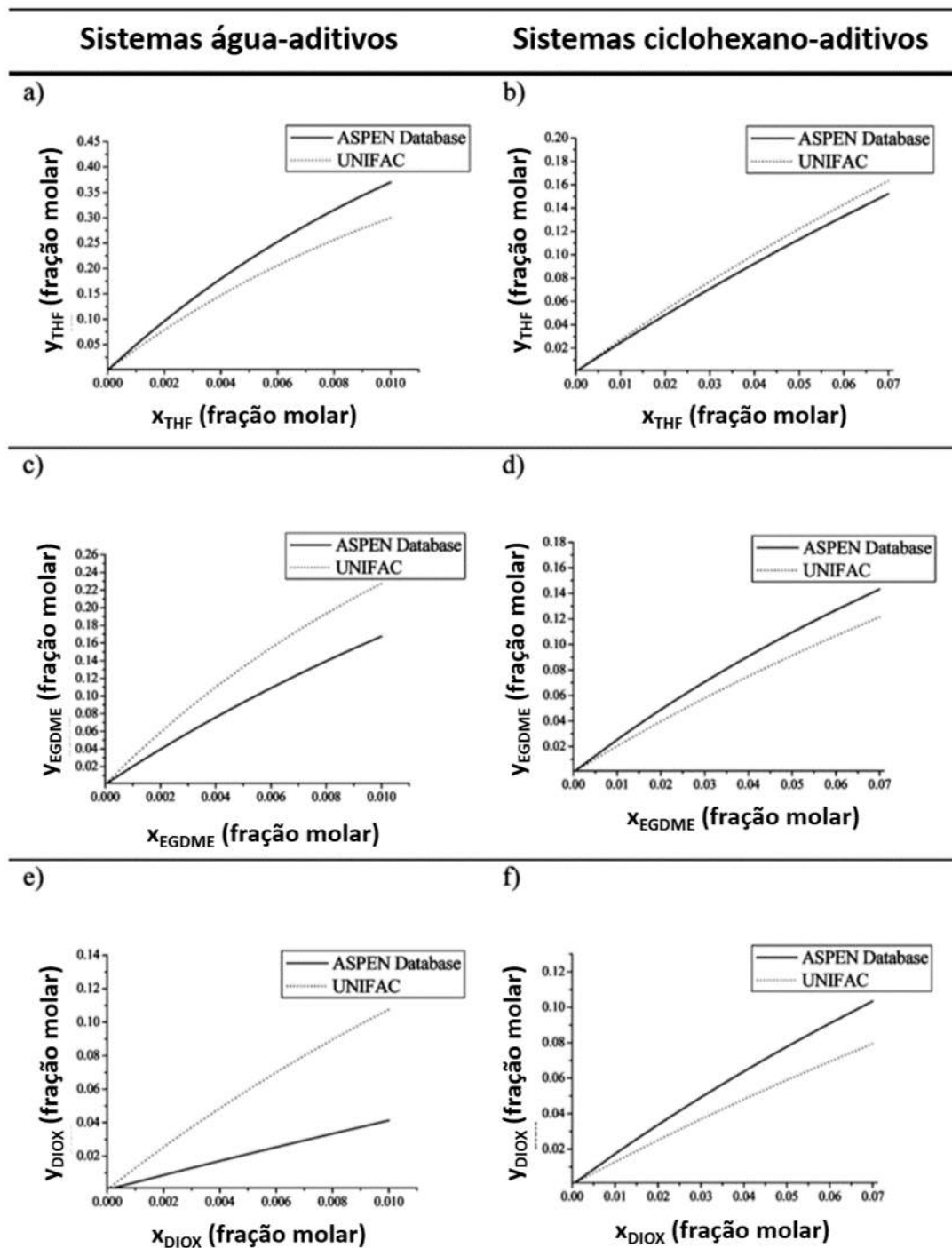


Figura 5.3: Curvas de equilíbrio y-x previstas com os parâmetros binários obtidos do banco de dados Aspen Plus e os preditos com o método UNIFAC em 101,32 kPa. (a) água THF. (b) THF-ciclo-hexano. (c) EGDME-água. (d) EGDME-ciclohexano. (e) DIOX-água. (f) DIOX-ciclo-hexano.

Com o objetivo de melhorar as propriedades da borracha, KANG *et al.* (2018) desenvolveram um copolímero de estireno-isopreno-butadieno funcionalizado com estireno e em forma de estrela (Sn-SIBR), sintetizado com composto de organolítio

contendo estanho (SnLi) como iniciador (KANG *et al.*, 2018). A fim de obterem microestrutura e temperatura de transição vítrea adequadas, utilizaram um sistema modificador baseado no SDBS em combinação com ETE no sistema de polimerização aniônica. ETE é conhecido por permitir a produção de polímeros com maiores teores de vinila (KANG *et al.*, 2018). Copolímeros aleatórios de estireno-isopreno-butadieno com diferentes temperaturas de transição vítrea podem ser facilmente produzidos. Este copolímero apresenta uma combinação de baixa resistência ao rolamento e alto deslizamento no molhado. Testes mecânicos mostram que as propriedades mecânicas do Sn-SIBR são melhores que às de outras borrachas (KANG *et al.*, 2018). HALASA *et al.* (2005) estudaram o uso de SDBS em combinação com TMEDA em um sistema de polimerização aniônica para produção de borrachas com altos teores de estireno e vinila. O SDBS foi usado para modificar o n-BuLi e sintetizar S-SBR aleatórios. Enquanto a TMEDA foi usado para aumentar os teores de vinila. Os autores observaram que altos níveis de SDBS aumentaram a aleatorização do estireno na cadeia polimérica, mas também diminuíram a velocidade da reação (ANTKOWIAK *et al.*, 1972; BYWATER *et al.*, 1989).

KOZAK e MATLENGIEWICZ (2015) realizaram um estudo detalhado de alguns modificadores polares. Neste estudo, três éteres de amina, bis [2-(N,N-dimetilamino) etil] éter (DMEAE), tetra-hidrofurfuril-N,N-dimetilamina (THF-DEA) e éter 2,2-dimorfolinodietílico (DMDEE), e dois éteres, o ETE e o 2,2-di (tetra-hidrofuril) propano (DTP), foram utilizados como modificadores polares (Figura 5.4) da polimerização aniônica do 1,3-butadieno em solvente não polar (ciclohexano).

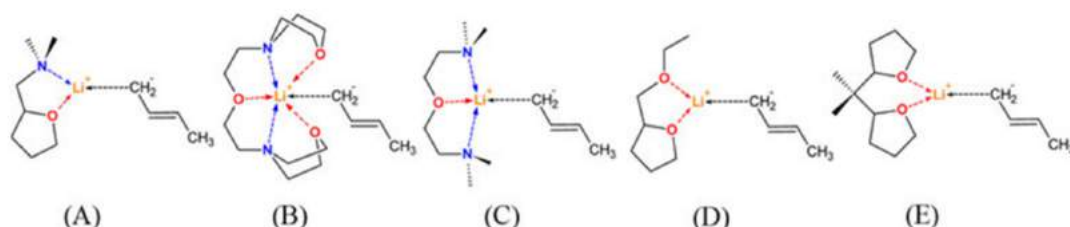


Figura 5.4: Modificadores polares de n-BuLi: (A) THF-DEA, (B) DMDEE, (C) DMEAE, (D) ETE e (E) DTP.

Quatro tipos diferentes de modificadores polares foram considerados muito ativos

na polimerização aniônica de 1,3-butadieno: bases de Lewis (complexo r), ácidos de Lewis (complexo m), misturas de base de Lewis e ácidos de Lewis (complexo r_{pm}) e modificadores polares ácido-base (complexo rm) (ANTKOWIAK *et al.*, 1972; HALASA *et al.*, 1981; HESTERWERTH *et al.*, 1999; KOZAK e MATLENGIEWICZ, 2015; WERBOWYJ *et al.*, 1986). Observou-se também para todos os modificadores testados que o aumento da razão molar modificador/iniciador (MOD /n-BuLi) aumentou muito fortemente o teor de vinila. Simultaneamente, observou-se diminuição aparente dos demais isômeros de 1,4-butadieno (cis, trans) (KOZAK e MATLENGIEWICZ, 2015). As influências mais fortes na formação da estrutura isomérica de 1,2 butadieno foram proporcionadas por DMEAE > DTP > THF-DEA, originando um teor de vinila de cerca de 70 % para a razão molar MOD/n-BuLi próxima de 2:1 (KOZAK e MATLENGIEWICZ, 2015). Uma influência mais fraca no conteúdo de vinila foi observada para ETE e DMDEE, devido à interação mais fraca com o centro de reação. No entanto, aproximadamente ~ 70 % de conteúdo vinílico foi obtido quando altas quantidades de ETE e DMDEE foram aplicadas durante a polimerização, com relação molar MOD/BuLi para DMDEE de 12:1 e para ETE de 20:1 (KOZAK e MATLENGIEWICZ, 2015).

Utilizando um modificador contendo amina, e 2,2'-ditetra-hidrofuril propano (DTHFP), foi feita a determinação de alguns parâmetros cinéticos para a copolimerização de 1,3-butadieno e estireno em um solvente hidrocarboneto, com base nas características de massa molar e microestrutura das amostras de SSBR sintetizadas e em testes físico-mecânicos (VAGIZOV *et al.*, 2017). A razão molar DTHFP:NBL foi variada de 0:1 a 5:1. Os resultados desse estudo (Figura 5.5) apontaram que a introdução de quantidades ainda menores do aditivo polar no meio de reação pode levar a um aumento considerável na conversão de monômero. Por exemplo, na proporção molar de 0,5:1, a conversão de 95 % dos monômeros foi atingida em 10 min, enquanto que na ausência deste aditivo polar, a conversão dos monômeros foi de 89 % em 60 min (VAGIZOV *et al.*, 2017).

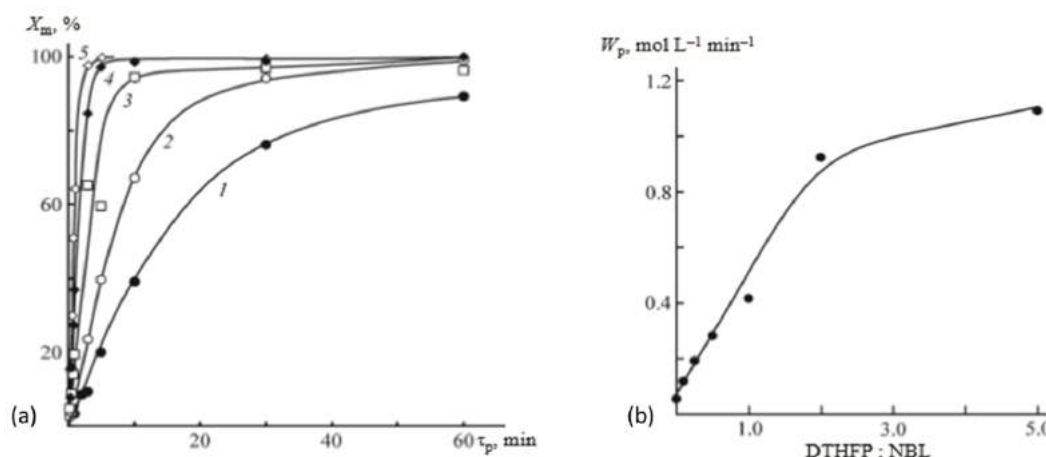


Figura 5.5: (a) Conversão do monômero (X_m) em função do tempo de polimerização (τ_p) com razões molares de DTHFP para NBL de (1) 0:1; (2) 0,1:1, (3) 0,5:1 (4) 1:1 e (5) 2:1. (b) Taxa inicial de polimerização (W_p) em função da razão molar DTHFP:NBL.

A influência da concentração de DTHFP na copolimerização é mostrada mais claramente na Figura 5.5-(b), que mostra a dependência da taxa inicial de copolimerização no conteúdo do aditivo polar no sistema. Como pode ser visto, a taxa inicial de copolimerização aumenta com a introdução de DTHFP no meio reacional. O aumento de taxa foi mais significativo na faixa de razões molares DTHFP/NBL de 0,1:1 a 2:1, após o qual a curva tende a fluir para fora (VAGIZOV *et al.*, 2017). A introdução de DTHFP no sistema de iniciação aumenta a taxa de copolimerização e torna as constantes de copolimerização de 1,3-butadieno e estireno mais próximas umas das outras (QUITERIA *et al.*, 1997). O sistema de iniciação sugerido permitiu a síntese de um copolímero com estreita distribuição de massas molares e alto teor de vinila na porção butadieno. No entanto, a presença do modificador leva a uma diminuição nos valores de massa molar (VAGIZOV *et al.*, 2017).

5.2.1 Considerações Complementares

De modo geral, pode ser observado que a utilização de modificadores polares para a síntese de polímeros SSBR constitui uma excelente metodologia. Os modificadores agem solvatando as moléculas de iniciador aumentando a reatividade do meio reacional, aleatorizando o conteúdo de estireno nas cadeias e, dependendo do modificador utilizado, elevar o teor de vinila da estrutura polimérica. Por isso, muitos estudos têm se debruçado

sobre esse tema, incluindo abordagens teóricas a práticas; porém, em se tratando do DTHFP, esses estudos são limitados. Sendo assim, o presente estudo se propõe a avaliar a influência do DTHFP como modificador polar da SSBR.

5.3 Metodologia Experimental

5.3.1 Materiais

Os reagentes utilizados nos experimentos estão detalhados na Tabela 5.1.

Ciclohexano, 1,3-butadieno e estireno foram coletados em área industrial das unidades de produção de Arlanxco, secos em leito de alumina e acondicionados em garrafas de vidro sob pressão de N₂. 2,2-di(tetrahidrofuril) propano (DTHFP) 5 % em peso e n-butil-lítio (n-BuLi) 2,5 % em peso ambos foram diluídos em ciclohexano e estocados num vaso de pressão, enquanto que o 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol (Irganox 1520) foi utilizado como antioxidante.

5.3.2 Síntese dos Copolímeros

Copolímeros de estireno-butadieno foram preparados via polimerização aniônica e a síntese foi realizada usando ciclohexano como solvente em um reator de metal, uma jaqueta de controle de temperatura e dispositivos para introduzir as soluções de iniciador, modificador e aditivo polar e retirar a solução de polímero. A copolimerização de 1,3-butadieno e estireno foi realizada a 50 °C durante 60 min e a proporção em peso de 1,3-butadieno para estireno foi de 80:20. O etanol foi utilizado para a desativação do iniciador. O Irganox 1520L foi usado como um estabilizador de copolímero.

Conforme mostrado no trabalho de GAIOTO-JORGE (2017), a Figura 5.6 ilustra o esquema da unidade reacional utilizada para polimerização de olefinas. A unidade fica situada no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do Programa de Engenharia Química da COPPE. O conjunto do reator é da marca Büchi Glass (Büchi Glass Brasil, Valinhos, São Paulo, Brasil), o reator de vidro original do conjunto foi substituído por um reator de aço usinado (Brawsitec Usinagem, Rio de

Tabela 5.1: Lista de reagentes utilizados para execução dos experimentos e suas caracterizações.

Reagente	Fórmula	Pureza/ Concentração	Fornecedor	Cidade	País
n-BuLi	C ₄ H ₉ Li	2,0 mol/L em ciclohexano	Sigma Aldrich	Saint Louis	EUA
Meta-diiso propenil benzeno (m-DIB)	C ₁₂ H ₁₈	10 % (m/m) em ciclohexano, 97 % de pureza	Dow Chemical	Michigan	EUA
2,2-ditetrahydro furilpropano (DTHFP)	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	97,0 % de pureza	Merck	Rio de Janeiro	BR
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	99,5 % de pureza, contendo 5 % de n-hexano	Arlanxeo	Rio de Janeiro	BR
Estireno	C ₈ H ₈	99,5 % de pureza	Arlanxeo	Rio de Janeiro	BR
Tetrahydro furano (THF)	C ₄ H ₈ O	99 % de pureza	Synth	Diadema	BR
2,6-bis (1,1-dimetiletil) -4-metil fenol (BHT)	C ₁₅ H ₂₄ O	≥ 99,0 % de pureza	Sigma Aldrich	Saint Louis	EUA
Nitrogênio	N ₂	99,999 % de pureza	Air Products	Rio de Janeiro	BR
Irganox 1520L	C ₂₅ H ₄₄ OS ₂	-	Basf	Ludwigshafen am Rhein	DE
1,3-Butadieno	C ₄ H ₆	-	Braskem	São Paulo	BR
Clorofórmio deuterado	CDCl ₃	99,8 % de pureza	Cambridge Isotope Laboratories Inc.	Massachusetts	EUA

Janeiro, Brasil) com volume de 1000 mL. O sistema da Büchi é composto por um controlador, que monitora as variáveis operacionais do reator, como agitação, temperatura e pressão.

Acopladas ao reator, existem uma válvula de alívio de pressão e uma válvula para realização de ciclos de vácuo e injeção de N₂. O aquecimento é realizado com um banho

termostático (FT-2064, Fluxo Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasil) mantido com solução de etilenoglicol e água. Conectada ao sistema de reação existe uma unidade de tratamento de solvente, que está ligada a um vaso de vidro contendo sílica gel.

A adição de todos os reagentes foi efetuada com pressão de nitrogênio como força motriz. Primeiramente adicionou-se 2/4 do solvente total e em seguida o estireno. Após a adição do estireno, 1/4 do solvente foi carregado ao reator. Nesse momento, aliviou-se a pressão do reator. Acoplou-se ao reator a bala contendo o butadieno necessário para a reação (1,3-butadieno:estireno 80:20). Iniciou-se a agitação e adicionou-se o iniciador necessário para começar a reação bem como o restante do solvente.

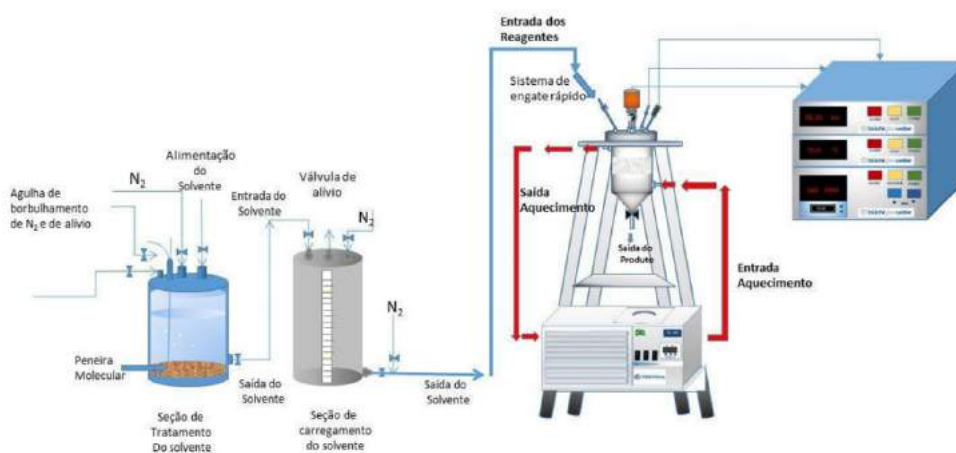


Figura 5.6: Representação da unidade reacional (adaptado de GAIOTO-JORGE (2017)).

5.3.3 Caracterizações

5.3.3.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN-¹H)

Os ensaios de caracterização por RMN dos diferentes polímeros produzidos foram realizados no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LABRMN) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Os espectros de RMN-¹H foram obtidos no espectrômetro Bruker Avance 500 - AVIII-500 (500 MHz) à 22°C, utilizando-se pulso $\pi/6$ (12,5 μ s para ¹H) e uma sonda de 5 mm de diâmetro. O solvente utilizado foi CDCl₃ fornecido pela Merck NMR spectroscopy Magnisolv TM, CAS 1076-43-3, com pureza mínima de 99,6 %, e com massa molar de 84,15 g/mol. Os valores de

deslocamentos químicos (J) são apresentados em ppm, em relação ao tetrametil-silano (TMS, $\delta = 0,00$ ppm).

5.3.3.2 Analisador de Processamento de Borracha (RPA)

As análises das características de processamento das amostras foram realizadas em um Analisador de Processamento de Borracha (RPA) 2000 (Alpha Technologies, Ohio, Estados Unidos). A $\tan \delta$ foi medido como função da frequência entre 0,1 e 100 Hz a 100 °C.

5.3.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Análises de DSC foram realizadas com o objetivo de identificar a temperatura de transição vítrea das amostras de SSBR produzidas. Para isso, foi utilizado um equipamento modelo DSC 8500, da Perkin Elmer. Inicialmente, eram pesados aproximadamente $10 \pm 0,03$ mg de cada amostra em cadinhos de alumínio que, em seguida, eram fechados e selados. Um cadinho de alumínio vazio era empregado como referência. Assim, um primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento era realizado apenas para padronizar a história térmica das amostras. As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio numa vazão de $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. A faixa de temperaturas estudada variou de -60 a 200 °C, numa taxa de resfriamento/aquecimento igual a 10 °C/min.

5.3.3.4 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As borrachas produzidas tiveram suas microestruturas caracterizadas com auxílio da técnica de FTIR, cuja metodologia já foi apresentada no Capítulo 3.

5.3.3.5 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As borrachas produzidas tiveram seus perfis de distribuição de massas molares caracterizados com auxílio da técnica de GPC, cuja metodologia já foi apresentada no Capítulo 3.

5.4 Resultados e Discussão

As sínteses foram realizadas com teores definidos de DTHFP, a fim de avaliar se o modificador polar exercia influência sobre a massa molar. Os cromatogramas de GPC são mostrados na Figura 5.7 e os valores são mostrados na Tabela 5.2.

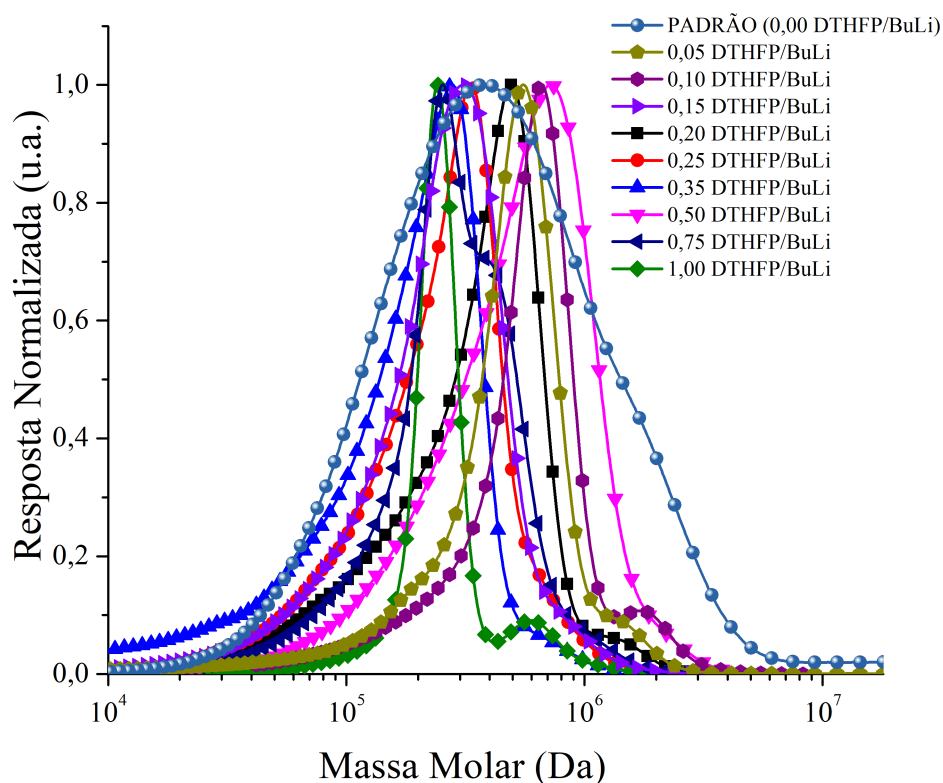


Figura 5.7: Curvas de GPC de amostras de borracha sintetizadas com diferentes proporções de DTHFP/BuLi.

Os cromatogramas de GPC de amostras de SSBR sintetizadas com taxa de DTHFP/BuLi iguais a 1,00, 0,05 e 0,10, respectivamente, apresentaram dois picos diferentes. O pico inferior, com maior massa molar, pode ser causado pelo acoplamento das cadeias durante a reação ou por terminação indevida da reação. Observa-se também que existe uma variação significativa das massas molares nos testes realizados com diferentes níveis de DTHFP. Isso confirma a afirmação de que a adição de DTHFP afeta a reatividade do n-BuLi. As flutuações podem ser explicadas pela presença de água ou oxigênio no meio, que consomem o n-BuLi e aumentam a massa molar, mesmo após a purificação dos reagentes. Isso também pode ser devido ao fato de que o DTHFP interage

com o iniciador e afeta a reatividade de n-BuLi como proposto por HALASA *et al.* (2010), que usou SDBS como um modificador polar. Portanto, essa observação contradiz resultados de VAGIZOV *et al.* (2017), que avaliaram o uso de DTHFP em associação com outros modificadores polares e concluíram que o aumento do conteúdo de DTHFP no sistema de polimerização leva a uma diminuição relevante das massas molares médias por causa da solvatação do contra-íon.

Tabela 5.2: Massas molares médias, microestrutura e temperatura de transição vítrea (Tg) de diferentes amostras de SSBR.

Amostra	DTHFP/ BuLi	GPC				FTIR (%)			DSC Tg (°C)
		Mn (Da)	Mw (Da)	IP	Cis	Trans	Vinil	Estireno	
Padrão	0,00	131	352	2,69	36,0	37,0	8,0	19,0	-67,17
2	0,05	283	359	1,30	25,0	26,0	28,0	21,0	-34,47
3	0,10	$\frac{1909}{290}$	$\frac{2064}{538}$	$\frac{1,08}{1,85}$	18,0	19,0	42,0	21,0	-34,26
4	0,15	146	266	1,82	19,2	14,1	44,4	22,3	-30,72
5	0,20	195	367	1,88	17,4	15,2	45,6	21,8	-20,42
6	0,25	166	265	1,59	16,4	14,0	47,8	21,8	-20,51
7	0,35	102	189	1,85	17,0	15,3	49,0	18,7	-30,25
8	0,50	366	574	1,57	15,7	15,3	50,0	19,0	-25,70
9	0,75	185	301	1,62	17,3	14,7	46,0	22,0	-29,05
10	1,00	$\frac{599}{216}$	$\frac{634}{234}$	$\frac{1,06}{1,08}$	17,3	18,3	44,7	19,7	-32,13

A Tabela 5.2 também apresenta as características da microestrutura e a quantidade de estireno que está associada à cadeia polimérica. Os valores de microestrutura foram estimados pelo valor de transmitância das bandas de absorção em 720, 907 e 967 cm^{-1} para as frações cis-1,4, trans-1,4 e vinil-1,2 presentes no espectro de FTIR. Vale ressaltar que o uso de DTHFP, mesmo em pequenos teores, exerceu forte influência sobre a microestrutura dos polímeros e que os níveis combinados de estireno se mantiveram similares. A Figura 5.8 mostra a microestrutura (quantidades de vinila, cis, trans e

estireno) dos polímeros, à medida que o modificador polar foi adicionado ao meio reacional. Pode-se observar que, logo após a adição do modificador a uma razão DTHFP/BuLi de 0,10, a quantidade de grupamentos vinílicos atingem valores acima de 40 %, enquanto na borracha comercial, que não tem adição de um modificador polar, o teor de vinila estava abaixo de 10 %. Vale à pena salientar que os teores de vinila são relativos à composição global do copolímero. Assim, se apenas as frações de polibutadieno forem consideradas, como é frequentemente encontrado na literatura VAGIZOV *et al.* (2017), um valor adicional de cerca de 10 % deve ser computado.

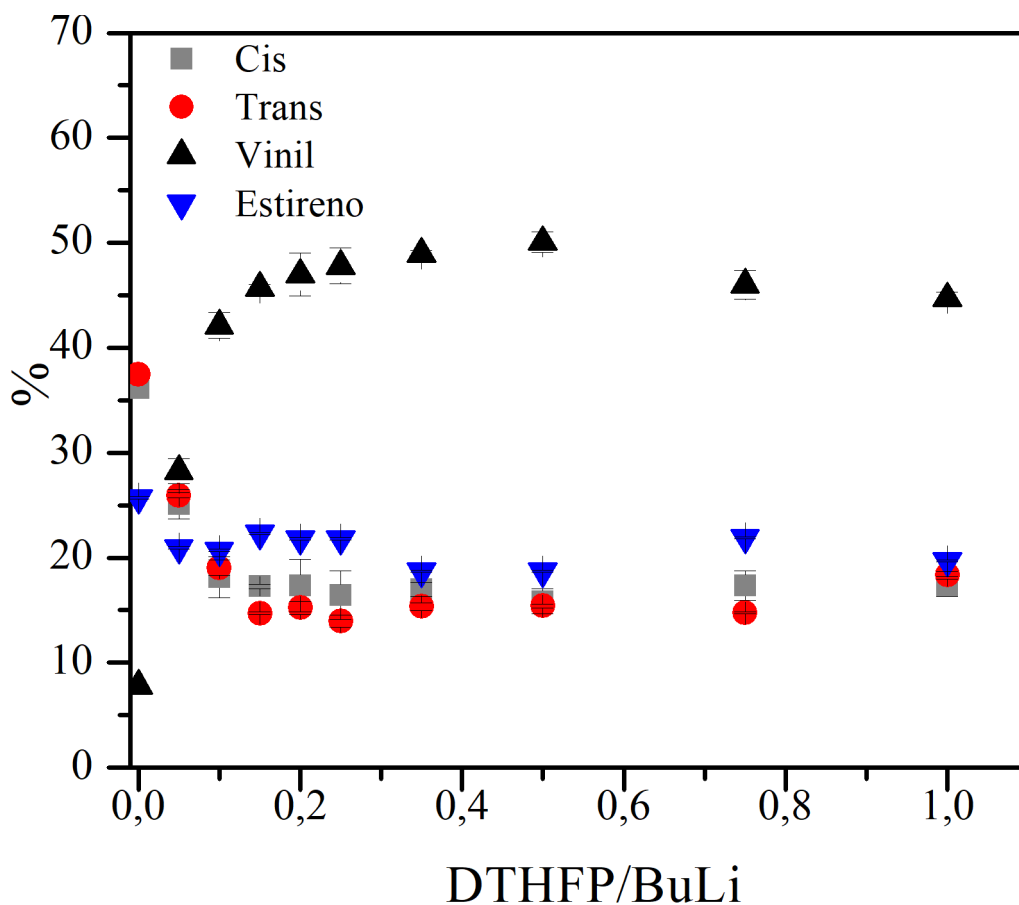


Figura 5.8: Microestrutura das amostras de SSBR sintetizadas com diferentes razões de DTHFP/BuLi.

Outro aspecto que pode ser observado é que o teor de estireno adicionado esteve em torno de 20 % e que esse valor é coerente com o previsto teoricamente. O teor de estireno é considerado relativamente alto, em uma faixa de cerca de 25 % em peso, podendo promover melhorias na tração do pneu (ZANZIG *et al.*, 1997). HALASA *et al.* (2012) utilizaram níveis de SDBS/n-BuLi de 0,25 e 0,72 e relataram um consumo de pelo menos

20 % de estireno, porém com baixo teor de vinila.

O desafio de usar o estireno é que este seja incorporado aleatoriamente, uma vez que a sua reatividade é menor que a do butadieno. Portanto, há a probabilidade de formação de blocos no final das cadeias. Para verificar se não havia tal formação de blocos de estireno, realizou-se o teste de RMN, Figura 5.9, referente ao polímero sintetizado com razão molar DTHFP/n-BuLi de 1,0 e em comparação com o polímero sintetizado com razão molar DTHFP/n-BuLi de 0,1.

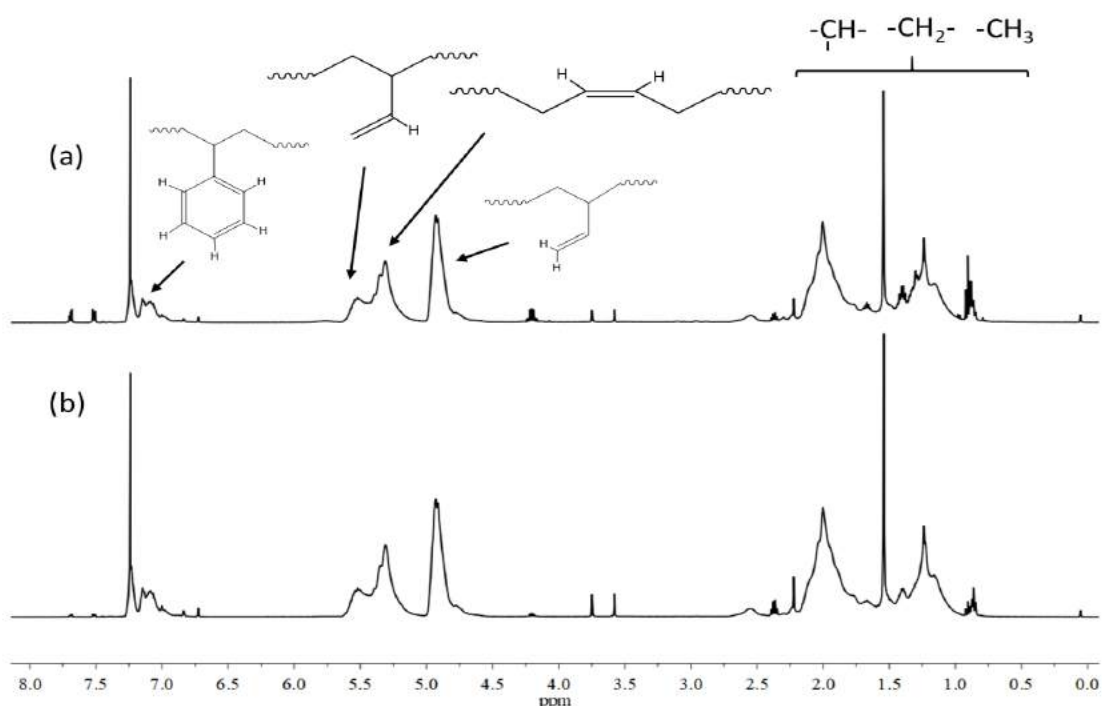


Figura 5.9: Espectro de RMN dos polímeros sintetizados com razões molares de (a) DTHFP/n-BuLi de 1,00 e (b) DTHFP/n-BuLi de 0,10.

Os espectros de RMN mostrados na Figura 5.9 apresentam todos os picos de ressonância entre 0 e 8 ppm. Em ambos os casos pode-se notar que de fato tratam-se de amostras de SSBR, uma vez que é possível identificar os picos entre 4,3 e 5,1 ppm correspondentes aos prótons H presentes no grupamento $=CH_2$ e vinila no pico entre 5,1 e 6,0 ppm, que correspondem aos prótons de H presentes no grupamento $-CH$. Este último pico também se refere à soma das formas *cis* e *trans* presente no polibutadieno. Os picos posicionados entre 1 e 3 ppm são para os grupos $-CH$, $-CH_2$ e $-CH_3$ da cadeia polimérica

(PASSAGLIA e DONATI, 2007). O pico posicionado entre 7,2 e 7,1 ppm refere-se aos prótons H presentes no benzeno do estireno (BAI *et al.*, 2012). Os espectros não exibem pico de ressonância entre 6,2 e 6,85 ppm, que são característicos da sequência de blocos de estireno, indicando que o estireno na cadeia molecular de SSBR tem distribuição aleatória, bem como indicado por ZHANG *et al.* (2005).

A microestrutura, especialmente o conteúdo de vinila, também pode ter sido afetada pelo processo exotérmico de reação de polimerização. Como afirma HALASA *et al.* (2005), o aumento de temperatura durante a polimerização pode causar um decréscimo no conteúdo de vinila em alguns casos. A Figura 5.10 mostra a evolução da temperatura durante as reações.

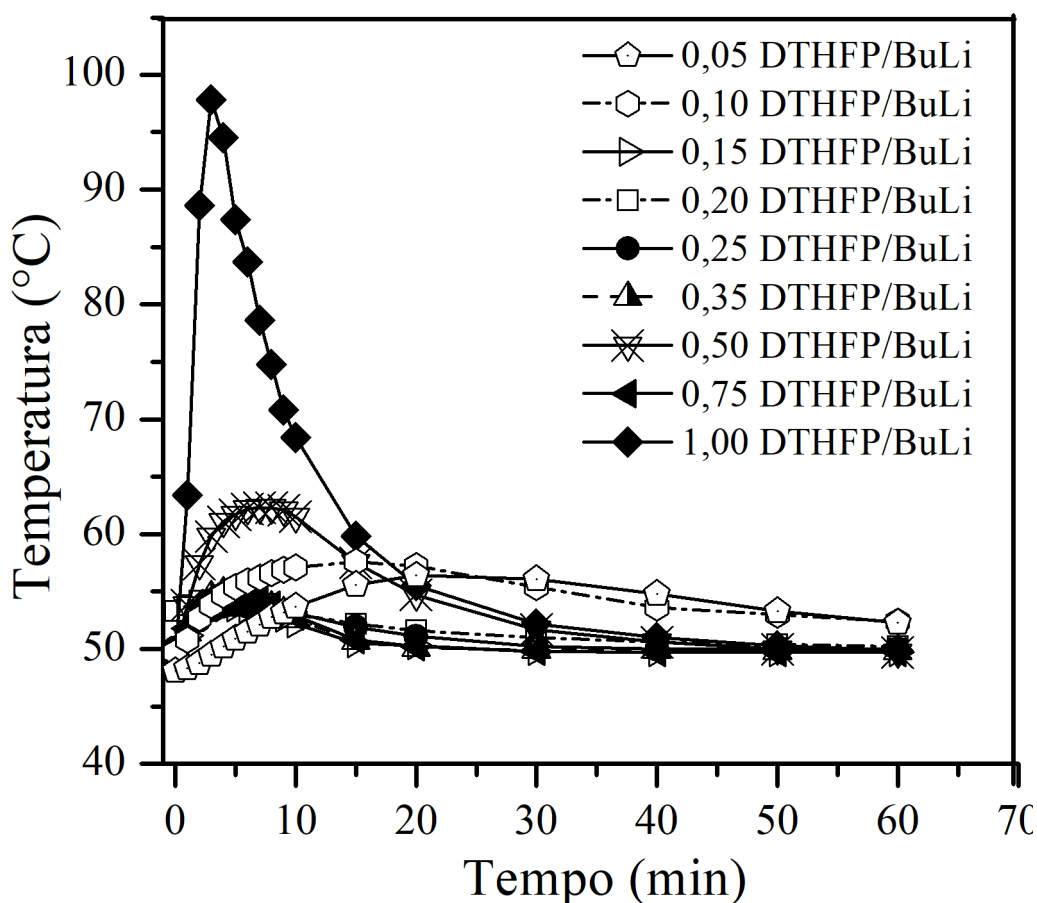


Figura 5.10: Perfil de temperaturas durante as reações usadas para a síntese de amostras de SSBR com diferentes razões molares de DTHFP/n-BuLi.

Pode-se observar que o maior aumento de temperatura ocorreu no teste que utilizou o maior conteúdo de DTHFP. Este resultado mostra o quanto o modificador pode afetar a reatividade, uma vez que os íons lítio solvatados tornam a reação mais ativa, resultando

em tempo de reação mais curto e pico de temperatura mais elevado (HOFMANS e VAN BEYLEN, 2005).

As massas molares podem ter sido influenciadas também por este aumento de temperatura. A Figura 5.11 destaca esse aspecto. Por meio da Figura 5.11, pode-se inferir que, à medida que a reação atinge valores mais altos de temperatura, ocorre uma tendência de aumento na massa molar.

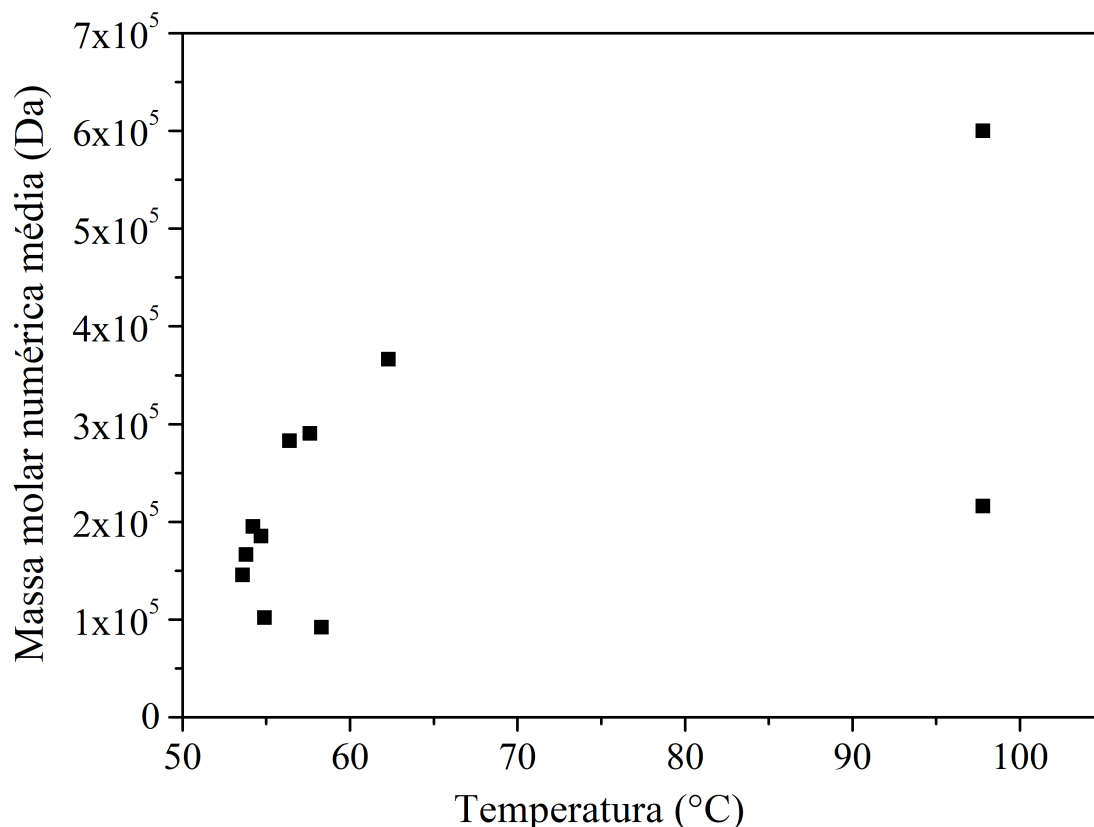


Figura 5.11: Influência da temperatura de reação na massa molar média de amostras de SSBR sintetizados com diferentes razões molares de DTHFP/n-BuLi.

Para investigar o efeito da relação DTHFP/n-BuLi na temperatura de transição vítrea, os polímeros foram caracterizados por DSC. Primeiramente, pode-se observar na Tabela 5.2 que, com o aumento dos teores de vinila, ocorre um aumento significativo nos valores de Tg. É importante enfatizar que o aumento nos teores de vinila é devido ao uso do modificador. O interessante é que, à medida que a quantidade de DTHFP utilizada aumenta, a Tg aumenta também, tendo sido esse fato anteriormente apontado por HALASA *et al.* (2010). O teor de vinila também aumentou; no entanto, a Tg atingem um valor máximo em torno de 0,2 de DTHFP/n-BuLi, sendo que depois esse valor tendem

a diminuir.

Outro ponto importante a ser discutido é a influência do estireno incorporado na Tg. Como observado por HALASA *et al.* (2005), à medida que o estireno se incorpora à cadeia polimérica, a Tg aumenta. Isto é, deve-se notar a influência tanto do teor de estireno quanto do teor de vinila na cadeia polimérica sobre a Tg (Figura 5.12).

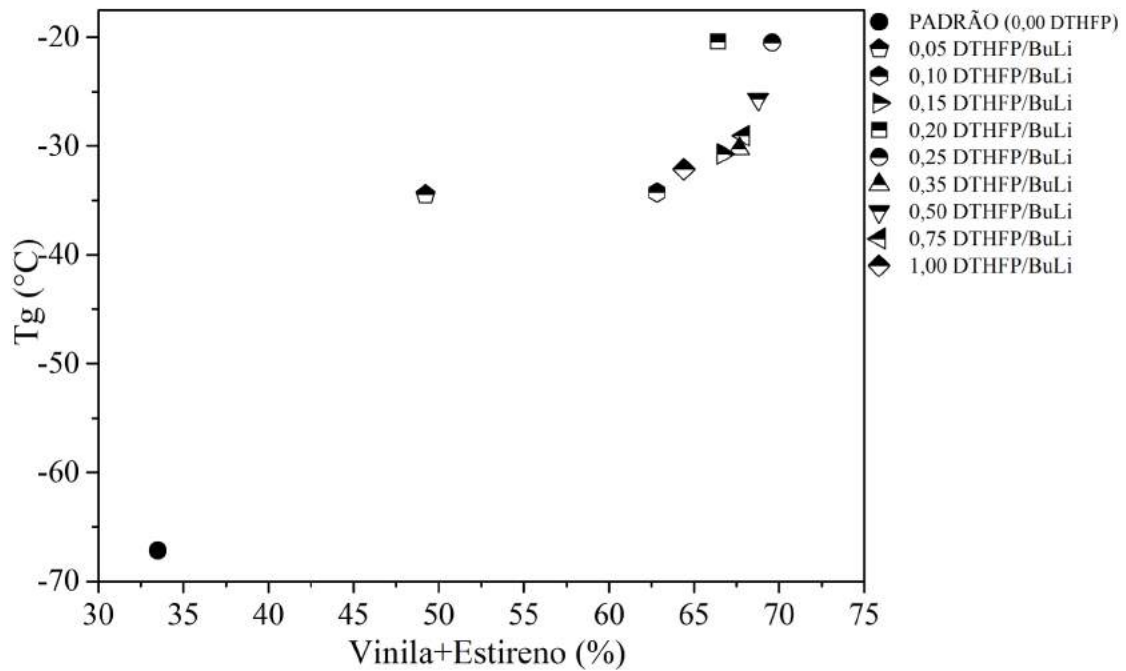


Figura 5.12: Influência dos níveis de vinila e estireno na Tg.

Pode-se notar que o aumento das quantidades de vinila e estireno tende a aumentar a Tg. Observa-se uma vez mais que é essencial o conhecimento da Tg, pois ela determina várias propriedades do pneu. Por exemplo, Tgs muito baixas podem levar a um material com alta resistência ao desgaste e ao rolamento (HALASA *et al.*, 2005). Portanto, o DTHFP parece constituir um interessante modificador polar, com o objetivo de aumentar a Tg e aumentar o teor de vinila, promovendo a incorporação aleatória de estireno e melhorando a resistência ao rasgamento dos materiais produzidos. O DTHFP leva ao aumento de ambas as estruturas na cadeia polimérica, com pode ser visto na Figura 5.13.

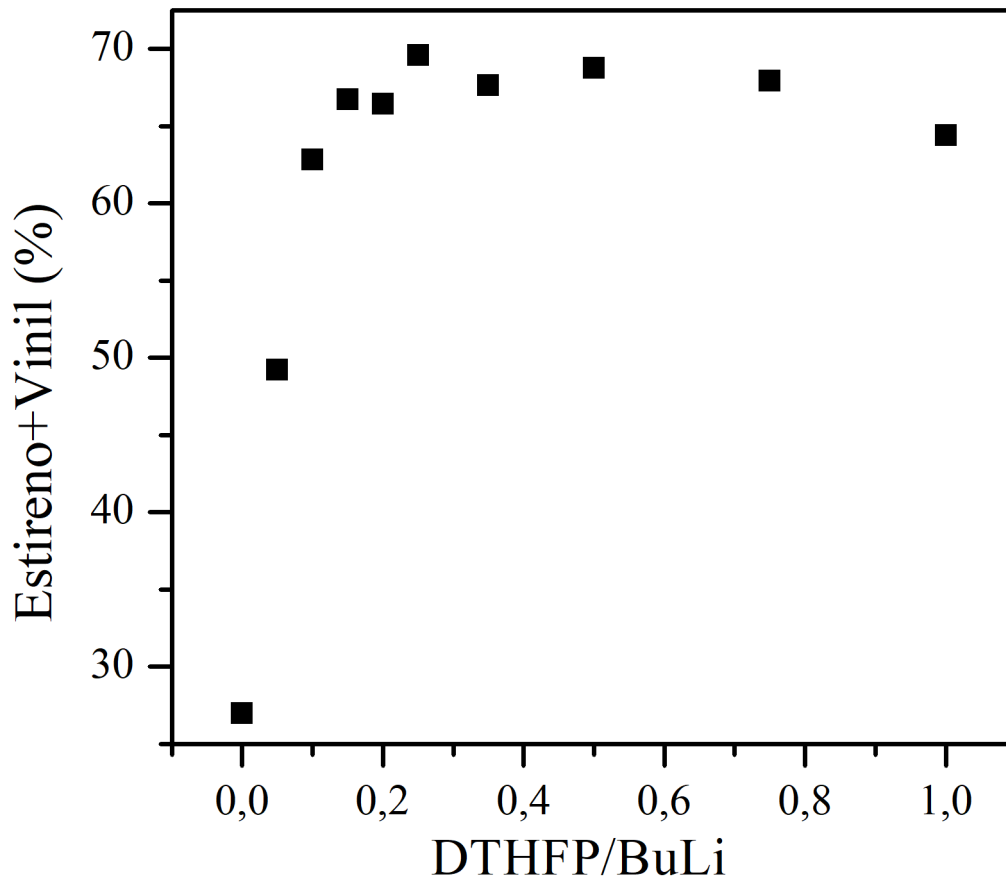


Figura 5.13: Influência da razão molar DTHFP/n-BuLi no teor total de estireno e vinila de amostras de SSBR.

A Figura 5.13 mostra que o conteúdo de DTHFP exerce forte influência nas quantidades de vinila e estireno das cadeias. O estireno tem comportamento termoplástico e tende a favorecer o aumento da Tg. A Tg aumenta também porque a estrutura molecular torna-se mais rígida na presença de anéis ou grupos polares, como apontado por ZHANG *et al.* (2014).

A facilidade de processamento pode ser definida como a facilidade com que um dado material é derretido, transportado e modelado, sem consumo excessivo de energia e tempo e sem uma mudança significativa em suas características finais. Para caracterizar o processamento, os módulos elástico e de perda, e consequentemente a tan delta do polímero foram caracterizados usando o analisador de processamento de borracha (RPA). Os dados de RPA fornecem propriedades viscoelásticas dinâmicas de borrachas para avaliar o potencial para aplicação no desempenho de pneus (HALASA *et al.*, 2005). Essas características fornecem uma previsão sobre as possíveis propriedades dos pneus

que esses materiais podem produzir. A Figura 5.14 mostra os resultados de tan delta obtidos nos ensaios de RPA.

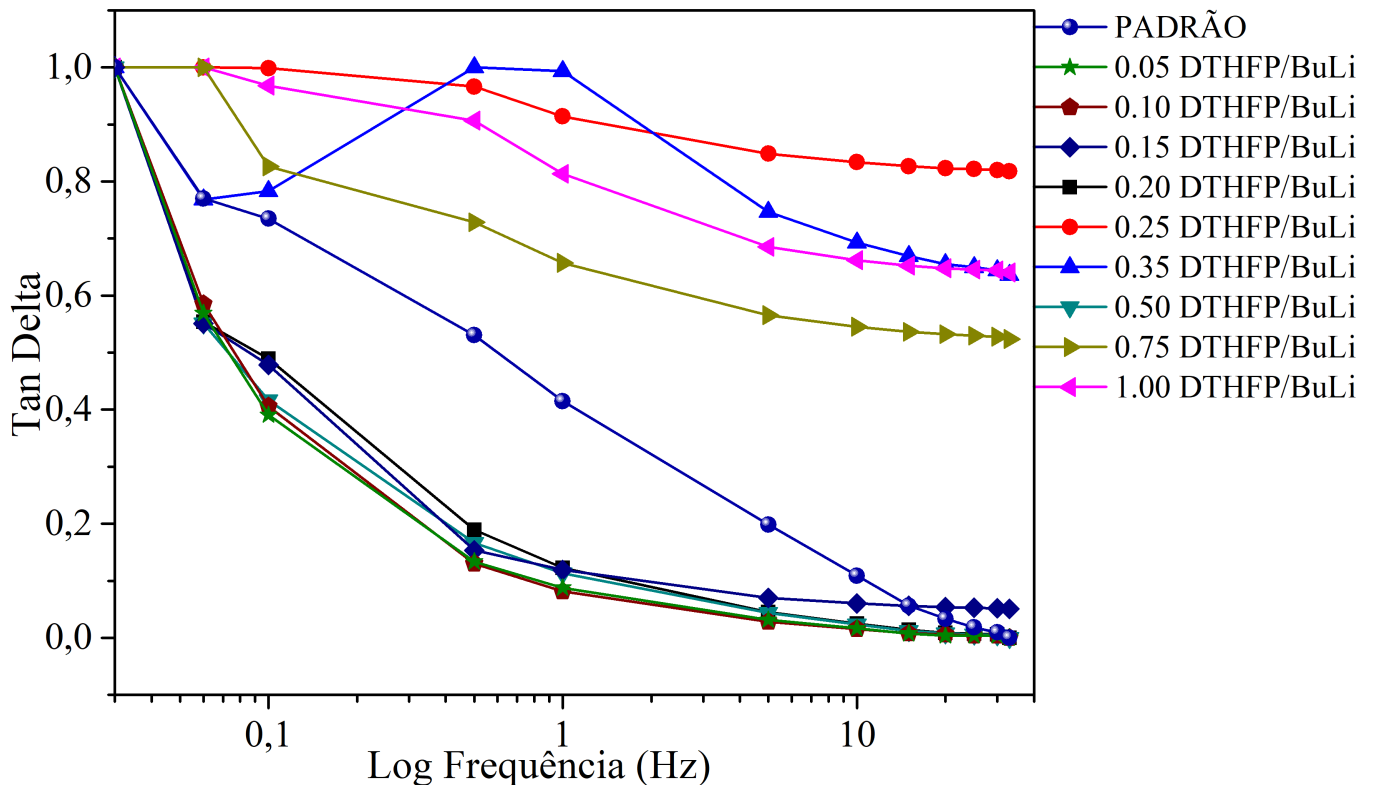


Figura 5.14: Tan Delta de amostras de SSBR sintetizadas com diferentes razões molares de DTHFP/n-BuLi (determinação feita por RPA a 100° C e 1 volts).

Observa-se que, à medida que a frequência aumenta, as amostras preparadas com razões molares DTHFP/n-BuLi têm tendência de redução nos valores de Tan Delta, conforme observado por HALASA *et al.* (2005). No entanto, os perfis de Tan Delta são muito distintos, indicando modificações expressivas do comportamento dos materiais.

De forma geral, o aumento de Tan Delta representa uma redução do comportamento rígido do material, já que aparece uma defasagem entre a frequência imposta no ensaio e a frequência de resposta da amostra. Portanto, parece óbvio que os distintos materiais preparados apresentam propriedades mecânicas diversas e capacidades distintas de dissipar a energia (observada em valores maiores de Tan Delta). Além disso, os materiais respondem de forma distinta a mudanças de frequência, sendo que as amostras produzidas com maiores razões molares DTHFP/n-BuLi resultaram em maior estabilidade de capacidade de dissipação para faixas mais largas de frequência. Para reduzir a dissipação de energia, a Tan Delta deve ser menor, significando que o módulo

elástico sólido e reversível prepondera. Nesse caso, a adição de pequenas quantidade de DTHFP, em razões molares DTHFP/n-BuLi de até 0,20 pode ser extremamente favorável, com comportamentos melhores que o da borracha padrão em toda a faixa de frequências. Segundo a Figura 5.13 esse é o valor exato que resulta na saturação do efeito da razão molar DTHFP/n-BuLi sobre a incorporação de estireno e o teor de vinílicos, podendo ser considerado como valor ótimo.

5.5 Conclusões Parciais

O estudo proposto avaliou o uso de DTHFP como um modificador polar para a síntese de borrachas de SSBR. Pode-se notar que o DTHFP é um modificador eficiente para aumentar os teores de vinila das cadeias de polibutadieno. Observou-se também que o DTHFP se mostrou eficiente para a aleatorização da incorporação de estireno, uma vez que os espectros de RMN não apontaram a presença de blocos de poliestireno. Observou-se ainda que a reação ocorreu em taxas muito rápidas e que mesmo baixos níveis de modificador (DTHFP / BuLi igual a 0,10) já se mostraram eficientes, o que é melhor economicamente para o processo, uma vez que a reação requer apenas pequena quantidade de DTHFP para gerar altos teores de vinila e de estireno. Finalmente, os resultados reológicos sugerem que a formação de borracha com boas propriedades mecânicas para a síntese de pneus pode ser obtida com pequenas quantidades de DTHFP, já que os valores de Tan Delta obtidos são menores que os de borracha padrão em todas as faixas de frequências, indicando melhor comportamento elástico e menor perda de energia.

Capítulo 6

Síntese e Formulação da Borracha de Estireno-Butadieno em Solução (SSBR) com Iniciadores Bifuncionais

6.1 Síntese de SSBR com iniciadores Bifuncionais

6.1.1 Introdução

O desenvolvimento de pneus mais amigáveis ambientalmente, denominados “verdes”, tem recebido muita atenção nos últimos anos. Essa linha de atuação envolve melhorias das características ambientais e de operação dos pneus, principalmente redução da perda de rolamento, para diminuir o consumo de combustível e as emissões de poluentes, e, melhorias das características de tração e resistência ao desgaste dos pneus. Uma das borrachas que cumprem esses requisitos acima são borrachas funcionalizadas de butadieno e estireno (SSBR) com alto teor de vinila (IL’IN e REZOVA, 2015; VAGIZOV *et al.*, 2017).

As SBR’s podem ser produzidas tanto por polimerização em emulsão quanto em solução, sendo que os polímeros produzidos em solução apresentam melhor resistência à flexão, menor geração de calor em trabalhos dinâmicos e alta resiliência (GARBIM, 1998). Outras vantagens intrínsecas do processo em solução incluem o controle

minucioso das velocidades de copolimerização do butadieno e do estireno, que permite o controle da estrutura do butadieno e a formação de um material com alta pureza e homogeneidade estereoquímica, e a maior facilidade para o controle da distribuição de massas molares (GARBIM, 1998). A síntese dessas borrachas geralmente é feita utilizando *sec*-BuLi ou *n*-BuLi como iniciador monofuncional. No entanto, a preparação de borrachas a partir de iniciadores bifuncionais pode oferecer muitas vantagens. Por exemplo, pode ocorrer a redução do tempo de polimerização, uma vez que a cadeia polimérica cresce simultaneamente em duas direções, e permitir também a funcionalização de ambas as extremidades da cadeia ao final do processo de polimerização (SANDERSON *et al.*, 1999).

As pesquisas relacionadas ao aperfeiçoamento dos pneus consideram aspectos associados tanto à matéria prima quanto ao processo e o desempenho do composto final. O objetivo geral perseguido é que os produtos sejam duráveis, mais seguros e ofereçam oportunidades para economia de energia. Para isso, os pesquisadores estudam o melhoramento das propriedades de resistência à abrasão, aderência no molhado e resistência ao rolamento. Para alcançar tais objetivos, já foram propostas inúmeras soluções como a modificação da estrutura molecular dos materiais e uso de outros sistemas de iniciação como iniciadores bifuncionais.

O uso do DIB tem sido considerado para a síntese de iniciadores bifuncionais. Esse uso ainda não se popularizou porque foi observado que a reação de DIB com *sec*-BuLi e *n*-BuLi leva a uma mistura de compostos polifuncionais, como ilustrado nos Capítulos 3 e 4 (BORISENKO *et al.*, 2015). De acordo com BORISENKO *et al.* (2015), esse fato talvez possa explicar as propriedades mecânicas menos nobres dos copolímeros produzidos com esses iniciadores, quando em comparações com os elastômeros termoplásticos comercialmente disponíveis. Estes fatos motivaram o desenvolvimento do presente estudo. Por essa razão, o presente capítulo trata da síntese de uma borracha de SSBR com um iniciador multifuncional, produzido a partir da reação entre *m*-DIB e *n*-BuLi, e da avaliação de algumas propriedades da borracha produzida. O iniciador considerado foi desenvolvido na forma descrita no Capítulo 3.

6.1.2 Comentários adicionais

Diante do exposto, pode-se observar que o mercado de SBR, especialmente das borrachas feitas em solução, está ativo e em expansão, sendo que diferentes pesquisas vêm sendo desenvolvidas para o aprimoramento das aplicações. As pesquisas em torno do SSBR são justificadas para melhoramento das rotas de síntese ou da melhoria de desempenho principalmente de pneus, visando melhor compatibilização com cargas, melhor processamento e desenvolvimento de novos produtos que a indústria de pneus seja a maior responsável pelos números de mercado, os outros setores detêm fatias significativas e também fomentam o interesse pelo desenvolvimento de novos produtos e processos. Por todas essas razões, o interesse pelo segmento das borrachas é alto, tanto no que diz respeito aos movimentos de mercado como no que diz respeito ao desenvolvimento técnico, científico e tecnológico.

6.1.3 Metodologia Experimental

6.1.3.1 Materiais

Os reagentes utilizados nos experimentos estão detalhados na Tabela 6.1. Todos os reagentes foram secos em leito de alumina e armazenados em garrafas de vidro sob pressão positiva de N_2 antes do uso.

Tabela 6.1: Reagentes utilizados para execução dos experimentos.

Reagente	Fórmula	Pureza/ Concentração	Fornecedor	Cidade	País
n-BuLi	C ₄ H ₉ Li	2,0 mol/L em ciclohexano	Sigma Aldrich	Saint Louis	EUA
Meta-diiso propenil benzeno (m-DIB)	C ₁₂ H ₁₈	10 % (m/m) em ciclohexano, 97 % de pureza	Dow Chemical	Michigan	EUA
2,2-ditetrahydro furilpropano (DTHFP)	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	97,0 % de pureza	Merck	Rio de Janeiro	BR
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	99,5 % de pureza, contendo 5 % de n-hexano	Arlanxeo	Rio de Janeiro	BR
Estireno	C ₈ H ₈	99,5 % de pureza	Arlanxeo	Rio de Janeiro	BR
1,3-Butadieno	C ₄ H ₆	-	Braskem	São Paulo	BR
2,6-bis (1,1-dimetil)etil -4-metil fenol (BHT)	C ₁₅ H ₂₄ O	≥ 99,0 % de pureza	Sigma Aldrich	Saint Louis	EUA
Nitrogênio	N ₂	99,999 % de pureza	Air Products	Rio de Janeiro	BR
Siloxano D3	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	98,0 % de pureza	Sigma Aldrich	Saint Louis	EUA
Irganox 1520L	C ₂₅ H ₄₄ OS ₂	-	Basf	Ludwigshafen am Rhein	DE
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	Anidro	Sigma Aldrich	Saint Louis	EUA
Tetrahydro furano (THF)	C ₄ H ₈ O	99 % de pureza	Synth	Diadema	BR
Clorofórmio deuterado	CDCl ₃	99,8 % de pureza	Cambridge Isotope Laboratories Inc.	Massachusetts	EUA

6.1.3.2 Síntese do copolímero estireno-butadieno em solução

A síntese do copolímero de estireno e butadieno foi feita utilizando ciclohexano como solvente e razão molar de DTHFP/n-BuLi de 0,1 como modificador polar. As reações foram conduzidas em reator de metal equipado com controle de temperatura, com as

especificações já apontadas no Capítulo 4. O iniciador I-2 foi utilizado e sintetizado como descrito no Capítulo 3. Além do iniciador I-2, utilizou-se o n-BuLi como iniciador para síntese de polímero monofuncional. Após o tempo reacional, adicionou-se álcool etílico ou siloxano D3 para interromper a reação. Em seguida foi utilizada uma solução com o antioxidante Irganox 1520L, com teor mássico de 0,2 – 0,25 % em relação à carga de monômero. Portanto, fizeram-se 4 conjuntos de reação, conforme descrito na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Polímeros sintetizados para caracterização das borrachas.

Reação	Iniciador	Terminador
SSBR-BuLi	n-BuLi	Etanol
SSBR-BuLi-F	n-BuLi	Siloxano
SSBR-I-2	I-2	Etanol
SSBR-I-2-F	I-2	Siloxano

A coagulação (precipitação) da borracha foi feita em um vaso encamisado e o não-solvente utilizado foi água, mantendo agitação vigorosa e contínua a 90 °C, até remoção completa do solvente. A secagem das amostras foi feita numa estufa a 60 °C por 24 h.

6.1.3.3 Caracterizações

Com o objetivo de caracterizar os polímeros produzidos, utilizaram-se as técnicas de cromatografia de permeação em gel (GPC), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN), analisador de processamento de borracha (RPA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Essas técnicas já foram descritas nos Capítulos 3, 4 e 5 conduzidos de forma similar.

6.1.4 Resultados e Discussão

Durante a reação de polimerização acontece a liberação de energia na forma de calor. Nos casos de reações realizadas para síntese de borrachas de SSBR, quando se deseja uma quantidade mais elevada do teor de vinila na microestrutura do polímero, o processo precisa ser conduzido de forma adiabática. Com auxílio de um bom sistema de troca térmica, pode-se minimizar elevações drásticas da temperatura de reação. Porém, por razões práticas é preciso também utilizar de teores de sólidos não muito elevados. Diante disso, as reações tiveram seu perfil de temperatura e de pressão acompanhados, cujos resultados podem ser vistos na Figura 6.1.

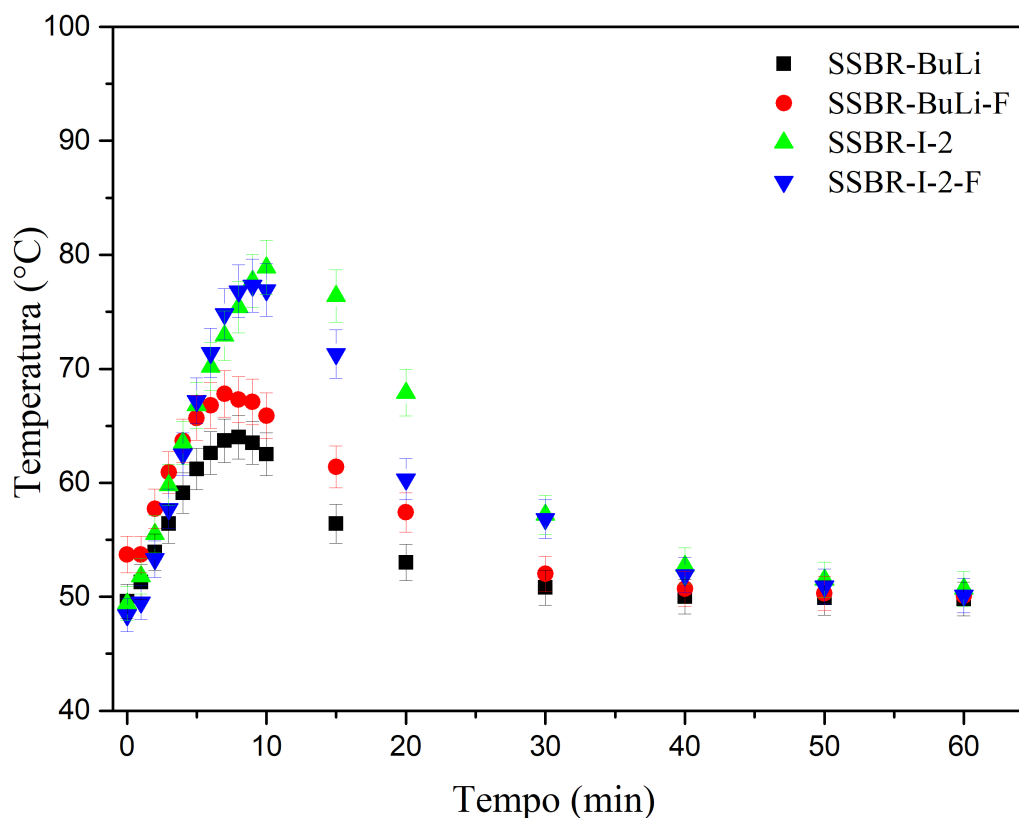


Figura 6.1: Perfil de Temperatura durante a síntese dos SSBR com BuLi e com I-2.

Os perfis de temperatura para as reações iniciadas com o n-BuLi são muito semelhantes entre si, bem como o perfil das reações iniciadas com o iniciador I-2, considerando os respectivos erros. Essa observação é consistente uma vez que a alteração entre as reações iniciadas com o mesmo tipo de iniciador foi feita apenas quanto a utilização do agente terminador. Observando-se o perfil das reações iniciadas com o

iniciador multifuncional e comparando-se com a iniciação convencional, o perfil de temperatura na multifuncional atinge temperaturas mais elevadas, mesmo a concentração de Lítio ativo para iniciação sendo a mesma. Esse fato sugere que por terem múltiplos sítios ativos, a reação iniciada com o iniciador I-2 apresenta uma maior reatividade que, conseqüentemente, leva a taxas de reação mais elevadas e portanto um aumento mais expressivo da temperatura no início da reação de polimerização.

Por meio do perfil de pressão, pode-se ter uma ideia da conversão da reação uma vez que a medida que o monômero é consumido existe um decaimento da pressão. A Figura 6.2 apresenta o perfil da pressão durante as reações.

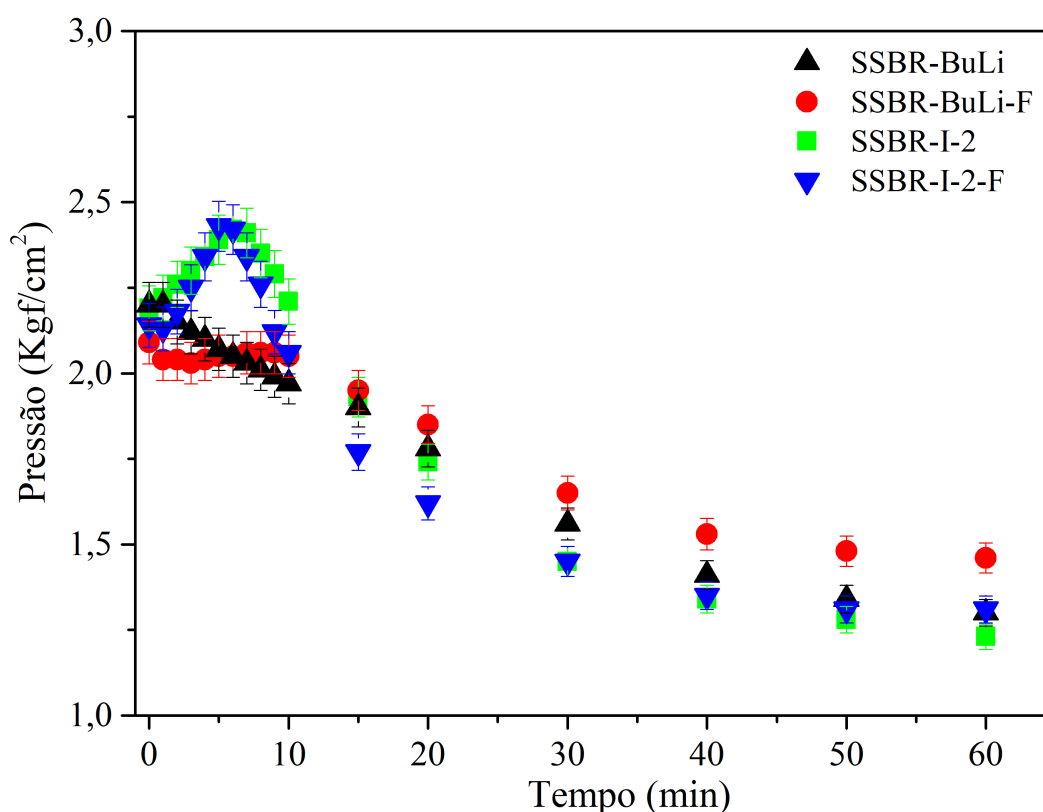


Figura 6.2: Perfil de pressão durante a síntese dos SSBR com BuLi e com I-2.

O resultado observado no perfil de pressão das diferentes reações ratifica o supracitado em relação ao perfil de temperatura. Inicialmente, nota-se uma elevação na pressão que é decorrente da elevação da temperatura. Posteriormente, pode-se observar que o decaimento de pressão para as reações iniciadas com o iniciador multifuncional é mais acentuado ou seja, a reação está acontecendo a taxas mais elevadas em comparação com as reações iniciadas monofuncionalmente com o n-BuLi. Essa inferência é possível uma

vez que o decaimento de pressão também está relacionado ao consumo de monômero durante a reação pois há a diminuição da concentração de monômeros na fase gasosa, diminuindo a pressão de vapor.

Como apontado, o perfil de temperatura está intimamente ligado à reatividade do meio que é consequência do sistema iniciador. Isso poderá ter um impacto direto no perfil de massa molar dos polímeros produzidos. Com o objetivo de ilustrar o aspecto geral do polímero produzido, a Figura 6.3 mostra a borracha depois de seca em estufa.



Figura 6.3: Borracha SSBR seca em estufa.

A secagem é a etapa seguinte após coagulação e, é uma etapa essencial, uma vez que o excesso de água pode interferir nas caracterizações posteriores. Em termos de caracterização, o perfil de distribuição de massa molar é um importante parâmetro a ser avaliado quando se pensa na qualidade do material produzido. Dessa forma, a Figura 6.4 mostra o cromatograma de GPC desses materiais.

As reações iniciadas com o iniciador I-2 levaram a distribuições de massas molares mais elevadas e um perfil de cadeias multimodal. Esse perfil ratifica o fato desse iniciador ter caráter multifuncional e, portanto, poderá levar a formação de diferentes tamanhos de cadeia e polidispersão mais elevada em comparação com as cadeias iniciadas com n-BuLi; porém, com polidispersão equivalente com a amostra PADRÃO.

Cabe salientar a presença do perfil de distribuição de massa molar da amostra PADRÃO. Essa é uma amostra comercial de SBR sintetizada sem a presença de modificadores polar e aqui será ilustrada como um padrão para comparar o desempenho das amostras produzidas.

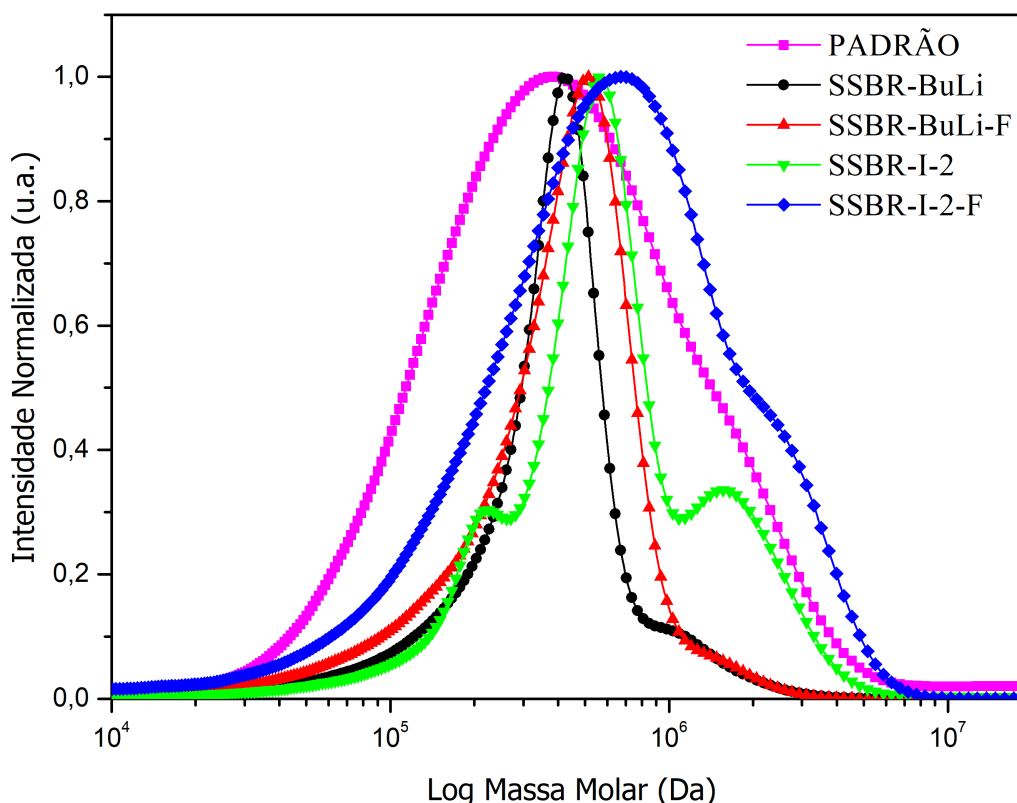


Figura 6.4: Distribuição de massa molar dos SSBR iniciados com n-BuLi e com I-2.

Como a espectroscopia FTIR é uma técnica analítica simples, tem sido amplamente aplicada em estudos para identificação estrutural e para revelar as particularidades químicas de cada amostra. O objetivo da utilização do FTIR como caracterização das borrachas produzidas foi calcular a microestrutura destas. Esse cálculo é feito avaliando as atribuições idênticas das bandas em 720 , 907 e 967 cm^{-1} , cujas intensidades representam os teores de cis-1,4-, trans-1,4-, e unidades vinílicas (1,2), respectivamente, como mostrado no Capítulo 5.

Por meio da Figura 6.5 nota-se que houve diferenças sutis entre as amostras. Como também apontado no Capítulo 5, a presença do modificador polar tem o efeito de aumentar o teor de vinila. Nos casos das reações SSBR-I-2 e SSBR-I-2-F, o teor de modificador foi mais elevado que as demais, uma vez que além da quantidade utilizada durante a polimerização, já havia sido utilizado uma fração durante a síntese do iniciador.

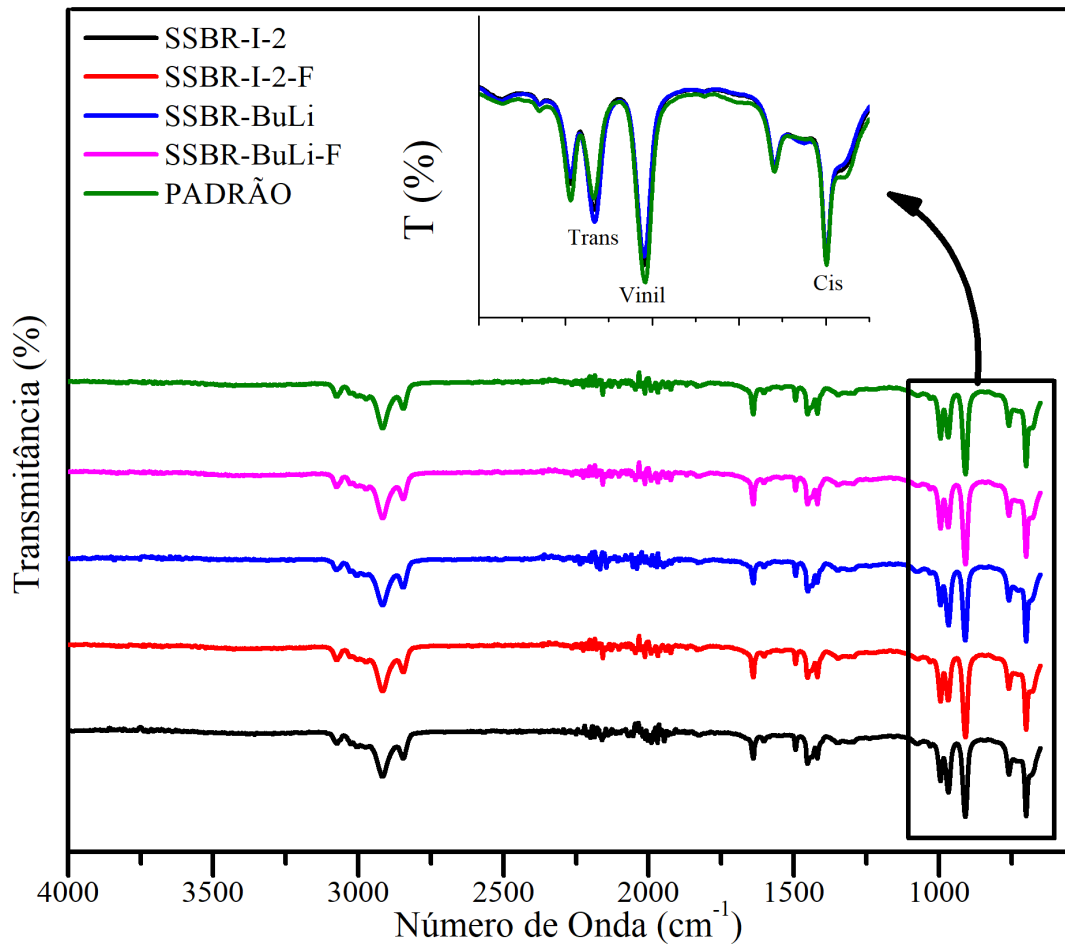


Figura 6.5: Espectro de Infravermelho com transformada de Fourier das diferentes amostras de SSBR.

O desempenho do pneu depende diretamente das características da borracha utilizada para sua formulação. A T_g é um parâmetro muito importante pois por meio dela irá inferir o comportamento plástico e elástico da borracha, e, portanto, as melhores condições de utilização do pneu feito a partir dessa. Dessa forma, fez a caracterização térmica das amostras cujos resultados estão expostos na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Distribuição de massa molar, microestrutura e temperatura de transição vítrea (Tg) dos diferentes SSBR's.

Amostra	GPC		FTIR (%)		DSC Tg (°C)	Eficiência de Incorporação (%)	
	Mn (Da)	Mw (Da)	Trans	Vinila			Estireno
Padrão	131	352	37,0	8,0	19,0	-67,17	-
SSBR-BuLi	466	486	30,44	41,53	16,0	-45,05	-
SSBR-BuLi-F	197	450	34,2	33,23	16,7	-38,5	46,11
SSBR-I-2	409	621	26,06	50,24	-		
SSBR-I-2-F	182	537	22,58	57,01	15,7	-38,6	50,80

Abaixo de uma temperatura crítica ou acima de uma frequência crítica, a capacidade de grupos laterais na cadeia molecular de girar torna-se inibida. O material então se comporta como um plástico. Inversamente, em temperaturas mais altas ou frequências mais baixas, as correntes são mais móveis e o material se comporta como uma borracha. A temperatura a que esta alteração ocorre é definida como a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero ou composto. Passando pela transição, a perda de energia histerética, como definida por $\tan \delta$, passa por um máximo.

As curvas de fluxo de calor exibem transições vítreas em baixas temperaturas, como era esperado. Em comparação com o padrão, tem-se um aumento da T_g em todos os casos; esse aumento é proveniente da elevação do teor de vinila decorrente da utilização do modificador polar como já ilustrado no Capítulo 5.

A T_g se eleva dependendo da estrutura molecular o que torna a cadeia mais rígida. A presença de anéis (segmentos de estireno) ou grupos polares também contribuem para essa elevação (ZHANG *et al.*, 2014).

Como comentado, esse trabalho objetiva também a compatibilização da matriz elastomérica com cargas, tal como a sílica. Para que essa compatibilização seja adequada, ou seja, para que haja uma boa dispersão da carga, é preciso que a borracha seja funcionalizada.

No geral, a funcionalização acontece durante o processamento, adicionando agentes polares. A proposta aqui é que seja feita uma funcionalização “*in situ*” e isso promova grandes melhorias no processo. Pensando nessa funcionalização, quando a iniciação é feita com iniciadores multimodais e, por isso, promovendo a presença de sítios ativos em ambas as extremidades da cadeia, permitindo sua funcionalização e um ganho na recuperação elástica.

Além da microestrutura, o RMN é a técnica capaz de mostrar a presença do agente de funcionalização. Dessa forma, os espectros podem ser vistos na Figura 6.6 e os valores de eficiência de funcionalização dos terminais de cadeia são mostrados na Tabela 6.3.

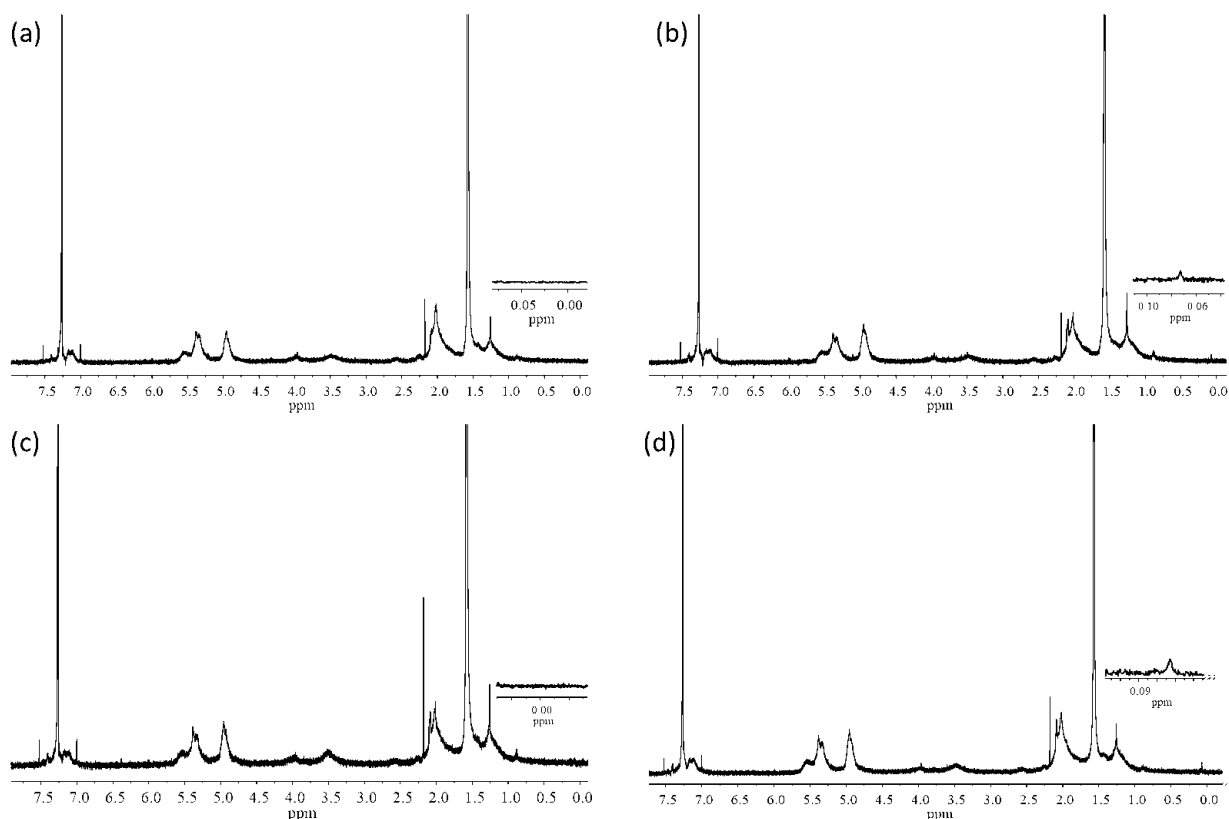


Figura 6.6: Espectro de RMN das diferentes borrachas sintetizadas (a) SSBR-BuLi; (b) SSBR-BuLi-F; (c) SSBR-I-2 e (d) SSBR-I-2-F.

A Figura 6.6 mostra o espectro de RMN das amostras sintetizadas. Pode-se observar que o espectro é caracterizado por bandas não resolvidas a 0 ppm e -0,1 ppm, correspondendo aos grupos silanóis referentes ao agente de funcionalização, o siloxano D3, nas amostras SSBR-BuLi-F e SSBR-I-2-F as quais tiveram sua terminação por meio desse agente.

Dessa forma, calculou-se a eficiência de funcionalização que mostrou um conteúdo de grupo funcional de 46,11 % para SSBR-BuLi-F e de 50,80 % para a SSBR-I-2-F. Esses valores encontrados são mais elevados que os reportados por BAI *et al.* (2012) que obtiveram um máximo de 28,5 % para uma SSBR em estrela funcionalizada com 3-chloropropyl trimethoxy siloxane (CPTMO).

O polímero funcionalizado, aparentemente, não sofre alterações na macroestrutura, portanto, não se espera nenhuma deterioração qualitativa ou quantitativa dos grupos funcionais silanol.

Algumas características da borracha podem afetar a qualidade do processamento,

como a massa molar média (M_w), a distribuição de massas molares a ocorrência de ramificação, a quantidade de gel e a razão dos monômeros em copolímeros (GAIOTO-JORGE, 2017; MELLO *et al.*, 2004). Utilizando o analisador de processamento de borracha (RPA), parâmetros importantes dos polímeros não curados podem ser determinadas. Esses dados do RPA fornecem uma visão sobre as propriedades dinâmicas e viscoelásticas da borracha e sua potencial aplicação no desempenho dos pneus. Estas características dão uma visão sobre as possíveis propriedades que o pneu produzido com estes materiais SBR pode exibir (HALASA *et al.*, 2005).

Existem dois módulos importantes para a caracterização das propriedades dinâmicas da borracha: o módulo elástico G' (deformação reversível) e o módulo viscosimétrico G'' (deformação irreversível). Em um ensaio dinâmico periódico, G' mede a deformação instantânea da peça, G'' mede a deformação residual e δ é o ângulo de defasagem entre o sinal imposto e a resposta observada (GAO *et al.*, 2015). Quando comparados elastômeros com diferentes massas molares médias o que apresenta menor M_w tem a curva deslocada para baixo (CHAPLIN, 2017), indicando maior resistência à deformação (GAIOTO-JORGE, 2017). A Figura 6.7 mostra os resultados de $\tan \delta$ obtidos pelos métodos RPA.

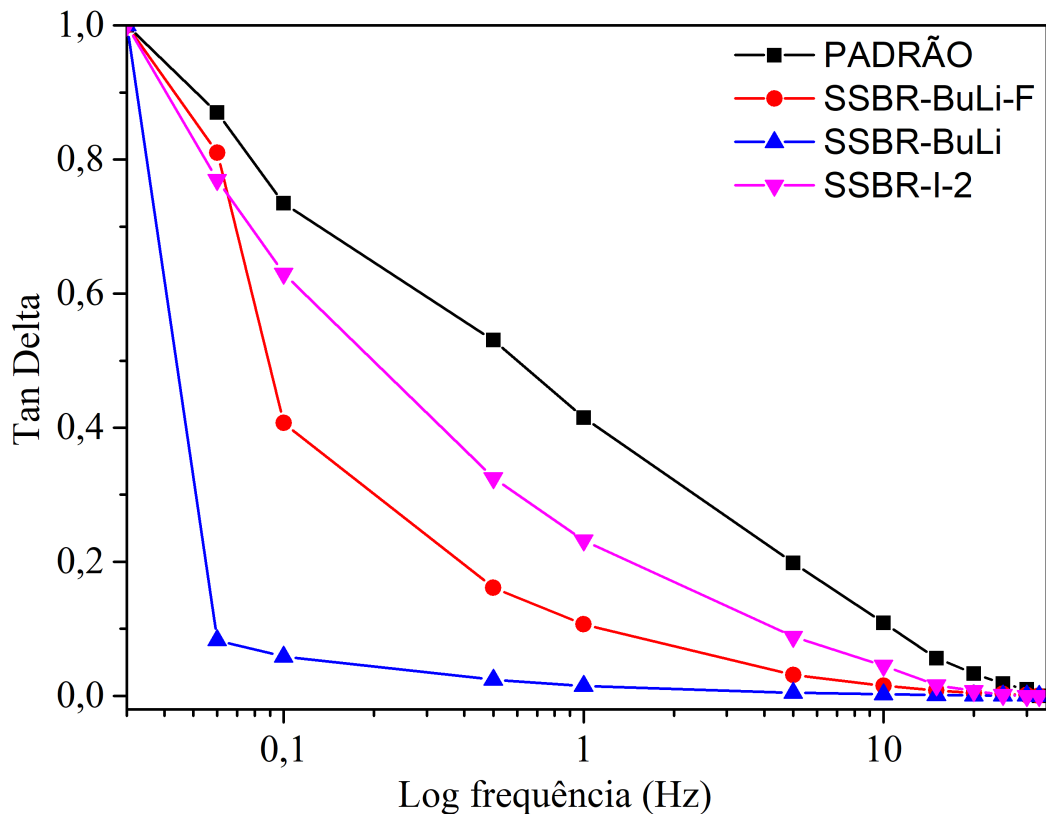


Figura 6.7: Curva de $\tan \delta$ versus frequência dos SSBR.

Com o fator de perda ($\tan \delta$), pode-se inferir a ocorrência de ramificação e avaliar a processabilidade dos elastômeros. A borracha tem qualidades elásticas e viscosas, quer a borracha esteja curada ou não.

Por definição, $\tan \delta$ é a razão entre a componente viscosa e a componente elástica do polímero, valores relativamente altos indicam que a contribuição da componente viscosa é maior, enquanto valores relativamente baixos indicam que a contribuição da componente elástica no polímero é maior. Polímeros reticulados apresentam estrutura rígida e, conseqüentemente, maior contribuição da componente elástica (DOS SANTOS, 2005).

Observa-se que a variação do iniciador produziu copolímeros com características diferentes em relação à resposta de $\tan \delta$ em varredura de frequência.

De acordo com a análise por cromatografia de exclusão por tamanho, apontada anteriormente, verificou-se que a massa molar do copolímero tem perfil diferente quando iniciada com o iniciador multimodal sintetizado.

O que foi observado na Figura 6.4 é que os polímeros iniciados com o n-BuLi levaram

a uma distribuição de massa molar monomodal e com seus valores mais elevados que os demais, excetuando o SSBR-I-2; portanto, apresentou menores valores de $\tan \delta$.

Mesmo o SSBR-I-2 apresentando massa molar média mais elevada, o cromatograma de GPC tem perfil multimodal, podendo favorecer o processamento dessa borracha devido à presença das cadeias de massa molar média mais baixa que proporciona uma contribuição viscosa maior, mesmo inferindo-se sua maior probabilidade de ter emaranhamento de cadeias o que levaria a maior contribuição elástica.

De uma forma geral, quanto maior a massa molar do copolímero, maior é a proporção de entrelaçamentos entre as cadeias, tornando a contribuição da componente elástica no copolímero maior. E, no caso de iniciação com multissítios, a probabilidade de ramificações pode ser considerada maior.

Deve-se considerar que a $\tan \delta$ diminuiu à medida que a frequência aumentou é a tendência geral. É interessante notar que em alta frequências, todos os polímeros se aproximam do mesmo valor de $\tan \delta$. Além disso, todos os polímeros mostraram a baixas frequências $\tan \delta$ mais alta, o que significa baixa histerese ou boa resistência ao rolamento e melhores propriedades de tração.

6.1.5 Comentários Complementares

O presente capítulo objetivou a síntese de SSBR utilizando iniciador multifuncional. O iniciador utilizado foi desenvolvido no presente estudo conforme anteriormente reportado.

Pode-se observar que houve a formação de um polímero com distribuição de massa molar multimodal conforme esperado. Notou-se que mesmo tendo uma massa molar elevada esse polímero pode ser promissor para a formulação de bandas de rodagem, uma vez que apresenta também cadeias de massa molar mais baixa o que pode facilitar seu processamento.

Outro aspecto relevante observado foi a eficiência da funcionalização das extremidades das cadeias. A expectativa é que com isso tenha uma melhor dispersão das cargas de reforço, em especial a sílica.

6.2 Formulação de misturas SSBR com iniciadores Bifuncionais

6.2.1 Introdução

Os pneus de veículos são os artigos de borracha mais proeminentes em termos de volume e importância. Eles também são os elementos de *design* e mola mais importantes do veículo. Mais da metade das borrachas naturais e das borrachas sintéticas produzidas no mundo é consumida na indústria de pneus (BRINKE, 2002).

Para a confecção de um pneu, algumas características devem ser levadas em consideração; ou seja, um bom pneu deve: (a) gerar a maior força de tração possível entre pneu e estrada; (b) as características de direção devem ser exatas e previsíveis sob todas as situações de manejo; (c) o pneu deve oferecer a menor resistência ao rolamento possível; e (d) o pneu deve se manter íntegro pela dar a maior quilometragem possível. Em todos esses requisitos o composto do piso do pneu desempenha um papel importante, se não fundamental (BRINKE, 2002).

A introdução de cargas de reforço é fundamental para atingir as propriedades adequadas do pneu. A adição do negro de fumo como agente de reforço em 1904 levou a um forte aumento da resistência ao desgaste do piso. Comumente, o negro de fumo é usado para reforço e normalmente melhora as propriedades físicas dos compostos de borracha curada (BRINKE, 2002). No entanto, um grande problema é o balanço entre a baixa resistência ao rolamento, a alta aderência em piso molhado e a alta resistência ao desgaste, que influenciam diretamente o gasto de energia do veículo. A resolução deste problema de balanço de propriedades pode ser alcançada por meio da substituição de parte (ou de todo) o negro de fumo por sílica no composto do piso do pneu.

Compostos desenvolvidos para pisos de pneu preenchidos com sílica mostram excelentes propriedades dinâmicas, tais como resistência ao rolamento e tração em estradas molhadas, em comparação com compostos preenchidos com negro de fumo (BYERS, 2002; CASTELLANO *et al.*, 2005; WU *et al.*, 2008). Porém, a sílica tem

grupos silanóis polares em sua superfície, o que confere baixa afinidade para as borrachas não polares (CHOI *et al.*, 2003). Assim, a dispersão da sílica é consideravelmente mais difícil em uma matriz de borracha, devido às fortes interações carga-carga, que criam problemas de processabilidade por meio do aumento da viscosidade Mooney e aumento da resistência ao rolamento dos compostos de borracha (LIN *et al.*, 2002; WANG, 1998).

Devido ao aumento do uso da sílica como reforço em formulações de pneus e seu potencial em outras aplicações de borracha, estudos adicionais do mecanismo de adesão de sílica, ou compatibilização com a matriz de borracha por agentes de acoplamento, é justificado (BRINKE, 2002).

Os problemas de dispersão da sílica podem ser minimizados por meio de várias abordagens diferentes, como modificação química da superfície da sílica polar e adição de etilenoglicol aos compostos (CHOI e PARK, 2001). O uso de um agente de acoplamento à base de silano, como bis-[3-trietoxissililpropil]-tetrassulfureto (TESPT), pode ser um método muito eficaz para redução da aglomeração de agregados de sílica (LUGINSLAND *et al.*, 2002; MANNA *et al.*, 2002; REUVEKAMP *et al.*, 2002, 2004; SAE-OUI *et al.*, 2004; YAN *et al.*, 2005). Uma outra rota para melhorar a dispersão da sílica na matriz consiste na terminação das cadeias de borracha de estireno e butadieno com um agente de funcionalização (SONE e YUASA, 2010); porém, deve-se ter o cuidado de que esse agente funcionalizante não polimerize (CABIOCH e LABAUZE, 2000).

As propriedades dos compostos preenchidos com sílica são especialmente dependentes dos grupos funcionalizantes nos terminais de cadeia (MORITA e CHUOKU, 2003; SCHOLL e TRIMBACH, 2002). SONE e YUASA (2010) relataram que o SSBR modificado terminalmente por um grupo amino e um grupo alcoxi pode reduzir a histerese nos compostos reforçados por sílica, devido ao aumento da interação carga-borracha. Além disso, SSBRs que contêm grupos alcoxi-sililo apresentaram melhores propriedades para aplicações de banda de rodagem do que SSBR contendo grupos amino (SEO *et al.*, 2015).

KERNS e HENNING (2002) mostraram a caracterização reológica de borrachas de SSBR com alto teor de vinila e baixo teor de vinila. BLUME (2011) estudaram

a reatividade entre sílica (ULTRASIL 7000 GR) e vários agentes de acoplamento de silano contendo diferentes grupos funcionais, mostrando uma grande influência na taxa de reação do acoplamento sílica-silano (SEO *et al.*, 2015).

Dessa forma, o presente capítulo trata da síntese de SSBR por meio de iniciação multifuncional e sua funcionalização com Silano D3, para melhorar a dispersão da sílica em formulações de banda de rodagem.

6.2.2 Metodologia Experimental

6.2.2.1 Materiais

Os reagentes utilizados nos experimentos estão detalhados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4: Reagentes utilizados para execução dos experimentos.

Reagente	Fórmula	Pureza/ Concentração	Fornecedor	Cidade	País
n-BuLi	C ₄ H ₉ Li	2,0 mol/L em ciclohexano	Sigma Aldrich	Saint Louis	EUA
Meta-diiso propenil benzeno (m-DIB)	C ₁₂ H ₁₈	10 % (m/m) em ciclohexano, 97 % de pureza	Dow Chemical	Michigan	EUA
2,2-ditetrahidro fúrilpropano (DTHFP)	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	97 % de pureza	Merck	Rio de Janeiro	BR
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	99,5 % de pureza, contendo 5 % de n-hexano	Arlanxeo	Rio de Janeiro	BR
Estireno	C ₈ H ₈	99,5 % de pureza	Arlanxeo	Rio de Janeiro	BR

Continua na próxima página

Tabela 6.4 – Continuação da página anterior

Reagente	Fórmula	Pureza/ Concentração	Fornecedor	Cidade	País
1,3-Butadieno	C ₄ H ₆	-	Braskem	São Paulo	BR
2,6-bis (1,1-dimetiletil) -4-metil fenol (BHT)	C ₁₅ H ₂₄ O	≥ 99,0 % de pureza	Sigma Aldrich	Saint Louis	EUA
Nitrogênio	N ₂	99,999 % de pureza	Air Products	Rio de Janeiro	BR
Siloxano D3	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	98,0 % de pureza	Sigma Aldrich	Saint Louis	EUA
Irganox 1520L	C ₂₅ H ₄₄ OS ₂	-	Basf	Ludwigshafen am Rhein	DE
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	Anidro	Sigma Aldrich	Saint Louis	EUA
Negro de Fumo - N339	-	-	Columbian Chemicals Brasil	São Paulo	BR
Ácido esteárico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	95,0 % de pureza	Sigma Aldrich	Saint Louis	EUA
VULKANOX 4020/LG (6PPD)	C ₁₈ H ₂₄ N ₂	-	Lanxess	Colônia	DE
VULKANOX HS/LG	C ₁₂ H ₁₅ N	-	Lanxess	Colônia	DE

Continua na próxima página

Tabela 6.4 – Continuação da página anterior

Reagente	Fórmula	Pureza/ Concentração	Fornecedor	Cidade	País
ANTILUX 654	-	-	Lanxess	Colônia	DE
ZnO br 500	ZnO	99,0 % de pureza	Sigma Aldrich	Saint Louis	EUA
VULKACIT D/EGC (DPG)	C ₁₃ H ₁₃ N ₃	≥ 97,0 % de pureza	Lanxess	Colônia	DE
VULKACIT NZ/EGC (TBBS)	-	-	Lanxess	Colônia	DE
Enxofre (supervent 400)	S	-	Sigma Aldrich	Saint Louis	EUA
Buna CB 24	-	-	Lanxess	Colônia	DE
Sílica zeosil 1165 mp	SiO ₂	-	Cya	Rio Grande do Sul	BR
Silano Si-69	C ₁₈ H ₄₂ O ₆ S ₄ Si	≥ 90,0 % de pureza	Sigma Aldrich	Saint Louis	EUA
Óleo fluibrax euro 40	-	-	Petrobras	Brasil	BR
Aflux 37	-	-	Lanxess	Colônia	DE

Todos os reagentes foram secos em leito de alumina e armazenados em garrafas de vidro sob pressão positiva de N₂, conforme já descrito no Capítulo 3.

6.2.2.2 Formulações das bandas de rodagem- Negro de fumo

A mistura dos componentes foi realizada em um misturador de câmara fechada do tipo Haake modelo PolyLab OS, AK Rheomix OS (ThermoFisher Scientific - Waltham, Massachusetts, EUA), com 450 g de capacidade interna e temperatura máxima de operação de 450 °C, como pode ser observado na Figura 6.8.



Figura 6.8: Misturador Haake utilizado para mistura dos componentes da borracha.

A composição da borracha para banda de rodagem seguiu a formulação mostrada na Tabela 6.5. Já o perfil de adição e mistura seguiu as condições apresentadas na Tabela 6.6.

Na primeira etapa do processamento, amostras da borracha SSBR foram levadas ao misturador por um tempo predeterminado de 1 minuto, na temperatura de 60 °C e com rotação de 60 rpm. Após esse tempo, foram inseridas as cargas, os ativadores, os antioxidantes e o antiozonizante. A mistura foi continuada nas mesmas condições por período adicional de 4 minutos, quando se adicionaram os aceleradores e o agente de vulcanização. Após 4 minutos adicionais de processamento, a mistura foi levada para um moinho de rolos, modelo COPÉ Mill 350 (São Leopoldo, Rio Grande do Sul, Brasil) (Figura 6.9), para ser laminada. Para a laminação, a mistura foi passada no moinho por

Tabela 6.5: Formulação da mistura de borracha SBR para banda de rodagem de pneumáticos.

Ingredientes	SSBR-BuLi	SSBR-BuLi-F	SSBR-BuLi-I-2	SSBR-BuLi-I-2-F	Padrão	Total (%)
SSBR	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	57,6
Negro de Fumo - N339	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	34,56
Ácido esteárico	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,58
VULKANOX 4020/LG (6PPD) (4-N-(4-metilpentil-2-amino) -difenilamina)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,15
VULKANOX HS/LG (2,2,4-Trimetil-1,2-di-hidroquinolina)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,15
ANTILUX 654	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,15
ZnO	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	1,73
VULKACIT D/EGC (DPG) (1,3-Difenilguanidina)	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,75
VULKACIT NZ/EGC (TBBS) (N-tert-butil-benzo-tiazilsulfenamida)	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,75
Enxofre	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,15

Tabela 6.6: Condições de mistura da formulação da borracha.

60 °C - 60 rpm	
Tempo (min)	Ingredientes
0	Borracha
1	Ácido esteárico
	ZnO
	4020/LG
	HS/LG
	Antilux
5	Negro de Fumo
	DPG
	TBBS
9	S
	Descarregar

10 vezes, usando uma abertura de 2,5 mm.

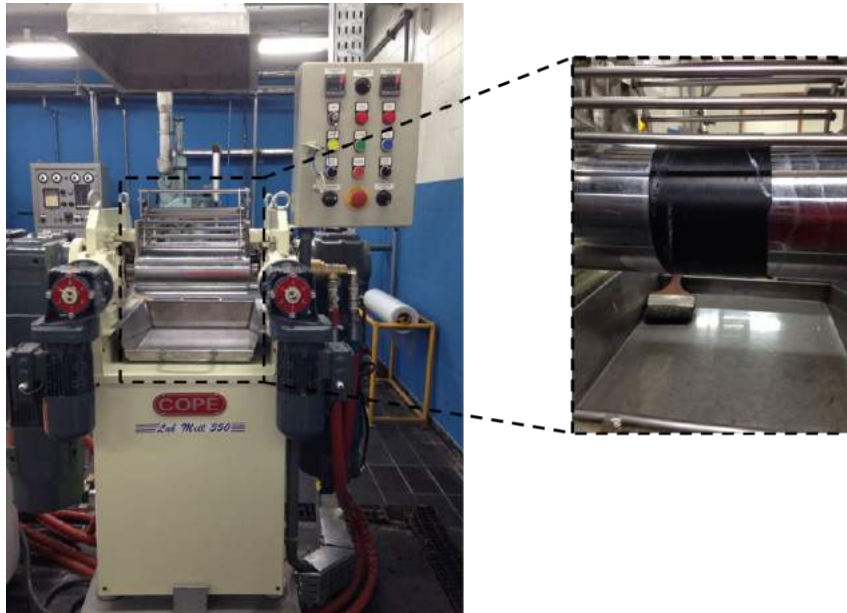


Figura 6.9: Moinho usado para laminação da formulação da borracha.

Os compostos foram vulcanizados a 160 °C para um tempo de cura ótimo determinado com auxílio de um reômetro. O reômetro de torque, mostrado na Figura 6.10, é um equipamento constituído por dois pratos aquecidos a temperaturas de até 200 °C e equipado com um registrador de torque, para obtenção da curva de *scorch* do material. Tomando-se como referência os padrões utilizados industrialmente para vulcanização deste material, foram escolhidas as faixas de temperatura e tempo para as condições de vulcanização da borracha SBR. A mistura acelerada foi colocada no molde e levada para a vulcanização como ilustrado na Figura 6.11.



Figura 6.10: Equipamento utilizado para as análises de reometria.



Figura 6.11: Equipamento utilizado para a vulcanização das borrachas.

6.2.2.3 Formulações das bandas de rodagem - Sílica

Para as formulações utilizando sílica como agente de reforço, a metodologia foi bastante semelhante à utilizada com o negro de fumo e usaram os mesmos equipamentos. As alterações feitas dizem respeito às cargas utilizadas e à forma de mistura, cuja metodologia pode ser vista na Tabela 6.7. O perfil de adição e mistura seguiu as condições apresentadas na Tabela 6.8.

Tabela 6.7: Formulação das misturas de borracha usando sílica.

Ingredientes	Padrão	SSBR- BuLi	SSBR- BuLi-F	SSBr- BuLi- I-2	SSBr- BuLi- I-2-F	Total	%
SSBR	70,0	-	PHR	-	-	-	27,7
Buna CB 24	30,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	11,9
Negro de Fumo n234 vulcan 7h	7,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	2,8
Sílica - zeosil 1165 mp	90,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	35,6
Óleo - fluibrax euro 40	37,5	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	14,8
Ácido Esteárico (estearina dupla)	1,0	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	0,4
Vulkanox 4020/Ig (6ppd)	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,8
Vulkanox hs/Ig	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	0,8
Antilux 654	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	0,8
Aflux 37	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	1,2
Zno br 500	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	1,2
Vulkacit d/egc (dpg)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	0,8
Vulkacit nz/eg-c (tbbs)	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,5
Enxofre (supervent 400)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	0,8

Tabela 6.8: Condições de mistura.

1ª etapa - 85 °C - 100 rpm	
Tempo (min)	Ingredientes
0	Borrachas
1	Estearina + HS/LG + 6PPD + AFLUX 2/3 Sílica + Silano + ANTILUX
2	1/3 Sílica + NF + Óleo Homogeneização @ 150 °C por 3'
Descarregar e laminar no moinho	
Moinho de rolos - Após 24h	
0	Composto
1	DPG + TBBS + Enxofre + ZnO Homogeneização Descarregar

Excetuando a mistura, todo processo restante foi semelhante ao com negro de fumo.

6.2.3 Resultados e Discussão

As borrachas utilizadas para essa etapa do trabalho foram sintetizadas conforme descrito anteriormente. Como foram feitas diversas formulações, houve a necessidade da síntese de uma quantidade elevada de SSBR. Para tal, a estratégia utilizada foi a síntese de diferentes bateladas, seguindo um mesmo tipo de iniciação. Posteriormente foi feita a mistura dos látexes, para coagulação. Com o objetivo de verificar as distribuições de massas molares, caracterizaram-se as borrachas por GPC e os resultados são apresentados na Figura 6.12.

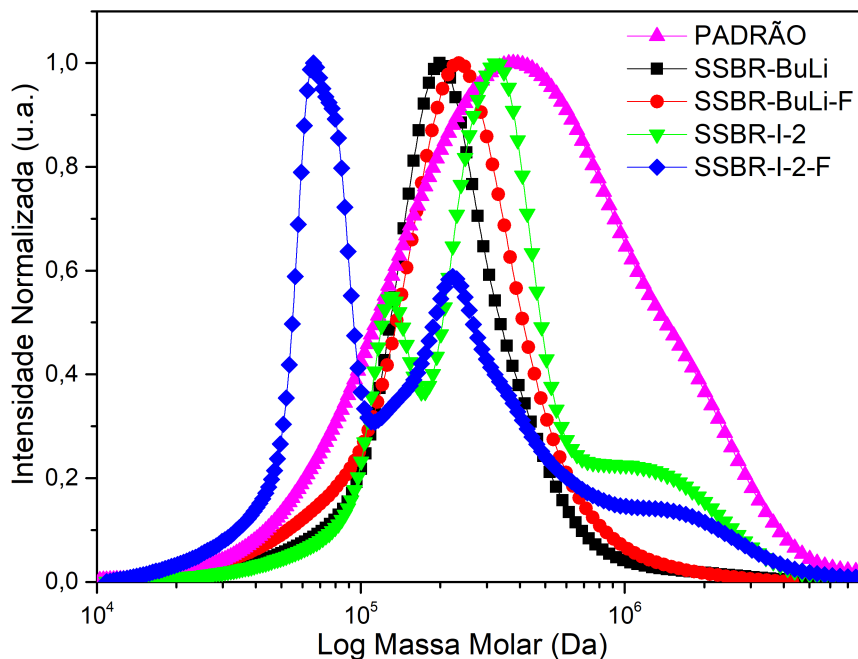


Figura 6.12: Perfil de GPC das SSBR.

A Tabela 6.9 apresenta os valores de massas molares médias para as SSBR sintetizadas e para a amostra padrão.

Tabela 6.9: Valores de massa molar e índice de polidispersão das SSBR produzidas.

Amostra	Tempo de retenção (min)	Mn (KDa)	Mw (KDa)	IP
PADRÃO	23,75	131	352	2,7
SSBR-BuLi	23,8	159	256	1,6
SSBR-BuLi-F	23,9	144	262	1,8
SSBR-I-2	21,4	363	397	1,1
	24,1	198	218	1,1
SSBR-I-2-F	26,3	75	83	1,1
	24,9	167	280	1,7
	28,2	41	43	1,2

A borracha de SBR sem carga apresenta resistência mecânica muito baixa. Contudo, após a adição de cargas reforçantes ou semi-reforçantes, consegue-se um nível de resistência mecânica aceitável. Nesse sentido, foram realizadas as misturas das diferentes amostras de SSBR nas mesmas condições de processamento, sendo o negro de fumo a carga de reforço utilizada. O torque, a energia e a temperatura foram acompanhados

(Figura 6.13). O objetivo era avaliar o efeito dos diferentes métodos de iniciação, bem como de funcionalização, sobre o desempenho da etapa de processamento.

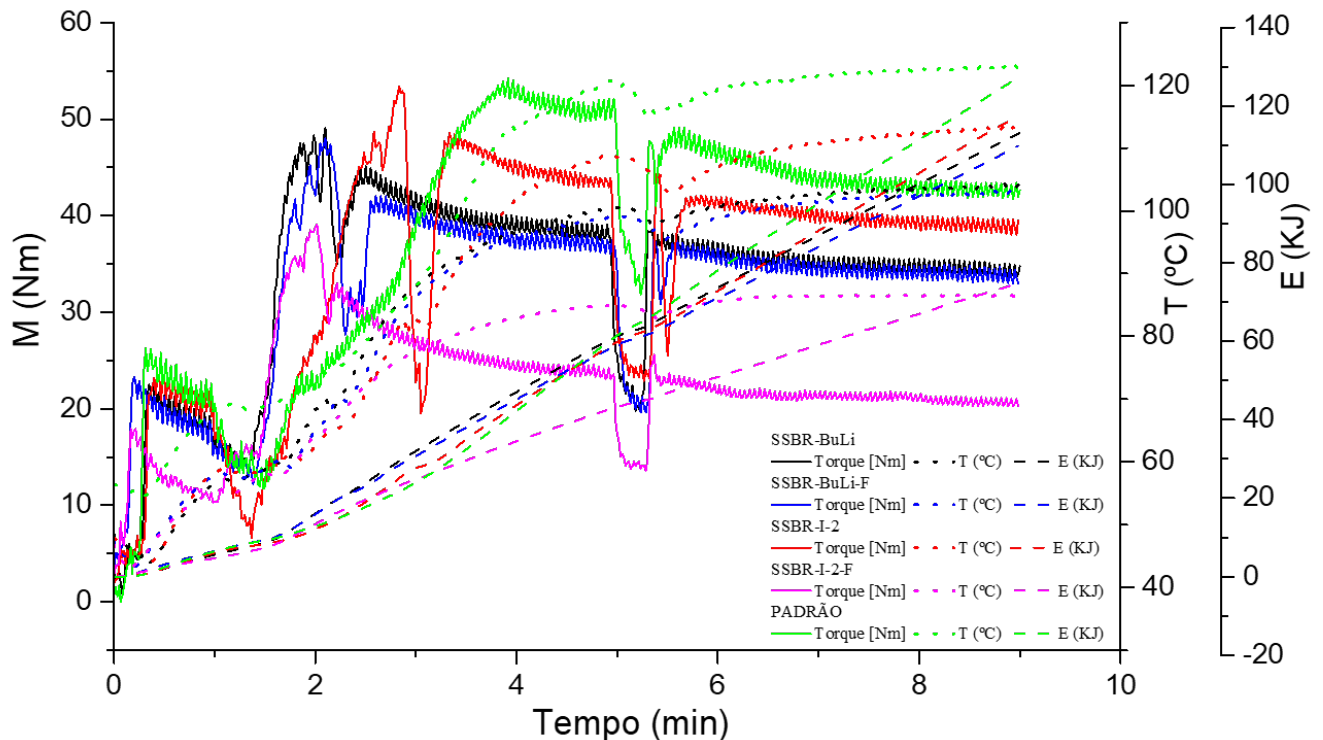


Figura 6.13: Perfis de processamento das diferentes SSBR utilizando negro de fumo como carga. Valores de torque (linha cheia), consumo de energia (linha tracejada) e temperatura (linha pontilhada).

Os valores de torque tipicamente flutuam nos primeiros minutos de mistura. Esse é o tempo de adição das cargas na matriz da borracha. Observa-se também que a elevação do torque na borracha padrão é maior que nas demais borrachas. Após a adição do negro de fumo, o torque tende a alcançar um perfil estável após cerca de 6 minutos. Os valores de torque após 9 min são iguais a 43 Nm, 39 Nm, 35 Nm, 33 Nm e 20 Nm para as borrachas Padrão, SSBR-I-2, SSBR-BuLi, SSBR-BuLi-F e SSBR-I-2-F, respectivamente. Esses valores mostram a eficiência de dispersão das cargas e apontam também que as borrachas funcionalizadas levam a uma menor dispersão. Isso se deve ao fato de que a funcionalização com o Silano D3 foi pensada para dispersão da sílica, e não o negro de fumo, que é uma carga apolar. O resultado é particularmente importante pois indica que a amostra SSBR-I-2-F pode apresentar vantagens. Os perfis observados para as amostras SSBR-BuLi e SSBR-BuLi-F foram bastante semelhantes, ratificando que para o negro de

fumo a funcionalização não se faz necessária e que a distribuição de massas molares é muito relevante para a explicação dos resultados, tornando os resultados obtidos para as amostras bimodais ainda mais relevantes.

Após a formulação, é preciso que a vulcanização do composto promova a reticulação da borracha com auxílio do agente reticulante, por meio da quebra das dupla ligações. Para saber o tempo exato de cura, fazem-se ensaios de reometria, por meio dos quais é possível obter os parâmetros a serem utilizados na etapa de cura. A Tabela 6.10 apresenta os resultados dos ensaios de reometria para os compostos produzidos.

Tabela 6.10: Resultados dos ensaios de reometria para os diferentes compostos sintetizados com negro de fumo.

REOMETRIA MDR (30' / 160°C)					
	Padrão	SSBR-BuL-F	SSBR-BuLi	SSBR-I-2	SSBR-I-2-F
M_L (dNm)	3,74	2,97	3,02	6,63	1,39
M_H (dNm)	27,99	24,60	25,29	25,29	20,83
t_{S1} (min)	0,77	0,70	0,68	0,58	1,48
t_{S2} (min)	0,99	0,87	0,84	0,76	1,74
t_5 (min)	0,83	0,72	0,70	0,57	1,47
t_{10} (min)	1,05	0,89	0,87	0,74	1,73
t_{25} (min)	1,32	1,16	1,14	1,09	2,04
t_{50} (min)	1,57	1,54	1,57	1,60	2,57
t_{90} (min)	2,70	4,26	6,30	6,85	6,94

Para o teste de cura, a temperatura, a deformação e a frequência são mantidas constantes, sendo o tempo monitorado. Obtêm-se então os valores de torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H) e os tempos de cura (t_{S1} , t_{S2} , t_5 , t_{10} , t_{25} , t_{50} e t_{90}). O t_{90} indica tempo necessário para realizar 90 % de vulcanização considerado o tempo ideal de cura dos compostos. Assim, pode-se notar que todas as amostras sintetizadas apresentam o torque inferior que a amostra padrão; porém, a amostra PADRÃO apresenta um tempo bastante inferior que aos dos demais; ou seja, requer um menor gasto de energia para essa etapa do processamento; porém, considerando seu processamento esse gasto é equivalente ao das amostras sintetizadas. Pode-se atribuir isso à elevada polidispersão, o que levou a

uma melhor dispersão da carga na matriz elastomérica.

A influência da estrutura de reticulação, representada pelas ligações fornecidas pelo enxofre, levou a algumas propriedades de engenharia do SBR vulcanizados estudados. A Figura 6.14 apresenta os módulos para cada borracha. Os módulos dos compostos em alongamentos de 100, 200 e 300 % são mostrado na Figura 6.14. Todos os compostos exibiram aumento na força com o aumento da deformação, devido à orientação unidirecional das macromoléculas, que resulta na formação de uma rede tridimensional. Em todos os casos, as mudanças no módulo foram muito similares ao Padrão. Ainda com relação às alterações nas propriedades da borracha decorrentes do processo de vulcanização, a Figura 6.15 apresenta a tensão de ruptura e a dureza das diferentes amostras.

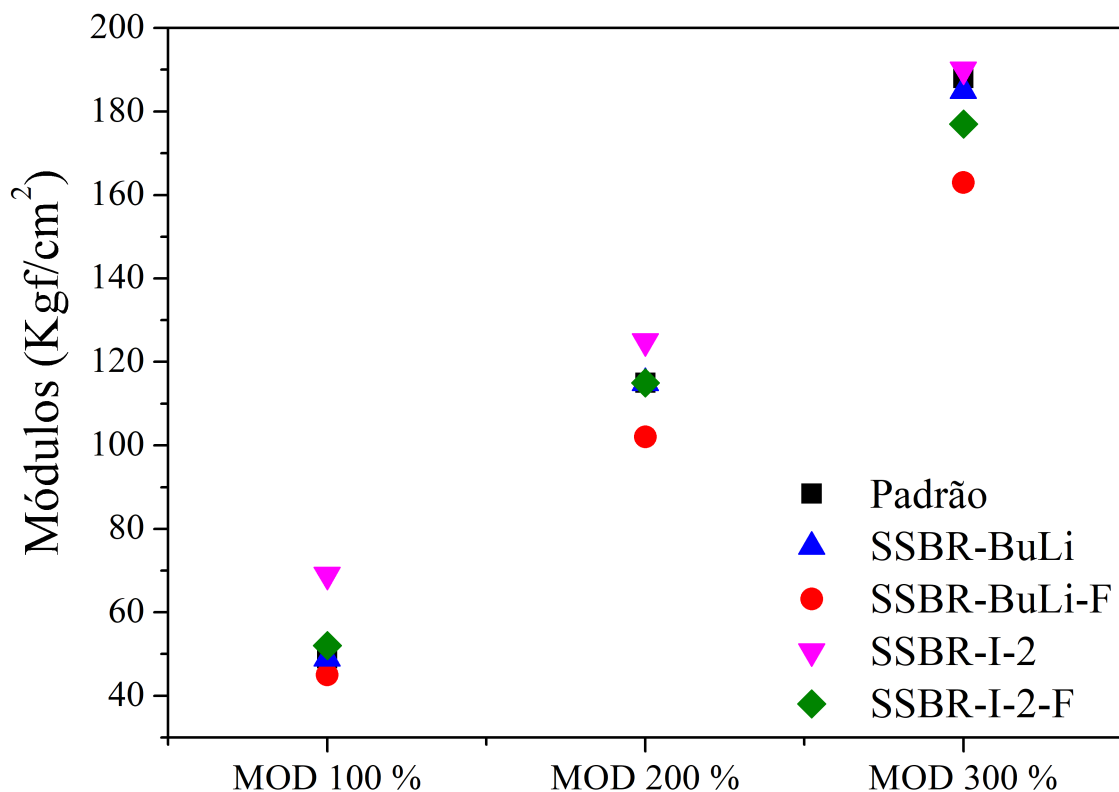


Figura 6.14: Influência da estrutura de reticulação no módulo de elasticidade dos compostos sintetizado utilizando negro de fumo como carga 100 % (MOD 100 %), 200 % (MOD 200 %) e 300 % (MOD 300 %).

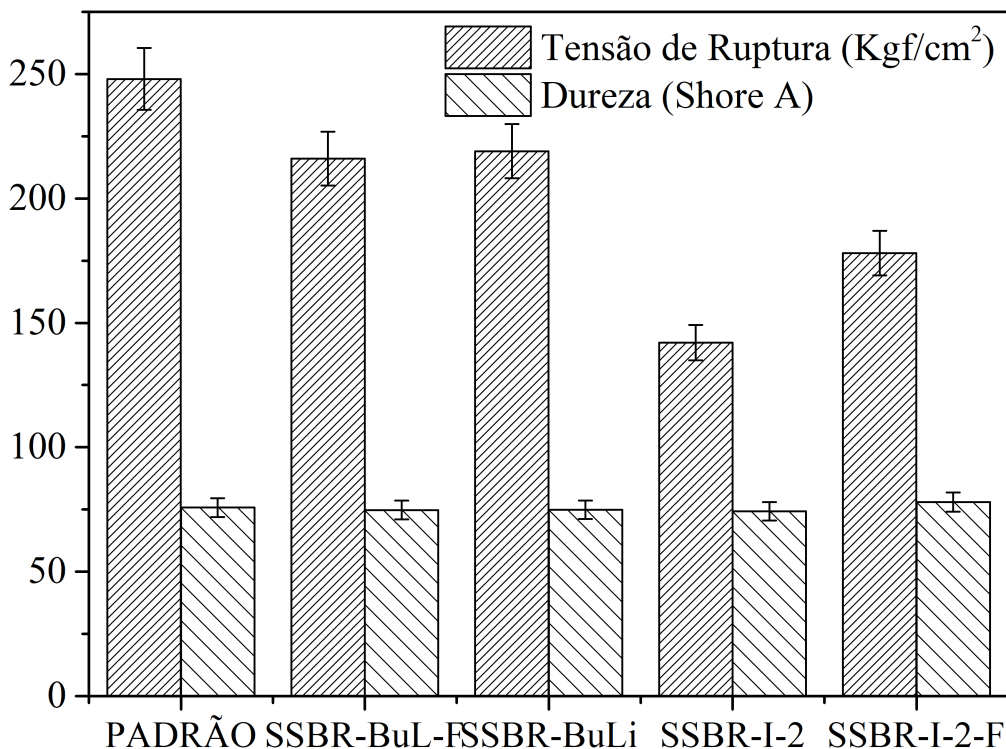


Figura 6.15: Influência da estrutura de reticulação na tensão de ruptura e na dureza dos diferentes compostos formulados para negro de fumo.

Como ilustrado na Figura 6.15, pode-se notar que todas as borrachas vulcanizadas apresentam valores de dureza similares, sugerindo uma dispersão equivalente das cargas. Esses valores de dureza inferem que a rede de elastômeros obtida tem sua densidade de reticulação aumentada, uma vez que são proporcionais.

Outro parâmetro a ser avaliado é o alongamento de materiais vulcanizados, pois é mais um indicativo da formação de ligações cruzadas. Dessa forma, a Figura 6.16 aborda o perfil de alongamento de cada caso.

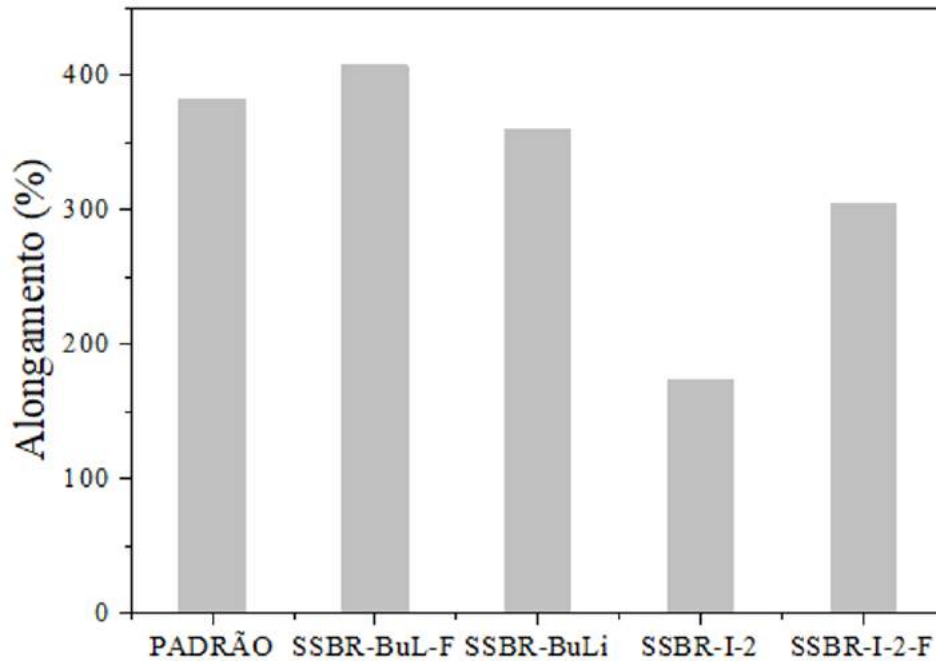


Figura 6.16: Influência da estrutura de reticulação no módulo de alongamento 100 % (MOD 100 %), 200 % (MOD 200 %) e 300 % (MOD 300 %).

Como pode ser notado na Figura 6.16, as borrachas de SSBR multifuncionais têm menores alongamentos, sendo isso consistente com o fato delas apresentarem alto grau de emaranhamento e, por meio dessa observação, podemos inferir que a dispersão das cargas foi mais elevada.

Não é de surpreender que as propriedades mais importantes de borrachas dependam da estrutura da rede. Uma riqueza de evidência experimental demonstrou claramente que o comportamento de tensão-deformação é controlado não só pela distribuição de massa molar, ligações cruzadas, mas também pelas contribuições da dispersão da carga na matriz polimérica.

Outra abordagem para melhoria das propriedades do pneu é a substituição, completa ou parcial, do negro de fumo por cargas como a sílica. O uso de sílica pode resultar em uma redução na resistência ao rolamento de 20 % a mais em relação ao negro de fumo. A redução da resistência ao rolamento corresponde a uma economia de combustível de 5 %, que, de acordo com Michelin em sua promoção do Michelin "*Energy Tire*", pode economizar valores que cobrem o custo dos pneus (BRINKE, 2002).

Os compostos que usam sílica são mais elásticos e flexíveis em temperaturas mais

baixas, permitindo melhor aderência e frenagem durante o clima de inverno. No entanto, a mudança do negro de fumo para a sílica não é de todo óbvia, devido a problemas técnicos envolvidos. Em particular, a mistura de borracha com sílicas puras é difícil, devido à diferença de polaridade entre a sílica e a borracha. Portanto, os agentes de acoplamento são aplicados para colmatar esta diferença de polaridade (BRINKE, 2002).

Sendo assim, fizeram-se formulações com a sílica como agente de reforço para avaliar a influência sobre as propriedades da borracha, bem como na dispersão na matriz elastomérica. O torque, a energia e a temperatura foram acompanhados (Figura 6.17). O objetivo era avaliar o efeito dos diferentes métodos de iniciação bem como a funcionalização para a dispersão da sílica.

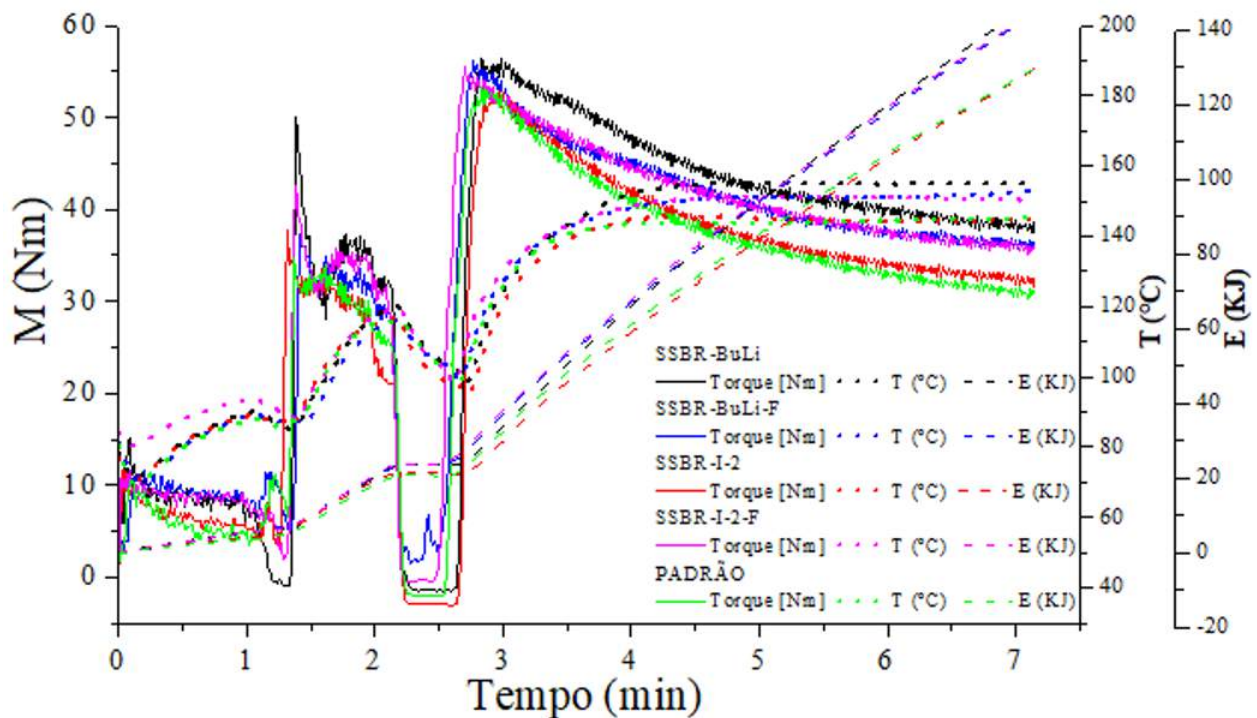


Figura 6.17: Perfil de processamento das diferentes formulações utilizando sílica como carga e sem utilização de agente de acoplamento. Valores de torque (linha cheia), consumo de energia (linha tracejada) e temperatura (linha pontilhada).

O perfil inicial de mistura para todos os compostos foi bastante semelhante, diferindo após 3 minutos de mistura, logo depois da adição da sílica. O torque durante os estágios finais da mistura é comumente entendido como resultado da redução da viscosidade do composto, que por sua vez é devida a uma crescente temperatura e melhor dispersão do

material de enchimento na matriz de borracha (BRINKE, 2002). Infelizmente, é muito difícil separar esses dois efeitos em termos de equilíbrio do calor no processo de mistura. A decomposição de aglomerados de sílica e blindagem de suas superfícies hidrofílicas pela reação com os agentes de acoplamento leva a menor interação carga-enchimento, resultando em uma diminuição na viscosidade do composto e, conseqüentemente, um torque menor do misturador (BRINKE, 2002). Por outro lado, o torque mais baixo do misturador também resulta em dissipação menos viscosa e, conseqüentemente, menos geração de calor. Esta, por sua vez, mantém a temperatura do composto mais baixa, resultando novamente em uma viscosidade mais alta. Não é de todo óbvio qual dos dois efeitos contrários eventualmente prevalece (BRINKE, 2002).

Dessa forma, o processamento da amostra Padrão gera menor gasto de energia; no entanto, esse valor baixo de torque sugere que a amostra Padrão teve uma menor interação carga-borracha em comparação com as demais. Já as amostras que foram funcionalizadas tiveram uma melhor interação carga-borracha e, conseqüentemente, uma melhor dispersão sendo essa observação sugerida pelo seu torque mais elevado que o da amostra Padrão.

Comparando-se o perfil de processamento da mistura da borracha SSBR-I-2-F formulada com negro de fumo e a mistura formulada com sílica (Figura 6.18), observa-se que a utilização da sílica como carga levou a uma melhor interação carga-polímero e, portanto, melhor dispersão das cargas podendo levar a melhores propriedades dos produtos acabados, mesmo tendo maior gasto energético o que é comum em formulações com sílica quando comparado ao negro de fumo, essa observação é consistente com o fato dessa borracha apresentar funcionalização nas extremidades das cadeias.

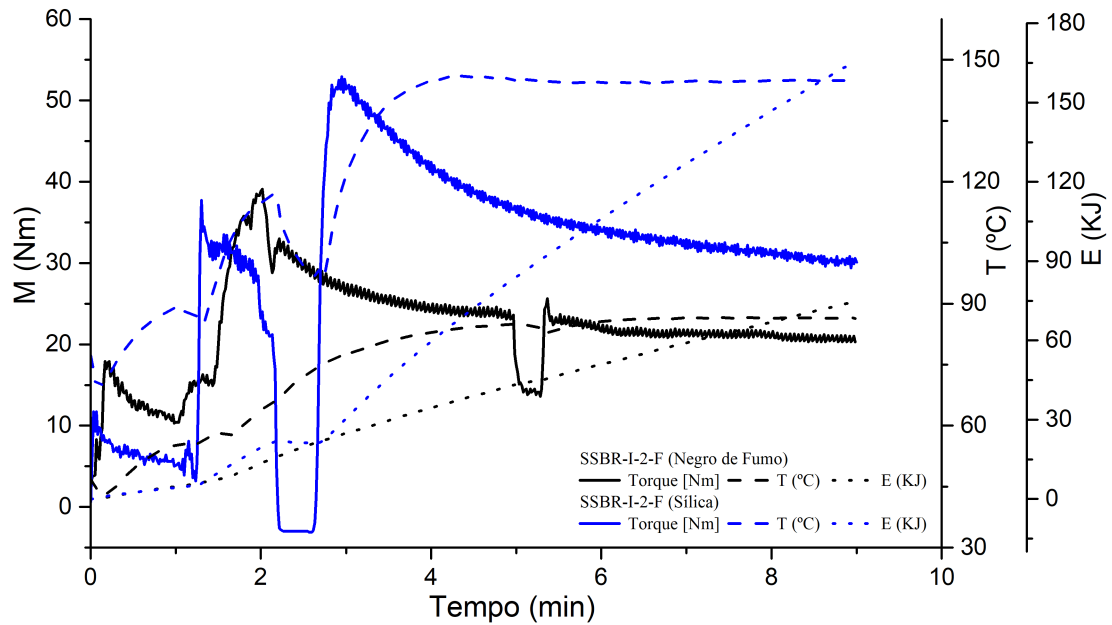


Figura 6.18: Perfil de processamento da borracha SSBR-I-2-F formulada com negro de fumo e com sílica como carga. Valores de torque (linha cheia), consumo de energia (linha tracejada) e temperatura (linha pontilhada)

Quando comparado o processamento das amostras não funcionalizadas e formuladas com negro de fumo e com sílica (Figura 6.19), observa-se, desde o início, um maior consumo de energia. Isso se deve ao fato da sílica possuir grupos silanóis polares em sua superfície, conferindo baixa afinidade para as borrachas não polares. Assim, a dispersão da sílica é consideravelmente mais difícil em uma matriz de borracha não funcionalizada, devido à forte interações carga-carga, que criam problemas de processabilidade por meio do aumento da viscosidade Mooney e o aumento da resistência ao rolamento dos compostos de borracha (SEO *et al.*, 2015). Uma maior energia de mistura geralmente corresponde a uma maior temperatura de mistura (BRINKE, 2002).

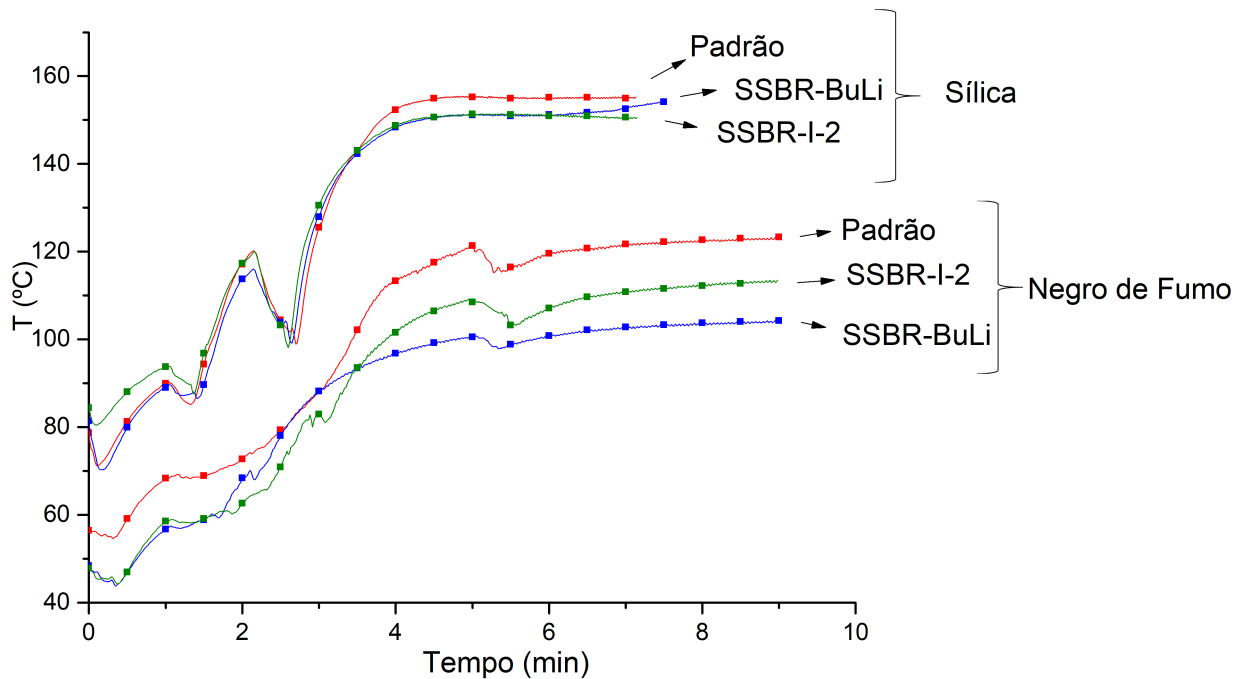


Figura 6.19: Perfil de temperatura durante processamento da borracha não funcionalizadas: Padrão, SSBR-BuLi e SSBR-I-2

Anteriormente ao processo de vulcanização, levou-se o composto para caracterização reométrica, com objetivo de caracterizar os tempos exato de cura. A Tabela 6.11 apresenta os resultados dos ensaios de reometria para os compostos produzidos.

A degradação termo-oxidativa para as borrachas ocorre por dois mecanismos (BRYDSON, 1988). O primeiro deles passa pela cisão ou despolimerização do elastômero, que torna o elastômero gradativamente mais macio e pegajoso. No segundo mecanismo, a oxidação das ligações duplas carbono-carbono dá origem a radicais livres que, por sua vez, podem atacar as cadeias do polímero, levando ao um aumento do número de ligações cruzadas. Neste caso, o resultado é a transformação do material elastomérico em um material duro e quebradiço (VISCONTE *et al.*, 2001).

O valor de torque máximo, relacionado ao número de ligações cruzadas, tenderam a diminuir em relação ao da amostra Padrão. Isto pode ser relacionado à possíveis cisões do polímero durante a mistura adicional (AHAGON, 1996). Cabe salientar que a amostra SSBR-I-2-F além de apresentar menor tempo necessário para vulcanização, apresentou também menor valor de alongamento e maior tensão de ruptura. Essas informações confirmam que a borracha iniciada com o iniciador multifuncional e funcionalizada com

Tabela 6.11: Resultado dos ensaios de reometria dos diferentes compostos formulados com sílica.

	Padrão	SSBR-BuL-F	SSBR-BuLi	SSBR-I-2	SSBR-I-2-F
M_L (dNm)	12,92	10,22	8,36	10,29	8,43
M_H (dNm)	32,96	32,34	29,23	32,76	30,30
t_{S1} (min)	1,29	1,72	1,19	1,31	1,39
t_{S2} (min)	1,58	1,98	1,45	1,52	1,61
t_5 (min)	1,28	1,75	1,22	1,34	1,41
t_{10} (min)	1,56	2,02	1,46	1,56	1,63
t_{25} (min)	2,01	2,86	1,90	2,17	2,02
t_{50} (min)	3,32	5,71	3,23	4,54	3,27
t_{90} (min)	22,23	21,98	21,43	22,97	20,76
MOD 100 % (kgf/cm ²)	14	14	14	14	19
MOD 200 % (kgf/cm ²)	17	17	23	18	33
MOD 300 % (kgf/cm ²)	23	23	34	25	53
Tensão ruptura (kgf/cm ²)	104	97	94	87	120
Alongamento (%)	854	848	666	742	585
Dureza (<i>shore A</i>)	80	79	79	80	80

o D3 leva a melhor dispersão das cargas na matriz polimérica.

O módulo em 100 % de alongamento (Figura 6.20) para o composto SSBR-I-2-F, que contém grupos silanos nas extremidades da cadeia polimérica, foi reforçado aproximadamente 35 % respectivamente, em comparação com o composto Padrão. O maior módulo é devido ao aumento da interação enchimento-borracha nos compostos pela aumento da concentração de grupos funcionais dependendo da macroestrutura diferente (SEO *et al.*, 2015).

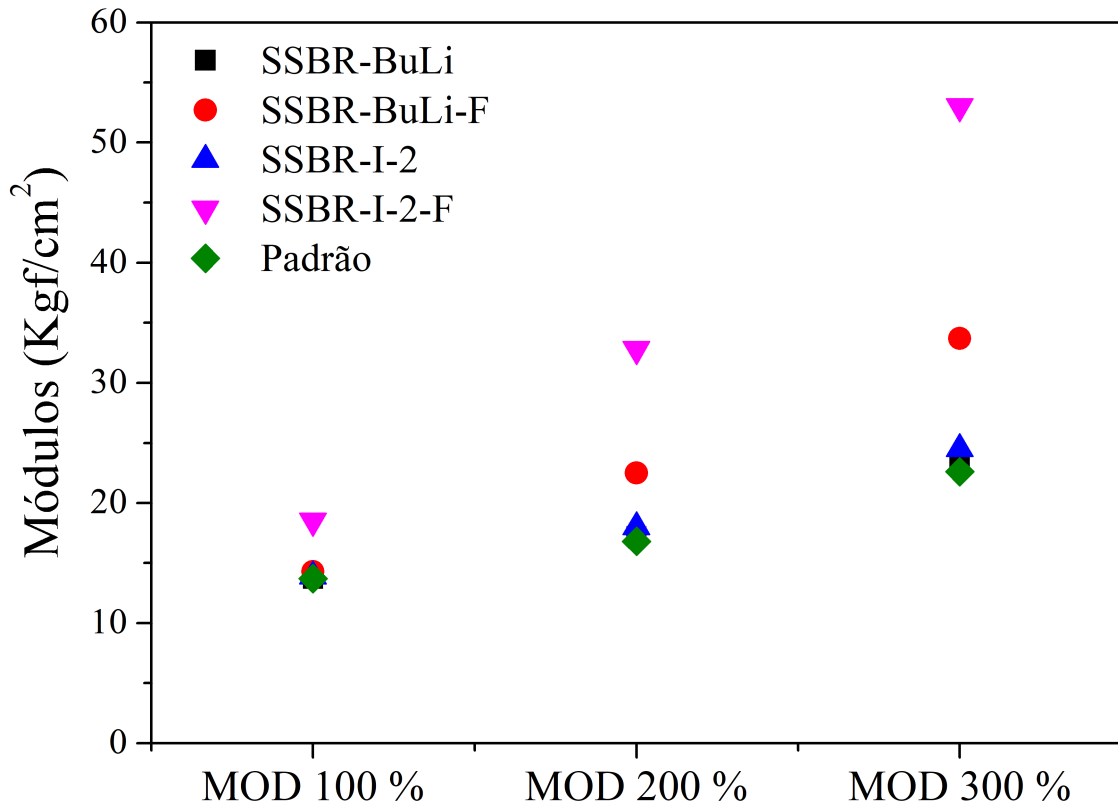


Figura 6.20: Influência da estrutura de reticulação no módulo de alongamento 100 % (MOD 100 %), 200 % (MOD 200 %) e 300 % (MOD 300 %).

Outra informação bastante relevante é quanto a previsão da adequação da banda de rodagem do pneu para uso em ambientes de baixas temperaturas que pode ser feita com a ajuda do comportamento da Tan Delta, onde o início do estado vítreo indicado por uma forte recuperação da tangente de perda marca o limite do comportamento elástico (BRINKE, 2002).

Como indicação do comportamento de derrapagem (aderência, tração) no molhado, gelado ou seco, observa-se os valores da tangente em torno de 0 °C. Os valores em torno de 60 °C compreendem o funcionamento do pneu. Sob estas condições de temperatura, o fator de perda essencialmente determina o grau de resistência ao rolamento. A temperaturas superiores a este limite o pneu entra em uma região de tensão máxima e atinge o limite de operação segura com o risco de destruição. Os valores de Tan Delta neste intervalo indicam o comportamento de acumulo de calor e permitem uma estimativa de decomposição e o limite do bom desempenho do pneu (BRINKE, 2002). Diante disso, avaliou-se o comportamento da Tan Delta nas diferentes temperaturas cujo resultado pode

ser observado na Figura 6.21.

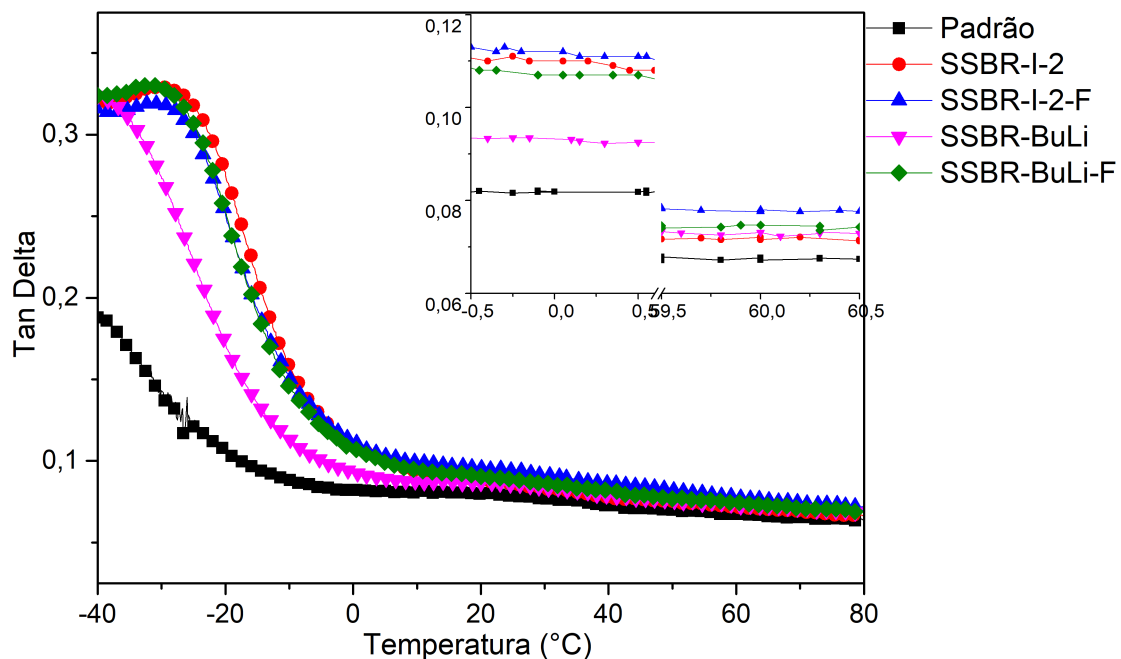


Figura 6.21: Influência da estrutura de reticulação no módulo de alongamento 100 % (MOD 100 %), 200 % (MOD 200 %) e 300 % (MOD 300 %).

Por meio da Figura 6.21, pode-se observar que os valores de Tan Delta a 0 °C variam de acordo com a natureza de cada amostra. Os valores decrescem nas borrachas SSBR-I-2-F, SSBR-I-2, SSBR-BuLi-F, SSBR-BuLi e Padrão, respectivamente. O controle de estrutura é premissa para equilibrar a aderência e eficiência de redução de consumo de combustível para pneu de carro de passeio e, no caso em questão a dispersão das cargas na matriz polimérica também afeta essas propriedades. A amostra SSBR-I-2-F apresenta intensidade de relaxamento aumentada uma vez que exibe menor elasticidade em regiões de baixa temperatura (0 °C) visto pelo seu maior valor de Tan Delta. Já na região de temperatura mais elevada, 60 °C, que representa melhor resistência ao rolamento e, conseqüentemente, menor dissipação de energia, como apontado por QU *et al.* (2013), a amostra SSBR-I-2-F exibe valores equivalentes aos da amostra Padrão. Esses resultados indicam que borrachas sintetizadas com o iniciador multifuncional desenvolvido e funcionalizadas com o Siloxano D3 podem oferecer diversas vantagens para composições de pneus.

6.2.4 Conclusões Parciais

Os aditivos incorporados em uma mistura de borrachas influenciam suas propriedades mecânicas. Se os componentes elastoméricos têm características muito diferentes, ou mesmo tenha os terminais de cadeias funcionalizados, as melhores propriedades são obtidas favorecendo-se a vulcanização da borracha.

Diante dos resultados expostos nesse capítulo, conclui-se que de fato as propriedades das borrachas são afetadas positivamente quando iniciadas por iniciadores multifuncionais, uma vez que mais extremidades serão funcionalizadas levando a um menor número de terminais penderes.

A funcionalização das cadeias levou a uma melhor dispersão da sílica em formulações, visto que a alteração da polaridade da matriz elastomérica promove uma melhor dispersão da carga, mesmo sem a adição do agente e acoplamento, como era esperado.

Capítulo 7

Conclusões

7.1 Considerações Finais

Conforme proposto no objetivo geral desta tese, demonstrou-se a síntese de um iniciador multifuncional e sua aplicação na polimerização de borrachas a base de estireno-butadieno em solução e posterior funcionalização das extremidades da borracha para melhor dispersão da sílica como carga de reforço.

Inicialmente o desenvolvimento do iniciador foi feito com o DVB como diolefina, porém observou-se que houve a formação de um iniciador multifuncional, independente da condição utilizada, assim como a formação de precipitados decorrentes da agregação de espécies de lítio bem como da formação de oligômeros.

Foram realizados também diversos testes utilizando o DIB como diolefina para a síntese dos iniciadores. No geral os iniciadores levaram à produtos poliméricos com distribuições de massa molar multimodais. Porém, em comparação com o DVB, o DIB tem um comportamento mais ameno e, principalmente, reprodutibilidade das sínteses.

Em ambas as diolefinas utilizadas, viu-se que as condições de síntese exercem um efeito dramático para o seu desempenho. Portanto, dentre as condições utilizadas pode-se concluir que a temperatura de síntese e armazenamento mais adequada é de 40 °C. Além disso, a adição de um modificador exerce um efeito significativo sobre os produtos obtidos. A ausência de modificador polar leva à formação de agregados e

gel, enquanto a adição excessiva de modificador polar pode levar a condições de reação descontroladas. Como mostrado no presente trabalho, a relação DTHFP/n-BuLi de 0,1 leva a um desempenho de catalisador mais adequado.

Demonstrou-se também que a seleção adequada do solvente é de fundamental importância para o sucesso da preparação de sistemas de iniciação multifuncional baseados em n-BuLi e m-DIB. Propõe-se a utilização de um solvente não polar adequado (tal como o ciclohexano) e a adição de um modificador polar adequado (tal como DTHFP) em quantidades controladas para ajustar a polaridade do meio reativo e permitir a produção adequada de espécies iniciadoras multifuncionais.

O modificador polar utilizado, além de ser importante para a solvatação do meio e, conseqüentemente, aumentar a reatividade, também pode atuar modificando a microestrutura do polímero o que, dependendo do caso, pode ser indesejado. Com isso, avaliou-se o efeito desse modificador (DTHFP) na microestrutura do SSBR. Observou-se sua eficiência para aleatorização de estireno na cadeia, bem como no aumento do teor de estruturas vinílicas do butadieno, atingindo valores acima de 60 %. Os resultados reológicos para essas borrachas sugeriram a formação de borracha com boas propriedades para aplicação na síntese de pneus, devido a baixa histerese.

Com base nas observações feitas, utilizou-se o iniciador multifuncional para síntese de uma SSBR. Observou-se que houve a formação de um polímero com distribuição de massa molar multimodal conforme esperado e que mesmo tendo uma massa molar elevada esse polímero pode ser promissor para a formulação de bandas de rodagem, uma vez que apresenta também cadeias de massa molar mais baixa o que pode facilitar seu processamento. Outro aspecto relevante observado foi a eficiência da funcionalização das /extremidades das cadeias com siloxano.

Em termos de processamento, os resultados sugeriram que as propriedades das borrachas são afetadas positivamente quando iniciadas por iniciadores multifuncionais, uma vez que mais extremidades foram funcionalizadas levando a um menor número de terminais pendentes.

De uma forma geral, observou-se que a funcionalização das cadeias levou a uma

melhor dispersão da sílica em formulações, visto que a alteração da polaridade da matriz elastomérica promoveu uma melhor dispersão da carga, mesmo sem a adição do agente e acoplamento, como era esperado.

7.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- Adotar novas estratégias para a síntese dos iniciadores. A abordagem deve ser feita utilizando condições menos suaves, com o objetivo de superar a temperatura teto da diolefina, ou mesmo utilizando uma nova diolefina mais impedida, que possa evitar a formação de oligômeros;
- Melhorar a forma de adição da diolefina no n-BuLi, de modo que seja feita de forma mais vagarosa;
- O modelo cinético deverá ser melhorado, a fim de representar melhor os dados experimentais, testando diferentes condições para obter um modelo capaz de descrever os dados experimentais em faixas mais amplas de condições de operação;
- Testar novos modificadores polares, tais como aminas, os quais aumentem o teor de estireno incorporado e não altere a microestrutura do polímero;
- Testar novos modificadores polares os quais aumentem o teor de vinila das amostras de SSBR;
- Sintetizar SSBR com um melhor controle das massas molares, para garantir uma melhor comparação entre as borrachas;
- Sintetizar SSBR funcionalizadas com outros tipos de silano, que promovam melhor a dispersão e a compatibilização das cargas com a matriz elastomérica.

Referências Bibliográficas

- ADVINCULA, R., 2006, “Polymer brushes by anionic and cationic surface-initiated polymerization (SIP)”, *Advances in Polymer Science*, v. 197, n. 1, pp. 107–136.
- AHAGON, A., 1996, “Evaluation of Chain Scission during Mixing of Filled Compounds”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 69, n. 5 (nov), pp. 742–751.
- AMOS, S. E., YALCIN, B., 2015, *Hollow Glass Microspheres for Plastics, Elastomers, and Adhesives Compounds*. 1 ed. USA, Elsevier.
- ANTKOWIAK, T. A., OBERSTER, A. E., HALASA, A. F., et al., 1972, “Temperature and concentration effects on polar-modified alkyllithium polymerizations and copolymerizations”, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, v. 10, n. 5, pp. 1319–1334.
- BAI, Y., ZHAO, S., TONG, Y., et al., 2012, “Study on the structure, morphology, and properties of end-functionalized star-shaped solution-polymerized styrene-butadiene rubber”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 128, n. 4, pp. 2516–2524.
- BANDERMANN, F., SPEIKAMP, H.-D., WEIGEL, L., 1985, “Bifunctional anionic initiators: A critical study and overview”, *Makromolekulare Chemie*, v. 186, n. 1985, pp. 2017–2024.
- BASKARAN, D., 2003, “Hyperbranched polymers from divinylbenzene and 1,3-diisopropenylbenzene through anionic self-condensing vinyl polymerization”, *Polymer*, v. 44, n. 8, pp. 2213 – 2220.
- BASTELBERGER, T., HÖCKER, H., 1984, “Divinylidene compounds and their role as key compounds for the synthesis of blockcopolymers”, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, v. 125, n. 1, pp. 53–67.

- BEINERT, G., LUTZ, P., FRANTA, E., et al., 1978, “A Bifunctional Anionic Initiator Soluble in Non-polar Solvents”, *Makromolekulare Chemie*, v. 179, pp. 551–555.
- BLUME, A., 2000, “Analytical Properties of Silica – a Key for Understanding Silica Reinforcement”, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, v. 53, n. 6, pp. 338–344.
- BLUME, A., 2011, “Kinetics of the silica-silane reaction”, *Chemische Listy*, v. 105, pp. 261–264.
- BORISENKO, V., AKHMETOV, I., GALIMOV, R., et al., 2015, “The influence of molecular weight distribution of solution-polymerised styrene butadiene rubber on the properties of rubber mixes and vulcanisates”, *International Polymer Science and Technology*, v. 43, n. 6, pp. 4–7.
- BOUCHARDAT, G., 1879, “Action of haloid acids on isoprene - Formation of Caoutchouc”, *C.R.H. Acad. Sci.*, v. 89, pp. 1117–1120.
- BRANDÃO, A. L. T., 2017, *Mathematical modeling of chain branching reactions in olefin coordination polymerizations*. Tese de Doutorado, UFRJ.
- BRINKE, J. W., 2002, *Silica Reinforced Tyre Rubbers*. Ph.d., University of Twente.
- BRYDSON, J., 1988, “Natural Rubber”. In: Brydson, J. (Ed.), *Rubbery Materials and Their Compounds*, 1 ed., Springer Netherlands, p. 469.
- BYERS, J. T., 2002, “Fillers for Balancing Passenger Tire Tread Properties”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 75, n. 3 (jul), pp. 527–548.
- BYWATER, S., WORSFOLD, D. J., BLACK, P. E., 1989, “Alkylolithium-initiated polymerization of butadiene in presence of a bi-1,3-dioxane derivative”, *Makromolekulare Chemie*, v. 15, pp. 31–37.
- CABIOCH, J.-L., LABAUZE, G., 2000. “US00601,3718A - Rubber composition based on silica and on functionalized diene polymer which has a silanol end functional group” . .
- CAMERON, G. G., BUCHAN, G. M., 1979, “Addition of sec-butyllithium to m-diisopropenylbenzene”, *Polymer*, v. 20, n. 9, pp. 1129–1132.
- CARLOTTI, S., DESBOIS, P., WARZELHAN, V., et al., 2009, “Retarded anionic polymerization (RAP) of styrene and dienes”, *Polymer*, v. 50, n. 14, pp. 3057–3067.

- CASTELLANO, M., CONZATTI, L., COSTA, G., et al., 2005, “Surface modification of silica: 1. Thermodynamic aspects and effect on elastomer reinforcement”, *Polymer*, v. 46, n. 3 (jan), pp. 695–703.
- CATALDO, F., 1999, “Carbon black nitration and nitrosation and its application to improve the mechanical hysteresis of a rubber tread compound”, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, v. 270, n. 1 (sep), pp. 81–86.
- CAVIN, L., ROUGE, A., MEYER, T., et al., 2000, “Kinetic modeling of free radical polymerization of styrene initiated by the bifunctional initiator 2,5-dimethyl-2,5-bis(2-ethyl hexanoyl peroxy)hexane”, *Polymer*, v. 41, n. 11, pp. 3925 – 3935.
- CAZUMBÁ, A., TAUCHERT, E., NICOLINI, L. F., et al., 2018a, “Synthesis and Evaluation of Multifunctional Anionic Initiators Based on n-BuLi and meta-diisopropenyl benzene”, *Macromolecular Symposia*, v. Accepted.
- CAZUMBÁ, A., TAUCHERT, E., NICOLINI, L. F., et al., 2018b, “Preparation of Multifunctional Anionic Initiators through Reactions between n-Butyl Lithium and Divinylbenzene”, *Macromolecular Symposia*, v. Accepted.
- CHAPLIN, M., 2017. “Rheology”. Disponível em: <<http://www1.lsbu.ac.uk/water/rheology.html>>.
- CHOI, K. Y., LEI, G. D., 1987, “Modeling of free-radical polymerization of styrene by bifunctional initiators”, *AIChE Journal*, v. 33, n. 12, pp. 2067–2076.
- CHOI, S.-S., 2002, “Influence of storage time and temperature and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene–butadiene rubber compounds”, *Polymer Testing*, v. 21, n. 2 (jan), pp. 201–208.
- CHOI, S.-S., PARK, S., 2001, “Influence of Kinds of Fatty Acids and Poly(ethylene glycol)s on Properties of Silica-Filled Natural Rubber Compounds”, *Korea Polymer Journal*, v. 9, n. 2, pp. 92–99.
- CHOI, S.-S., NAH, C., LEE, S. G., et al., 2003, “Effect of filler-filler interaction on rheological behaviour of natural rubber compounds filled with both carbon black and silica”, *Polymer International*, v. 52, n. 1 (jan), pp. 23–28.
- DAVIS, B., 1995. “Opel Astra Fires Lead to Study of Michelin’s Silica-Based Tires”. Disponível em: <<http://www.rubbernews.com/article/19950410/ISSUE/304109983/opel-astra-fires-lead-to-study-of-michelin39s-silica-based-tires>>.

- DODDS, J., DOMENICO, W., EVANS, D., et al., 1983, *Scrap tires: a resource and technology evaluation of tire pyrolysis and other selected alternate technologies*. Relatório Técnico November, U.S. Department of Energy, Idaho.
- DOS SANTOS, M. R., 2005, *Síntese, caracterização e avaliação reológica dos copolímeros de butadieno e estireno da série 1000*. M.sc., Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
- EVANS, L. R., HUBER, J. M., 2001, “Introduction to mineral fillers for rubber.” *Rubber World*, v. 224, n. 1, pp. 18–21.
- EVANS, M., 2002, *Tyre Compounding for Improved Performance*. N. v. 12, no. 8. iSmithers Rapra Publishing.
- FARRAR, R., 1973. “US3734973A - Multifunctional polymerization initiators from diisopropenylbenzene”. .
- FETTERS, L. J., KAMIENSKI, C. W., MORRISON, R. C., et al., 1979, “Remarks on Organodilithium Initiators”, *Macromolecules*, v. 12, n. 2, pp. 344–346.
- FOSS, R. P., JACOBSON, H. W., SHARKEY, W. H., 1977, “A New Difunctional Anionic Initiator”, *Macromolecules*, v. 10, n. 2 (mar), pp. 287–291.
- FOSS, R. P., JACOBSON, H. W., CRIPPS, H. N., et al., 1979, “Block and Graft Copolymers of Pivalolactone. 4. Triblock and Block-Graft Copolymers from Pivalolactone and Isoprene”, *Macromolecules*, v. 12, n. 6, pp. 1210–1216.
- FOSS, R., JACOBSON, H., 1975. “US3903168 - Stable anionic polymerization Initiator”. .
- FUTAMURA, S., 1990. “4,925,894 - Elastomer compositions for the treads having low rolling resistance and good wet and dry GRP traction”. .
- FUTURE, M. R., 2018. “Styrene-Butadiene Rubber Market 2018: Analysis, Size, Share, Growth and Trends by Forecast to 2027”. Disponível em: <https://steemit.com/styrene-butadiene/@mrfr/styrene-butadiene-rubber-market-2018-analysis-size-share-growth-and-trends-by-forecast-to-2027>.
- GAIOTO-JORGE, C. C. P., 2017, *Polimerização do 1,3-Butadieno Utilizando Catalisadores Ziegler-Natta à Base de Nd e Nd/Ti*. D.sc., UFRJ.

- GAO, T., XIE, R., ZHANG, L., et al., 2015, “Use of Rubber Process Analyzer for Characterizing the Molecular Weight Parameters of Natural Rubber”, *International Journal of Polymer Science*, v. 2015, pp. 1–6. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/ijps/2015/517260/>>.
- GARBIM, V. J., 1998, *Borracha Estireno Butadieno Características Compostos Aplicações*. Relatório técnico, Elastotec Indústria e Comércio de Artefatos de Borracha LTDA.
- GERSPACHER, M., O’FARRELL, C. P., NIKIEL, L., et al., 1996, “High Frequency Viscoelasticity of Carbon Black Filled Compounds”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 69, n. 5 (nov), pp. 786–800.
- GOERL, U., MUENZENBERG, J., 1997, “Investigation into the chemistry of the TESPT sulfur chain.” *Pap Meet Rubber Div Am Chem Soc*, v. 151, n. 38, pp. 1–24.
- GOMES, M., 2016. “Borracha Natural (NR)”. Disponível em: <<http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-natural.php>>.
- GÖRL, U., JÖRG, M., LUGINSLAND, D., et al., 1999, “Investigations on the reaction silica/organosilane and organosilane/polymer. Part 4: Studies on the chemistry of the silane-sulfur chain”, *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, v. 52, n. 9, pp. 588–599.
- GROSCH, K., 1996, “The Rolling Resistance, Wear and Traction Properties of Tread Compounds”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 69, pp. 495–568.
- GYOR, M., WANG, H.-C., FAUST, R., 1992, “Living Carbocationic Polymerization of Isobutylene with Blocked Bifunctional Initiators in the Presence of Di-tert-butylpyridine as a Proton Trap”, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, v. 29, n. 8, pp. 639–653.
- HALASA, A. F., 1971, “Polymetalation of aromatic compounds”, *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 31, n. 3, pp. 369–374.
- HALASA, A. F., 1974, “Metalation and Grafting by Anionic Techniques”. In: Langer, A. W. (Ed.), *Polyamine-Chelated Alkali Metal Compounds*, 1 ed., American Chemical Society, cap. 8, pp. 177–185. doi: 10.1021/ba-1974-0130.ch008. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ba-1974-0130.ch008>>.
- HALASA, A. F., PRENTIS, J., HSU, B., et al., 2005, “High vinyl high styrene solution SBR”, *Polymer*, v. 46, n. 12, pp. 4166–4174.

- HALASA, A. F., JUSINAS, C., HSU, W. L., et al., 2010, “Random low vinyl styrene-isoprene copolymers”, *European Polymer Journal*, v. 46, n. 10, pp. 2013–2018.
- HALASA, A. F., JASIUNAS, C., HSU, B., et al., 2012, “Synthesis of random or tapered solution styrene-butadiene copolymers in the presence of sodium dodecylbenzene sulfonate as a polar modifier”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 127, n. 3, pp. 2116–2120.
- HALASA, A., HSU, W., 2002, “Synthesis of high vinyl elastomers via mixed organolithium and sodium alkoxide in the presence of polar modifier”, *Polymer*, v. 43, n. 25, pp. 7111–7118.
- HALASA, A., MITCHELL, G., STAYER, M., et al., 1976, “Metalation of Unsaturated Polymers By Using Activated Organolithium Compounds and the Formation of Graft Copolymers - II”, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 14, n. 2, pp. 497–506.
- HALASA, A., LOHR, D., HALL, J., 1981, “Anionic Polymerization to High Vinyl Polybutadiene”, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 19, n. 6, pp. 1357–1360.
- HAMADA, T., FUKUOKA, H., KOMATSU, H., et al., 1991. “US5066721A - Tires made of silica filled, silane modified rubber”. .
- HARRIES, C., 1911, “Über Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe und über einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten: I. Über Synthesen von Kohlenwasserstoffen der Butadienreihe. Über Isopren oder β -Methylbutadien”, *Liebigs Ann Chem*, v. 83, n. 3, pp. 213.
- HELFFERICH, F., 2001, “Polymerization”. In: Green, N. (Ed.), *Kinetics of Homogeneous Multistep Reactions*, 1 ed., Elsevier, cap. 10, p. 56, London.
- HESTERWERTH, D., BECKELMANN, D., BANDERMANN, F., 1999, “Classification of polar additives with respect to their influence on the microstructure in anionic polymerization of isoprene with butyllithium by transition energy measurements”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 73, n. 8, pp. 1533–1547.
- HOFMANN, W., 1989, *Rubber Technology Handbook*. Hanser-Gardner Publications.
- HOFMANS, J., VAN BEYLEN, M., 2005, “Synthesis and development of a dilithium initiator and its use for the preparation of ABA-block copolymers in non-polar

- medium: The use of π -complexing additives”, *Polymer*, v. 46, n. 2, pp. 303–318.
- HOWALD, J. A., GARBER, G. B., NOWACKI, M. C., 1975. “US5898047A- Tire with outer carbon black reinforced rubber strip for static reduction”. .
- HSIEH, H., QUIRK, R., 1996, *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*. Plastics Engineering. USA, CRC Press. ISBN: 9780824795238.
- HSIEH, H. L., 1965, “Kinetics of polymerization of butadiene, isoprene, and styrene with alkyllithiums. Part I. Rate of polymerization”, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, v. 3, n. 1, pp. 153–161. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1965.100030117>>.
- IL'IN, V. M., REZOVA, A. K., 2015, “Styrene butadiene rubber: Production worldwide”, *International Polymer Science and Technology*, v. 42, n. 8, pp. 36–43.
- ISAYEV, A., 2013, “Recycling of Rubbers”. In: Mark, J., Erman, B., Roland, M. (Eds.), *The Science and Technology of Rubber*, 4 ed., Academic Press, cap. 15, p. 816.
- JANSSENS, K., LOOZEN, E., YAKIMANSKY, A., et al., 2009, “Kinetic study of the initiation reaction by a dilithium initiator used for the preparation of ABA triblock copolymers in non-polar medium”, *Polymer*, v. 50, n. 23, pp. 5368–5373.
- JOU, C. D., HSIEH, H. C. C., TSIANG, R. C. C., 1997, “Efficiency of n-butyllithium/m-diisopropenylbenzene diadduct as a dicarbanion initiator in the making of α,ω -hydroxyl terminated polybutadiene using oxetane as the capping agent”, *Polymer*, v. 38, n. 23, pp. 5869–5877.
- KAMIENSKI, C., MORRISON, R. C., 1976. “US3954894 - Organotrilithium polymerization Initiators”. .
- KAMIENSKI, C., MORRISON, R., RATHMAN, T., 1985, *Lithium: Current Applications in Science, Medicine, and Technology*. 1 ed ed. New York, John Wiley.
- KANG, X.-H., LIU, S.-Q., XU, L., et al., 2018, “Preparation, Structure, and Properties of Sn-Functionalized Star-Shaped Styrene-Isoprene-Butadiene Copolymer”, *Macromolecular Research*, pp. 1–10.
- KAUL, E., SENKOVSKYY, V., TKACHOV, R., et al., 2010, “Synthesis of a Bifunctional Initiator for Controlled Kumada Catalyst-Transfer

- Polycondensation/Nitroxide-Mediated Polymerization and Preparation of Poly(3-hexylthiophene)-Polystyrene Block Copolymer Therefrom”, *Macromolecules*, v. 43, n. 1, pp. 77–81.
- KERNS, M. L., HENNING, S. K., 2002, “Synthesis and Rheological Characterization of Branched Versus Linear Solution Styrene-Butadiene Rubber”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 75, n. 2 (may), pp. 299–308.
- KONDAKOW, I., 1900, “Ueber das anormale Verhalten der Poly-Haloïdverbindungen zu alkoholischer Kalilauge”, *Journal fur Praktische Chemie*, v. 62, pp. 166–188.
- KOZAK, R., MATLENGIEWICZ, M., 2015, “Influence of Polar Modifiers on Microstructure of Polybutadiene Obtained by Anionic Polymerization. Part 2: Lewis Base (σ) Amine-Ether and Ether-Type Polar Modifiers”, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, v. 20, n. 7, pp. 602–611.
- KYARI, M., CUNLIFFE, A., WILLIAMS, P. T., 2005, “Characterization of Oils, Gases, and Char in Relation to the Pyrolysis of Different Brands of Scrap Automotive Tires”, *Energy & Fuels*, v. 19, n. 3, pp. 1165–1173.
- LEBEDEV, S., 1910, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, v. 42, pp. 949–.
- LI, H., SUN, J., SONG, Y., et al., 2009, “The mechanical and viscoelastic properties of SSBR vulcanizates filled with organically modified montmorillonite and silica”, *Journal of Materials Science*, v. 44, pp. 1881–1888.
- LI, H.-J., TSIANG, R. C.-C., 2000, “Preparation and characterization of a linear poly(4-vinyl pyridine)-b-polybutadiene-b-poly(4-vinylpyridine) using a t-butyllithium/m-diisopropenylbenzene diadduct as a dicarbanion initiator”, *Polymer*, v. 41, n. 15 (jul), pp. 5601–5610.
- LIN, C., HERGENROTHER, W. L., HILTON, A. S., 2002, “Mooney Viscosity Stability and Polymer Filler Interactions in Silica Filled Rubbers”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 75, n. 2, pp. 215–245.
- LO, G. Y., OTTERBACHER, E. W., PEWS, R. G., et al., 1994, “Studies on Dilithium Initiators. 4. Effect of Structure Variations”, *Macromolecules*, v. 27, n. 8 (apr), pp. 2241–2248.
- LO, G., OTTERBACHER, E., BEZOARI, M., et al., 1989. “EP0316857A2 - Amine containing initiator system for anionic polymerization”. .
- LO, G., OTTERBACHER, E., BEZOARI, M., et al., 1990. “US4960842 - Amine containing initiator system for anionic polymerization”. .

- LO, G., MARCHAND, G., LO, G., et al., 1991. “EP0413294A2 - Narrow molecular weight distribution block polymers and process therefore”. .
- LO PRESTI, D., 2013, “Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures: A literature review”, *Construction and Building Materials*, v. 49 (dec), pp. 863–881.
- LONG, T. E., BROSKE, A. D., BRADLEY, D. J., 1989, “Synthesis and Characterization of Poly(t-Butyl methacrylate-b-Isoprene-b-t-Butyl Methacrylate) Block Copolymers by Anionic Techniques”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 27, pp. 4001–4012.
- LOPES, W. A., FASCIO, M., 2004, “Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho”, *Quimica Nova*, v. 27, n. 4, pp. 670–673.
- LUGINSLAND, H.-D., HASSE, A., 2000, “Processing of Silica/Silane Filled Tread Compounds”. In: *157th Technical Meeting*, Dallas.
- LUGINSLAND, H.-D., FRÖHLICH, J., WEHMEIER, A., 2002, “Influence of Different Silanes on the Reinforcement of Silica-Filled Rubber Compounds”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 75, n. 4 (sep), pp. 563–579.
- LUO, Y., QU, L., SU, H., et al., 2016, “Effect of chemical structure of elastomer on filler dispersion and interactions in silica/solution-polymerized styrene butadiene rubber composites through molecular dynamics simulation”, *RSC Advances*, v. 6, n. 18, pp. 14643–14650.
- LUTZ, P., BEINERT, G., FRANTA, E., et al., 1979, “Kinetics of addition of butyllithium onto diisopropenylbenzene”, *European Polymer Journal*, v. 15, n. 12, pp. 1111–1117.
- LUTZ, P., BEINERT, G., REMPP, P., 1982a, “Anionic Polymerization and Copolymerization of 1,3- and 1,4-Diisopropenylbenzene”, *Makromolekulare Chemie*, v. 183, pp. 2787–2797.
- LUTZ, P., FRANTA, E., REMPP, P., 1982b, “An efficient bifunctional lithium-organic initiator to be used in apolar solvents”, *Polymer*, v. 23, n. 13, pp. 1953–1959.
- LUTZ, P., FRANTA, E., REMPP, P., 1982c, “An efficient bifunctional lithium-organic initiator to be used in apolar solvents”, *Polymer*, v. 23, n. 13, pp. 1953–1959.
- MANNA, A. K., DE, P. P., TRIPATHY, D. K., 2002, “Dynamic mechanical properties and hysteresis loss of epoxidized natural rubber chemically bonded to the

- silica surface”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 84, n. 12 (jun), pp. 2171–2177.
- MARKET RESEARCH FUTURE, 2018, *Styrene-Butadiene Rubber market Research Report - Forecast to 2023*. Relatório técnico, United Kingdom.
- MARTÍNEZ, J. D., PUY, N., MURILLO, R., et al., 2013, “Waste tyre pyrolysis – A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 23, pp. 179–213.
- MASTRAL, A. M., MURILLO, R., CALLÉN, M. S., et al., 2000, “Influence of Process Variables on Oils from Tire Pyrolysis and Hydropyrolysis in a Swept Fixed Bed Reactor”, *Energy & Fuels*, v. 14, n. 4, pp. 739–744.
- MASTRAL, A., MURILLO, R., CALLÉN, M., et al., 1999, “Application of coal conversion technology to tire processing”, *Fuel Processing Technology*, v. 60, n. 3 (aug), pp. 231–242.
- MATHEW, G., HUH, M.-Y., RHEE, J. M., et al., 2004, “Improvement of properties of silica-filled styrene-butadiene rubber composites through plasma surface modification of silica”, *Polymers for Advanced Technologies*, v. 15, n. 7 (jul), pp. 400–408.
- MATTHEWS, F.E., S.-E., “Improvements in the manufacture of synthetic Caoutchouc and the like, volume = 24, year = 1910”, *British Patent*, p. 790.
- MCINTOSH, W. C., HAMANN, E., OERTEL, R., et al., 2007, “Estimation of kinetic parameters for the polar-modified anionic solution copolymerization of 1,3-butadiene and styrene”, *Macromolecular Symposia*, v. 259, pp. 102–109.
- MELLO, I. L., SOARES, B. G., COUTINHO, F. M. B., et al., 2004, “Influência das características estruturais sobre a processabilidade do polibutadieno alto cis”, *Polímeros*, v. 14, n. 4, pp. 235–241.
- MEYER, U., PALMANS, A. R. A., LOONTJENS, T., et al., 2002, “Enzymatic Ring-Opening Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization from a Bifunctional Initiator”, *Macromolecules*, v. 35, n. 8, pp. 2873–2875.
- MIRMIRAN, S., PAKDEL, H., ROY, C., 1992, “Characterization of used tire vacuum pyrolysis oil: Nitrogenous compounds from the naphtha fraction”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 22, n. 3, pp. 205–215.
- MISKOLCZI, N., NAGY, R., BARTHA, L., et al., 2008, “Application of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry as multielemental analysis to determine the elemental composition of crumb rubber samples”, *Microchemical Journal*, v. 88, pp. 14–20.

- MONTENEGRO, R., PAN, S., 1997. “An overview of the rubber sector”. Disponível em: <www.bndes.gov.br>.
- MORDOR INTELLIGENCE, 2018. “Styrene Butadiene Rubber (SBR) Market - Segmented by Type, Application, and Geography - Growth, Trends and Forecasts (2018 - 2023)”. Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/styrene-butadiene-rubber-sbr-market>>.
- MORITA, K., CHUO-KU, T., 2003. “EP1113024B1 - Polymer, process for making the polymer, and rubber composition using the polymer”. .
- MORRISON, R. C., KAMIENSKI, C. W., 1972a. “US3668263A - Preparation of hydrocarbon solvent solutions of organolithium compounds”. a.
- MORRISON, R. C., KAMIENSKI, C. W., 1972b. “US3668263 - Organolithium polymerization initiators and use thereof in polymerization processes”. b.
- MORTON, M., 1983, *Anionic Polymerization: Principles and Practice*. 1 ed. Ohio, Elsevier.
- MORTON, M., 1987, *Rubber Technology*. 1 ed. Boston, MA, Springer US.
- MORTON, M., FETTERS, L. J., 1972. “US3663634 - Preparation of organodilithium initiator and polymerizations utilizing same”. .
- MOURI, H., AKUTAGAWA, K., 1999, “Improved Tire Wet Traction through the Use of Mineral Fillers”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 72, n. 5 (nov), pp. 960–968.
- MUCAMBO, S., 2016. “Um pouco da história da borracha”. Disponível em: <<http://www.mucambo.com.br/pdfs/historiadaborracha.pdf>>.
- ÖNEN, A., YAGCI, Y., 1990, “Bifunctional Initiators: Synthesis, Characterization, and Initiator Properties of Azo-Benzoin Initiators”, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, v. 27, n. 6, pp. 743–753.
- NIEDERMEIER, W., FREUND, B., 1999, “Nano-structure blacks - A new carbon black family designed to meet truck tire performance demands”, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, v. 52, n. 10, pp. 670–676.
- NUNES, D. S. S., COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L., et al., 2005, “Principais Aspectos da Polimerização do 1,3-Butadieno Denise”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n. 4, pp. 296–305.

- OBRIOT, I., FAVIER, J. C., SIGWALT, P., 1987, “New perfectly difunctional organolithium initiators for block copolymer synthesis: 3. Kinetics of addition of tert-butyllithium on 1,2-bis(isopropenyl-4 phenyl)ethane”, *Polymer*, v. 28, n. 12, pp. 2093–2098.
- O'DRISCOLL, K., RICCHEZZA, E., CLARK, J., 1964, “Kinetics of the Initiation of Styrene Polymerization”, v. 3, n. M, pp. 3241–3250.
- OKAMOTO, A., MITA, I., 1978, “Anionic polymerization of p-diisopropenylbenzene in tetrahydrofuran: Reactivity of pendent double bond”, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 16, n. 6, pp. 1187–1195.
- ORLOV, A. S., KISELEV, S. A., KISELEVA, E. A., et al., 2013, “Determination of styrene-butadiene rubber composition by attenuated total internal reflection infrared spectroscopy”, *Journal of Applied Spectroscopy*, v. 80, n. 1, pp. 47–53.
- OU, Y.-C., YU, Z.-Z., VIDAL, A., et al., 1994, “Effects of Alkylation of Silica Filler on Rubber Reinforcement”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 67, n. 5 (nov), pp. 834–844.
- OVEJERO, G., ROMERO, M. D., DÍAZ, I., et al., 2009a, “Thermodynamic study of polar modifiers in the equilibrium staged processes for the styrene-Butadiene rubber processing”, *Chemical Engineering Transactions*, v. 17, pp. 1525–1530.
- OVEJERO, G., ROMERO, M. D., DÍEZ, E., et al., 2009b, “Thermodynamic Modeling and Simulation of Styrene-Butadiene Rubbers (SBR) Solvent Equilibrium Staged Processes”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 16, pp. 7713–7723.
- PAGANELLI, S., CIAPPA, A., MARCHETTI, M., et al., 2006, “Hydroformylation of m-diisopropenylbenzene and 1-isopropyl-3-isopropenylbenzene for the preparation of the fragrance Florhydral”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 247, n. 1, pp. 138–144.
- PASSAGLIA, E., DONATI, F., 2007, “Functionalization of a styrene/butadiene random copolymer by radical addition of l-cysteine derivatives”, *Polymer*, v. 48, n. 1, pp. 35–42.
- PATKAR, S., BICE, J., OKEL, T., 1998, “Effect of silica on the viscoelastic properties of a model tread compound.” *Rubber World*, v. 40, n. 1, pp. 1–37.

- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., et al., 2001, *Introduction to Spectroscopy*. 3 ed. USA, Brooks/Cole Cengage Learning. ISBN: 0-03-031961-7.
- PERALTA, E. J. F., 2009, *Study of the Interaction Between Bitumen and Rubber*. M.sc., Universidade do Minho.
- QU, L., YU, G., XIE, X., et al., 2013, “Effect of silane coupling agent on filler and rubber interaction of silica reinforced solution styrene butadiene rubber”, *Polymer Composites*, v. 34, n. 10 (oct), pp. 1575–1582.
- QUIRK, R. P., MA, J.-J., 1991, “Dilithium Initiators Based on 1,3- bis (1-Phenylethenyl) benzene. Tetrahydrofuran and Lithium sec-Butoxide Effects”, *Polymer International*, v. 24, pp. 197–206.
- QUIRK, R. P., PICKEL, D. L., 2013, “Polymerization: Elastomer Synthesis”. In: *The Science and Technology of Rubber*, 4 ed., Elsevier Inc., cap. 2, pp. 27–113.
- QUITERIA, V. R., SIERRA, C. A., GÓMEZ-FATOU, J. M., et al., 1997, “Tin-coupled styrene-butadiene rubbers (SBRs). Relationship between coupling type and properties”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 246, pp. 85–96.
- RAHMAN, M., 2004, *Characterisation of dry process crumb rubber modified asphalt mixtures*. Ph.d., University of Nottingham.
- RESEARCH, G. V., 2017a. “SBR (Styrene Butadiene Rubber) Market Worth \$9.9 Billion By 2025”. a. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-styrene-butadiene-rubber-sbr-market>>.
- RESEARCH, G. V., 2017b. “Styrene Butadiene Rubber (SBR) Market Analysis By Product (E-SBR, S-SBR), By Application (Tire, Footwear, Polymer Modification, Adhesive), By Region (North America, Europe, Asia Pacific), And Segment Forecasts, 2018 - 2025”. b. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/styrene-butadiene-rubber-industry>>.
- REUVEKAMP, L. A. E. M., TEN BRINKE, J. W., VAN SWAAIJ, P. J., et al., 2002, “Effects of Time and Temperature on the Reaction of Tespt Silane Coupling Agent During Mixing with Silica Filler and Tire Rubber”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 75, n. 2 (may), pp. 187–198.
- REUVEKAMP, L. A. E. M., DEBNATH, S. C., TEN BRINKE, J. W., et al., 2004, “Effect of Zinc Oxide on the Reaction of TESPT Silane Coupling Agent with

- Silica and Rubber”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 77, n. 1 (mar), pp. 34–49.
- REUVEKAMP, L., TEN BRINKE, J., VAN SWAAIJ, P., et al., 2000, “Reactive mixing of silica and rubber”. In: *Kautschuk Herbst Kolloquium*, Hannover.
- ROBERT, P., FAVROT, J.-M., LAUBRY, P., et al., 2003. “US20030195288A1 - Composition for a tire tread and process for its preparation”. .
- ROSSI, A., DAMERON, T. B., 2015. “WO/2015/127263 - Energy-Producing Reaction Devices, Systems and Related Methods”. .
- ROWHANI, A., RAINEY, T. J., 2016, “Scrap Tyre Management Pathways and Their Use as a Fuel — A Review”, *Energies*, v. 9, pp. 1–26.
- S. NARAGHI, K., PLENTZ MENEGHETTI, S., LUTZ, P., 1999, “Functionalizable branched poly(ethylene oxide)s grafted from poly(1,3-diisopropenylbenzene) backbones”, v. 20 (03), pp. 122–126.
- SAE-OUI, P., SIRISINHA, C., THEPSUWAN, U., et al., 2004, “Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in a conventional vulcanization system”, *Polymer Testing*, v. 23, n. 8 (dec), pp. 871–879.
- SALINAS, J. R., PETROVIC, R. B., 2016, *Synthetic Rubber Overview*. Relatório Técnico March, India.
- SANDERSON, R. D., COSTA, G., SUMMERS, G. J., et al., 1999, “The synthesis of a hydrocarbon-soluble organolithium anionic initiator. A gas-liquid chromatography study of the efficiency of the reaction of s- butyllithium with p-divinylbenzene”, *Polymer*, v. 40, n. 19, pp. 5429–5437.
- SANDLER, S. R., KARO, W., 1992, *Polymer Synthesis*. 2 ed. New York, Academic Press.
- SCHAAL, S., CORAN, A. Y., MOWDOOD, S. K., 2000, “The Effects of Certain Recipe Ingredients and Mixing Sequence on the Rheology and Processability of Silica- and Carbon Black-Filled Tire Compounds”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 73, n. 2 (may), pp. 240–252.
- SCHOLL, T., TRIMBACH, J., 2002. “USOO6365668B1 - Rubber compounds containing solution rubbers which contain carboxyl groups”. .
- SCHWAIGER, B., BLUME, A., 2000, “Silica/silane - A winning reinforcement formula”, *Rubber World*, v. 222, n. 1, pp. 32–38.

- SCHWINDEMAN, J. A., KAMIENSKI, C. W., MORRISON, R. C., 1996. "US5565526A - Functionalized initiators for anionic polymerization". .
- SEO, B., KIM, K., LEE, H., et al., 2015, "Effect of styrene-butadiene rubber with different macrostructures and functional groups on the dispersion of silica in the compounds", *Macromolecular Research*, v. 23, n. 5 (may), pp. 466–473.
- SHAIKH, A. S., DUMITRIU, S., COMĂNIȚĂ, E., et al., 1980, "Bifunctional initiators 3. Synthesis of poly(methylmethacrylate-b-styrene) and poly(methylmethacrylate-b-acrylonitrile) block copolymers", *Polymer Bulletin*, v. 3, n. 6-7, pp. 363–368.
- SHEA, K. J., SASAKI, D. Y., STODDARD, G. J., 1989, "Fluorescence probes for evaluating chain solvation in network polymers. An analysis of the solvatochromic shift of the dansyl probe in macroporous styrene-divinylbenzene and styrene-diisopropenylbenzene copolymers", *Macromolecules*, v. 22, n. 4, pp. 1722–1730.
- SIERRA, C. A., GALÁN, C., GÓMEZ FATOU, J. M., et al., 1995. "Dynamic-Mechanical Properties of Tin-Coupled SBRs". .
- SONE, T., YUASA, T., 2010, "Study on Solution SBR with Modified Chain End for Fuel Efficient Tire", *NIPPON GOMU KYOKAISHI*, v. 83, n. 4, pp. 103–108.
- STEEN, F. H. V. D., WALLHOF, J. J. B., 1998. "US005750055A - Process for the preparation of industrially applicable difunctional anionic polymerization initiators and their use". .
- SUN, L., WANG, Y., LI, Y., et al., 2008, "Study on a novel N-functionalized multilithium initiator and its application for preparing star-shaped N-functionalized styrene-butadiene rubber", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 109, pp. 820–824.
- SUZUKI, N., ITO, M., YATSUYANAGI, F., 2005, "Effects of rubber/filler interactions on deformation behavior of silica filled SBR systems", *Polymer*, v. 46, n. 1 (jan), pp. 193–201.
- SZWARC, M., 1969, "Ions and Ion Pairs", *Accounts of Chemical Research*, v. 2, n. 3, pp. 87–96.
- TAPIA, J. J., LÓPEZ, J. A., NÁJERA, R. H., 2008, "Kinetics of the anionic polymerization of 1,3-butadiene using an initiator composed of alkyl

- aluminium, n-butyllithium and barium alkoxide to produce high trans-1,4-polybutadiene”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 2, n. 3, pp. 222–232.
- TATE, D., HALASA, A., WEBB, F., et al., 1971, “Metallation of Unsaturated Polymers and Formation of Graft Copolymers”, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, v. 9, pp. 139–145.
- THIELE, J., 1901, “Zur Kenntniss des Piperylens und Tropilidens”, *Zur Kenntniss des Piperylens und Tropilidens*, v. 319, n. 2, pp. 226–230.
- TILDEN, W., 1884, “On the decomposition of terpenes by heat”, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, v. 45, pp. 410–420.
- TOKITA, N., SHIEH, C.-H., OUYANG, G. B., et al., 1994, “Carbon Black-Elastomer Interaction Modelling”, *Kautsch Gummi Kunstst*, v. 47, n. 6, pp. 416–420.
- TSIMPRIS, C., WARTALSKI, J., FERRADINO, A., 2001, “Compounding with para-aramid fiber engineered elastomers.” *Rubber World*, v. 224, n. 1, pp. 35–40.
- TUNG, L., LO, G., 1980. “US4182818 - Polyfunctional lithium containing initiator”. .
- TUNG, L., LO, G., BEYER, D., 1979. “US4172100 - 1,3-Bis[1-(4-methylphenyl)ethenyl]benzene”. .
- VAGIZOV, A. M., KHUSAINOVA, G. R., AKHMETOV, I. G., et al., 2017, “Copolymerization of 1,3-butadiene and styrene in the presence of an initiating system based on n-butyllithium, amine-containing modifier, and 2,2'-ditetrahydrofurylpropane”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, v. 90, n. 1, pp. 63–69.
- VILLALOBOS, M. A., HAMIELEC, A. E., WOOD, P. E., 1991, “Kinetic model for short-cycle bulk styrene polymerization through bifunctional initiators”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 42, n. 3, pp. 629–641.
- VISCONTE, L. L. Y., MARTINS, A. F., NUNES, R. C. R., et al., 2001, “Misturas NR/SBR: modos de preparação e propriedades”, *Polímeros*, v. 11, n. 2, pp. 76–81.
- WANG, B., MISHRA, M. K., KENNEDY, J. P., 1987, “Living carbocationic polymerization”, *Polymer Bulletin*, v. 17, n. 3, pp. 205–211.
- WANG, L., ZHAO, S., 2010, “Study on the Structure-Mechanical Properties Relationship and Antistatic Characteristics of SSBR Composites Filled with SiO₂/CB”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 118, pp. 338–345.

- WANG, M.-J., 1998, “Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 71, n. 3 (jul), pp. 520–589.
- WANG, M.-J., ZHANG, P., MAHMUD, K., 2001, “Carbon—Silica Dual Phase Filler, a new Generation Reinforcing Agent for Rubber: Part IX. Application to Truck Tire Tread Compound”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 74, n. 1 (mar), pp. 124–137.
- WEINER, M., VOGEL, G., WEST, R., 1962, “The Physical Properties and Structure of t-Butyllithium”, *Inorganic Chemistry*, v. 1, n. 3, pp. 654–658.
- WERBOWYJ, R., BYWATER, S., WORSFOLD, D. J., 1986, “Complexes of butadienyllithium oligomers with tetramethylethylenediamine and polymer microstructure in diamine modified butadiene polymerization”, *European Polymer Journal*, v. 22, n. 9, pp. 707–710.
- WILLIAMS, C., 1859, “On Isoprene and Caoutchine.” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 150, pp. 241–255.
- WILLIAMS, P. T., BESLER, S., 1995, “Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components”, v. 74, n. 9 (sep), pp. 1277–1283.
- WILLIS, C., GOODWIN, D., HADDIX, G., et al., 2005. “US20050101741A1 - Anionic polymerization diinitiator and process for preparing same”. .
- WILLIS, C., GOODWIN, D., HADDIX, G., et al., 2008. “US 2008/0111256A1 - Anionic polymerization diinitiator and process for preparing same”. jun.
- WINSTEIN, S., CLIPPINGER, E., FAINBERG, A. H., et al., 1954, “Salt effects and ion-pairs in solvolysis”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 76, n. 9, pp. 2597–2598.
- WOFFORD, F., HSIEH, H. L., 1969, “Copolymerization of butadiene and styrene by initiation with alkylolithium and alkali metal tert-butoxides”, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, v. 7, pp. 461–469.
- WOLF, F. F., FRIEDEMANN, N., FREY, H., 2009, “Poly(lactide)-block-Poly(HEMA) Block Copolymers: An Orthogonal One-Pot Combination of ROP and ATRP, Using a Bifunctional Initiator”, *Macromolecules*, v. 42, n. 15, pp. 5622–5628.
- WU, Y. P., ZHAO, Q. S., ZHAO, S. H., et al., 2008, “The influence of in situ modification of silica on filler network and dynamic mechanical properties of silica-filled solution styrene - Butadiene rubber”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 108, n. 1, pp. 112–118.

- YAGCIRC;CI, Y., ÖNEN, A., 1991, “Bifunctional Initiators. III. Photochemical Synthesis of Block Copolymers of Styrene and Methyl Methacrylate with the Aid of Azo-benzoin Initiators”, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, v. 28, n. 1, pp. 129–141.
- YAN, D., 1997, “Theoretical analysis of the reaction between equivalent quantities of sec-butyllithium and m-divinylbenzene”, *Polymer*, v. 38, n. 15, pp. 3991–3996.
- YAN, H., TIAN, G., SUN, K., et al., 2005, “Effect of silane coupling agent on the polymer-filler interaction and mechanical properties of silica-filled NR”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 43, n. 5 (mar), pp. 573–584.
- YU, Y. S., JÉRÔME, R., FAYT, R., et al., 1994, “Efficiency of the sec-Butyllithium/m-Diisopropenylbenzene Diadduct as an Anionic Polymerization Initiator in Apolar Solvents”, *Macromolecules*, v. 27, n. 21, pp. 5957–5963.
- YU, Y. S., DUBOIS, P., JÉRÔME, R., et al., 1996a, “Difunctional Initiator Based on 1,3-Diisopropenylbenzene. 2. Kinetics and Mechanism of the sec-Butyllithium/1,3-Diisopropenylbenzene Reaction”, *Macromolecules*, v. 29, n. 5 (jan), pp. 1753–1761.
- YU, Y. S., DUBOIS, P., JÉRÔME, R., et al., 1996b, “Difunctional initiator based on 1,3-diisopropenylbenzene. IV. Synthesis and modification of polyalkyl methacrylate-b-styrene-b-butadiene-b-styrene-b-alkyl methacrylate (MSBSM) thermoplastic elastomers”, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, v. 34, n. 11, pp. 2221–2228.
- YU, Y., DUBOIS, P., JÉRÔME, R., et al., 1996c, “Difunctional initiators based on 1,3-diisopropenylbenzene .3. Synthesis of a pure dilithium adduct and its use as difunctional anionic polymerization initiator”, *Macromolecules*, v. 29, n. 8, pp. 2738–2745.
- ZANZIG, D. J., SANDSTROM, P. H., CRAWFORD, M. J., et al., 1997. “USOO5614580A - Tire with silica reinforced tread” . .
- ZHANG, Q., WANG, T., FAN, W., et al., 2014, “Evaluation of the properties of bitumen modified by SBS copolymers with different styrene-butadiene structure”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 12, pp. 1–7.
- ZHANG, Z., ZHANG, L., LI, Y., et al., 2005, “New fabricate of styrene-butadiene rubber/montmorillonite nanocomposites by anionic polymerization”, *Polymer*, v. 46, n. 1, pp. 129–136.