

Capítulo 14

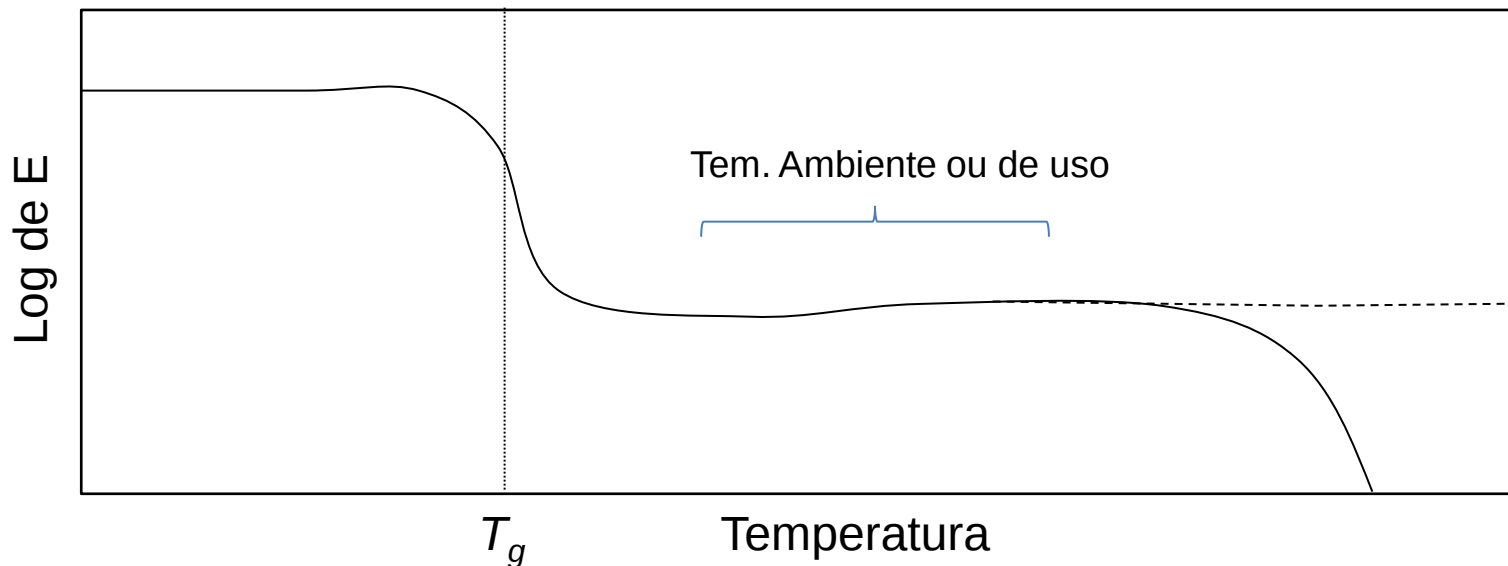
Os Elastômeros

AJF Carvalho

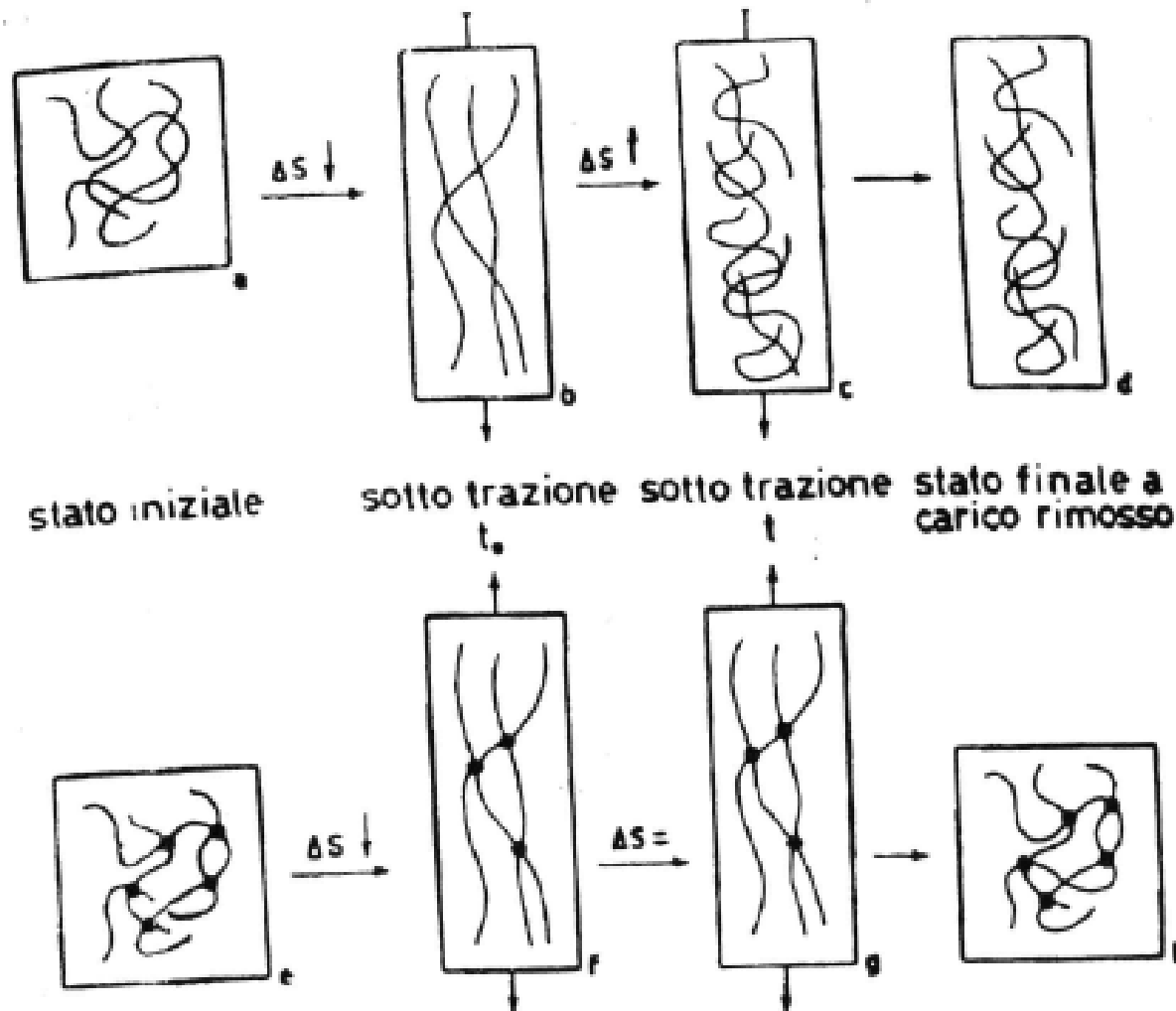
Principais características dos elastômeros

1. Os elastômeros são úteis acima da sua temperatura de transição vítrea.
2. Eles possuem a capacidade de se alongar e retrair rapidamente.
3. Eles têm alto módulo e resistência quando esticados.
4. Os polímeros têm um conteúdo cristalino baixo ou insignificante.
5. A massa molar é grande o suficiente para a formação da rede, ou eles devem ser reticulados.

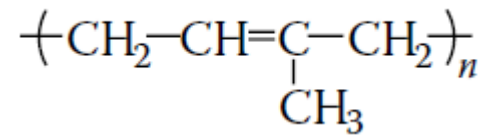
A T_g determina o intervalo de uso do material elastomérico (materiais amorfos)



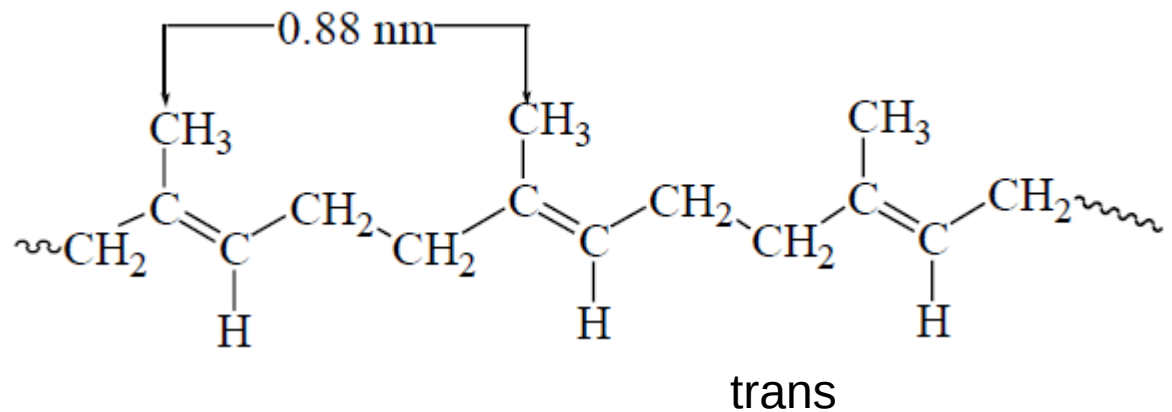
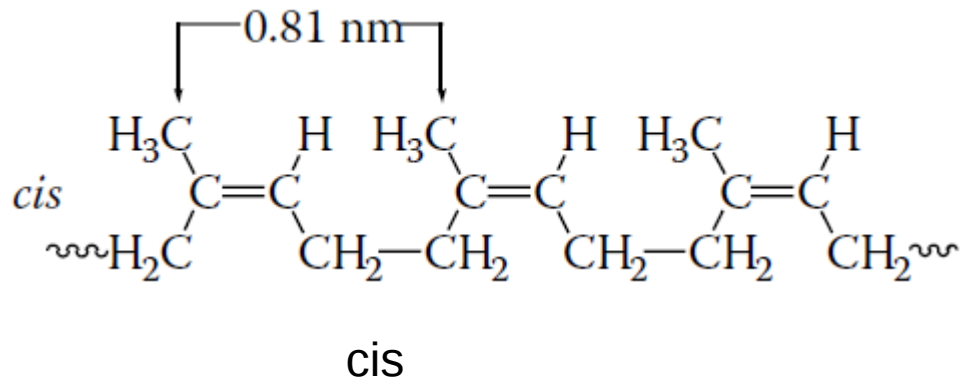
Capacidade de se deformar elasticamente até várias vezes o tamanho original (~ 800 %). Quando estendido pode ocorrer o escorregamento das cadeias e o seu reagendamento. Deformação elástica em elastômeros não vulcanizados (acima) e vulcanizados (abaixo)



Borracha Natural:



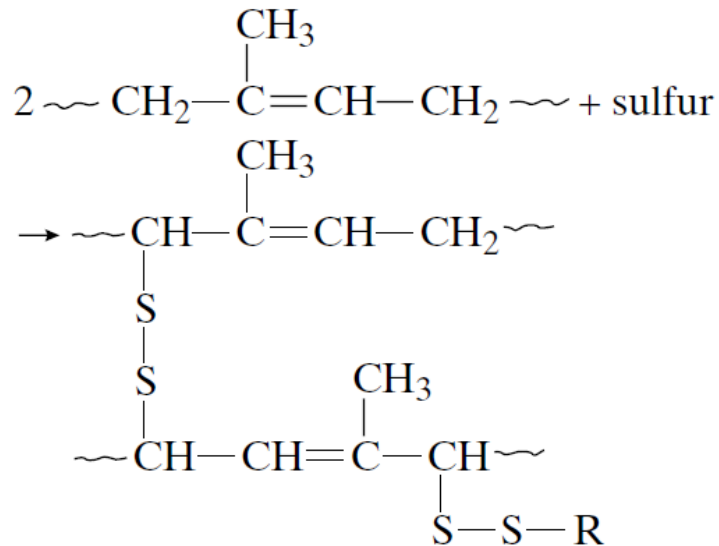
- Cis- poli(isopreno) = Hevea Brasiliensis
- Trans- poli(isopreno) = Gutta Percha



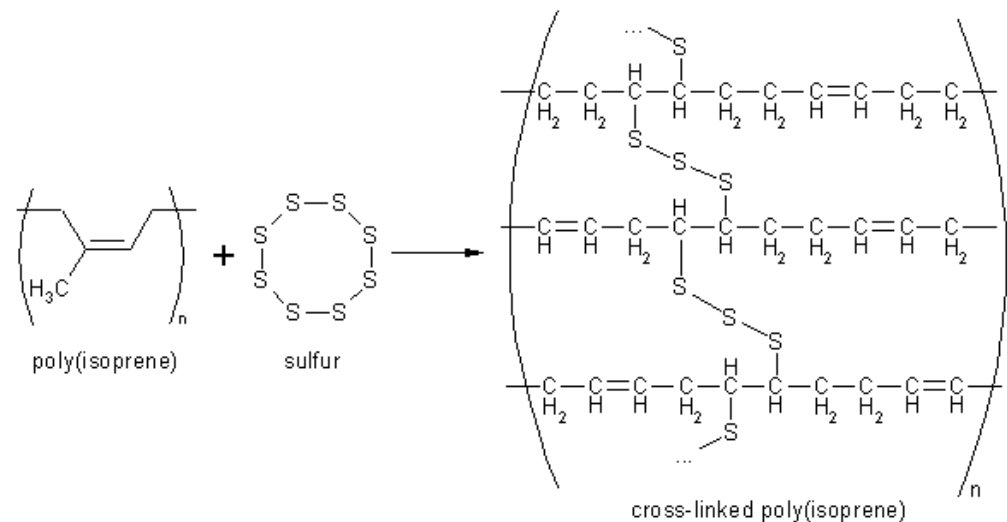
Vulcanização da Borracha Natural:

- Enxofre
- Iniciadores radiculares

Goodyear (1839) U.S.
Hancock (1843) U.K.



3 phr enxofre = elastômero
30 phr enxofre = ebonite



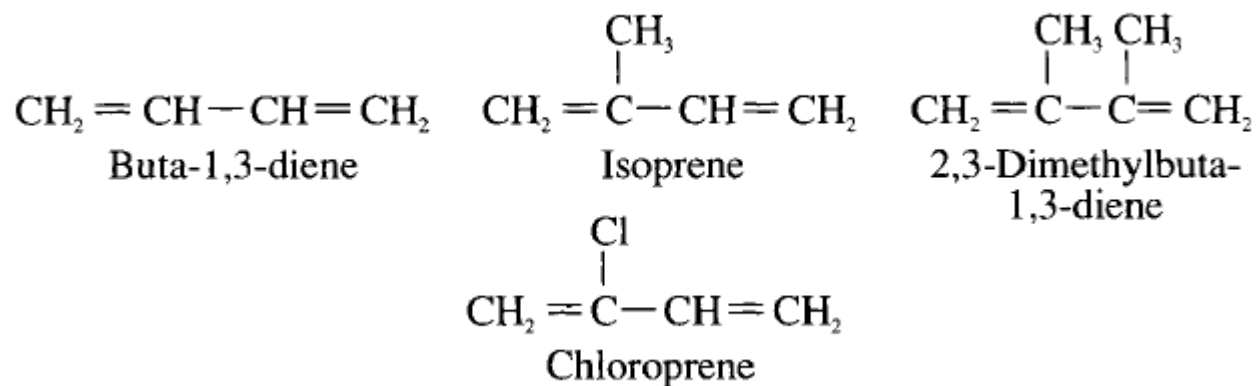
Dados de produção de alguns tipos de borracha de grande importância comercial.

	1983	1987	1992
Diene rubbers:			
Natural rubber (NR)	3057	4494	5229
Styrene-butadiene rubber (SBR)	2503	2677	2670
Butadiene rubber (BR)	903	1087	1251
Isoprene rubber (IR)	120	113	115
Chloroprene rubber (CR)	292	292	260
Nitrile rubber (NBR)	189	231	255
Olefin rubbers:			
Ethylene-propylene terpolymer (EPDM)	373	534	617
Butyl rubber (IIR)	372		
Other rubbers	92	552	606
All plastics materials (approx.)	60 000	75 000	90 000

Note:

- (1) Separate data for butyl rubber not available after 1983, but it is believed to be in decline.
- (2) Data for synthetic rubber production exclude production from the one-time USSR, Central Europe and Socialist Countries of Asia.
- (3) Data for thermoplastic rubber (see Chapter 31) are excluded.

Monômeros comumente empregados na síntese de borrachas via poliadição nas posições 1,4.



Sistemas de vulcanização comumente empregados. NR = Borracha Natural

<i>Additive (per 100 pts polymer)</i>	<i>Polymer</i>				
	<i>NR</i>	<i>SBR</i>	<i>NBR</i>	<i>IIR</i>	<i>EPDM</i>
Sulphur	2.5	2.0	1.5	2.0	1.5
Zinc oxide	5.0	5.0	5.0	3.0	5.0
Stearic acid	2.0	2.0	1.0	2.0	1.0
TBBS	0.6	1.0	—	—	—
MBTS	—	—	1.0	0.5	—
MBT	—	—	—	—	1.5
TMTD	—	—	0.1	1.0	0.5

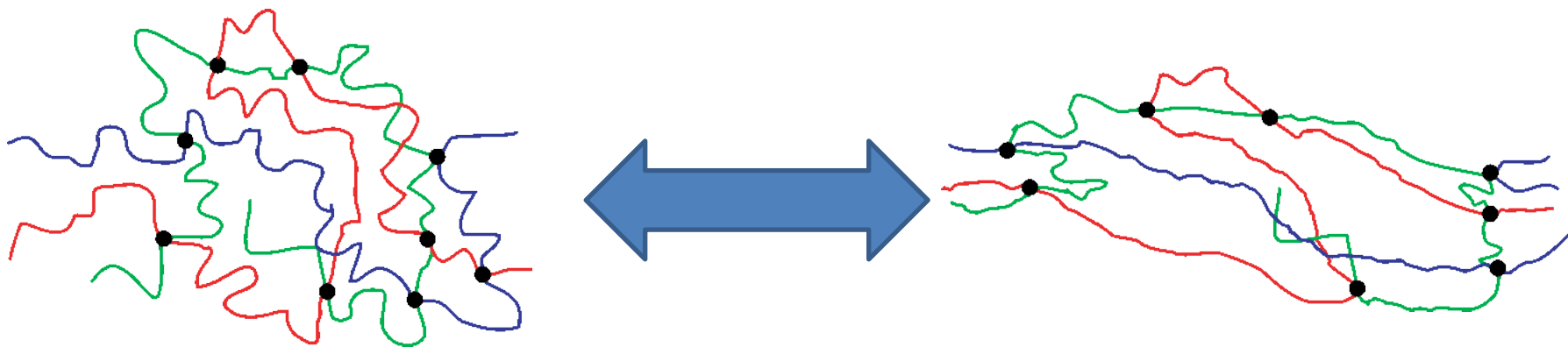
TBBS *N*-t-Butylbenzothiazole-2-sulphenamide

MBTS Dibenzothiazole disulphide

MBT 2-Mercaptobenzothiazole

TMTD Tetramethythyuram disulphide

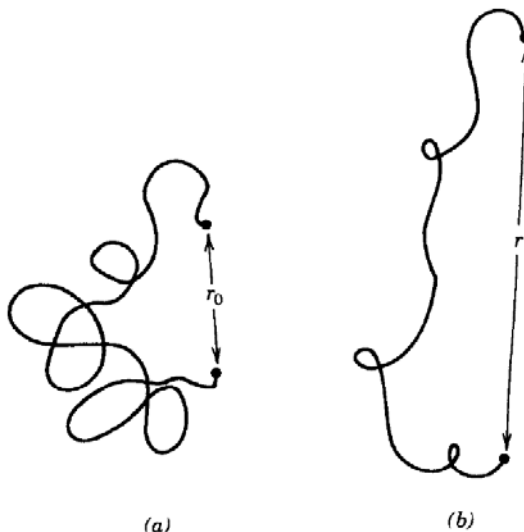
A deformação elástica em um elastômero



Cadeia enovelada não submetida à tensão

Cadeia estendida quando submetida a tensão

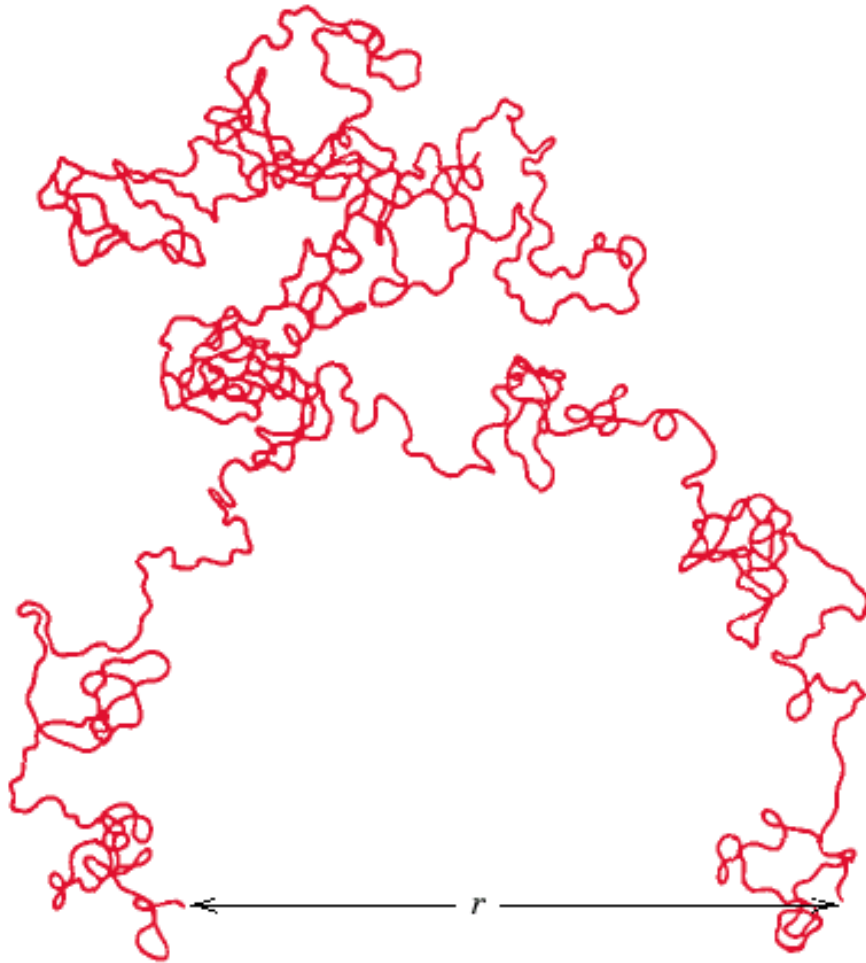
Consequência quanto a conformação



(a)

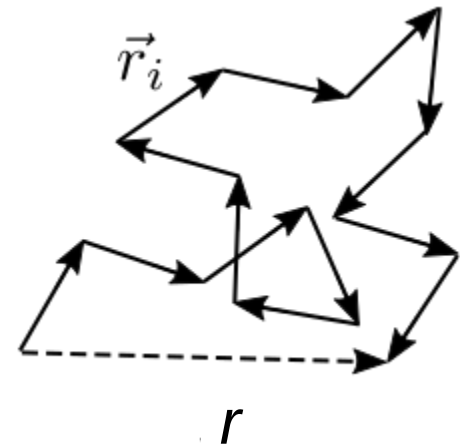
(b)

A cadeia ideal aleatória equivalente



$$(\bar{r}^2)^{1/2} = nl^{1/2}$$

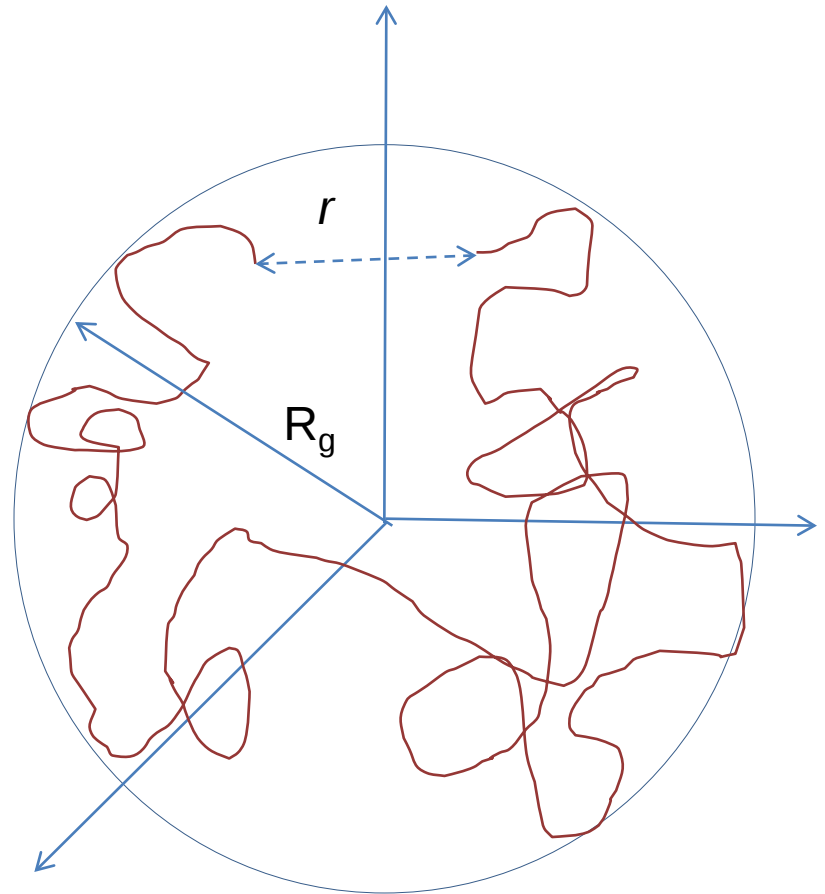
ou

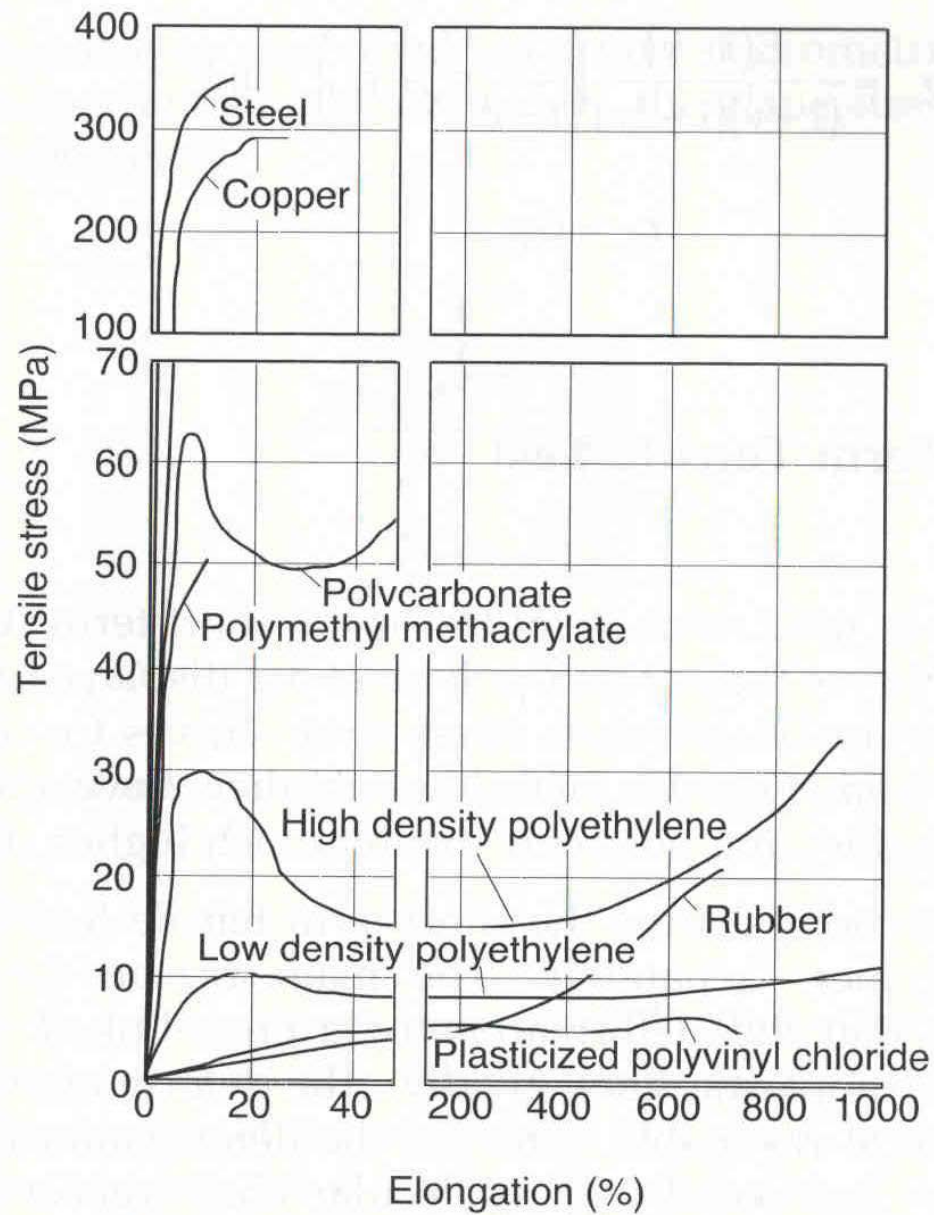


$$\bar{r}^2 = nl^2$$

Para cadeias lineares, flexíveis, de alta massa molar, e de conformação aleatória, o raio de giração, R_g , pode ser dado pela seguinte relação com a distância ponta a ponta (r):

$$R_g = \frac{\bar{r}}{\sqrt{6}}$$





Curvas de tensão-deformação para vários materiais

Borracha termoplástica – Reticulação Física

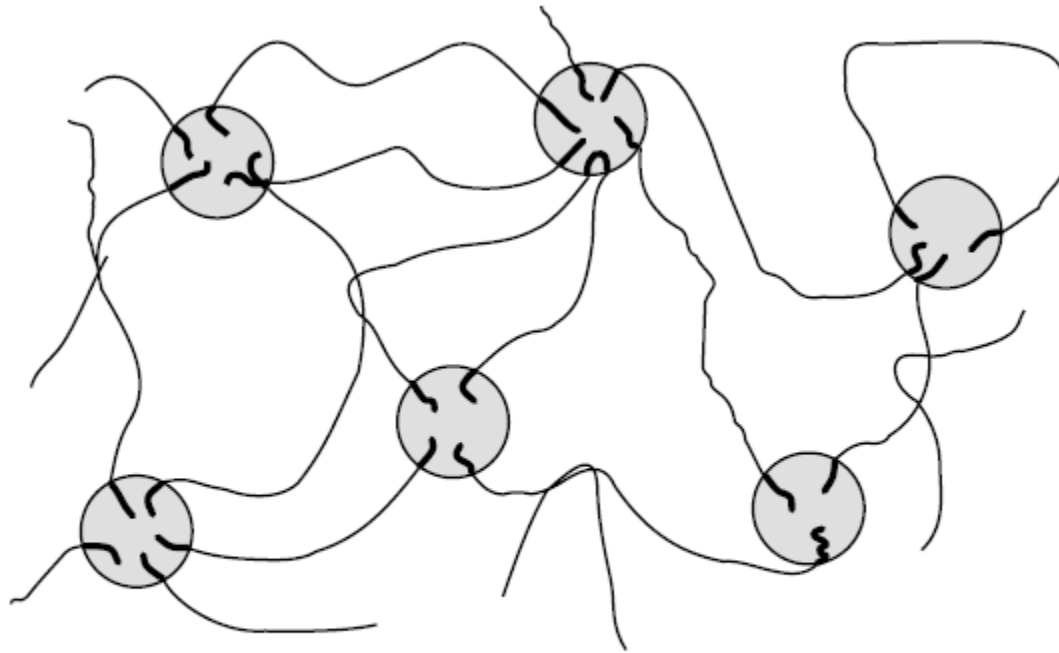


Figura 1. Representação simplificada da estrutura de um copolímero em bloco do tipo SEBS^[11].

Copolímeros em bloco SEBS (b-estireno-etileno-butadieno-b-estireno). A matriz é composta por um material elastomérico (copolímero estatístico etileno-butadieno) com T_g abaixo da temperatura ambiente. Os domínios de poliestireno representados por esferas cinza funcionam como pontos de ligação cruzada. Acima da T_g do poliestireno esse domínios são destruídos permitindo o processamento do material como um termoplástico.

Table 9.4 Structures of elastomeric materials

Name	Structure
A. Diene elastomers	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C=CH-CH}_2\text{)-}_n \end{array}$
Polybutadiene	$\text{X} = \text{H}$
Polyisoprene	$\text{X} = \text{CH}_3$
Polychloroprene	$\text{X} = \text{Cl}$
B. Acrylics	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-}_n \\ \\ \text{O=C-O-X} \\ \text{X} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-} \end{array}$
Poly(ethyl acrylate)	
C. EPDM ^a	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)-}_m \text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{))}_n$
D. Thermoplastic elastomers	ABA
Poly(styrene- <i>block</i> -butadiene- <i>block</i> -styrene)	A = polystyrene B = polybutadiene
Segmented polyurethanes	-(AB)-_n A = polyether (soft block) B = aromatic urethane (hard block) A = poly(butylene oxide) B = poly(terephthalic acid-ethylene glycol)
E. Inorganic elastomers	
Silicone rubber	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(Si-O)-}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Polyphosphazenes	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{-(N=P)-}_n \end{array}$

^aEthylene-propylene diene monomer.

Estado Elástico Borrachoso

Os elastômeros apresentam um comportamento característico único, caracterizado pelas seguintes aspectos:

- Grande capacidade de deformação
- Recuperação completa, mesmo com deformações muito expressivas (até 500%).
- Não ocorre deformação residual ou permanente após o ciclo de estiramento e relaxação.
- Com o estiramento a borracha se torna mais resistente (o módulo se eleva muito).

Aspectos Termodinâmicos

1806 - John Gough

- (1) a temperatura de uma amostra de borracha se altera quando uma rápida mudança no seu comprimento é realizado (análogo à mudança de temperatura sofrida por um gás sujeito a uma rápida mudança de volume),
- (2) uma amostra de borracha sob tensão constante apresenta mudança de comprimento conforme a temperatura é alterada (também podemos fazer analogia com um gás).

A origem da força retrativa

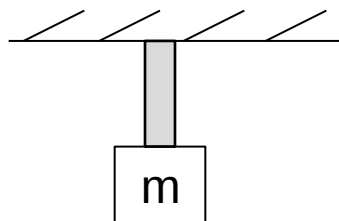
O aumento na temperatura ocasionará as seguintes reações nos materiais: a) uma lâmina metálica tensionada, b) em um pedaço de borracha tensionado e d) em um gás pressurizado:

O metal sofre um aumento na sua deformação (aumento da oscilação dos átomos em torno de sua posição de equilíbrio)

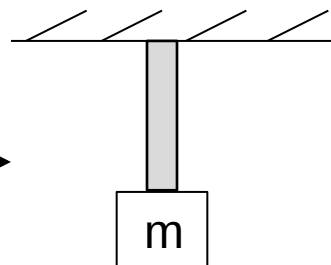
A borracha sofre uma retração (A expansão provoca uma redução da entropia. O Aquecimento favorece a movimentação, o que permite uma diminuição da entropia com a retração das cadeias)

O gás sofre expansão (o aquecimento permite a expansão e o aumento da entropia que foi reduzida com a compressão).

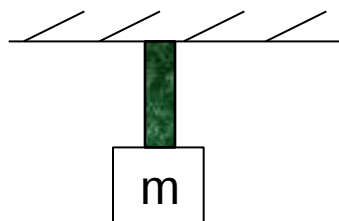
metal



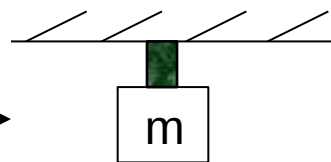
Calor →



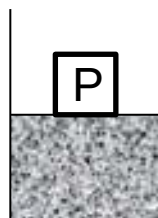
borracha



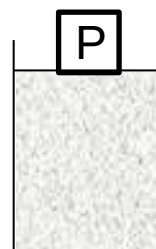
Calor →



gás

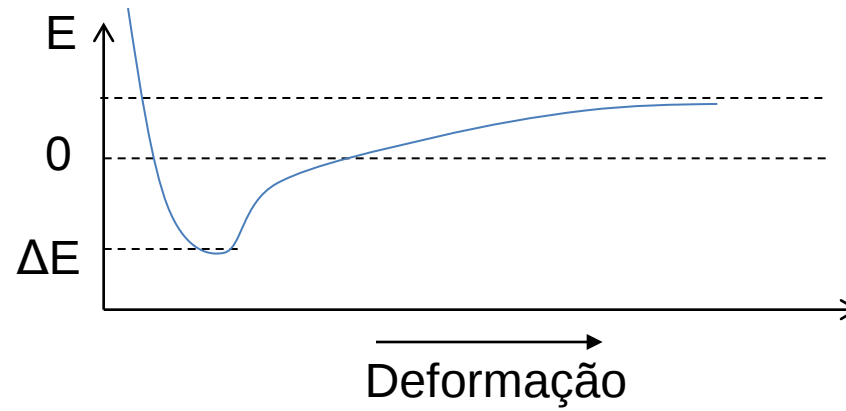


Calor →



Aumento da entropia

metal



borracha

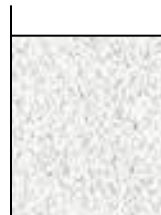


Deformação



Diminuição da entropia

gás



Deformação



No metal a deformação afasta os átomos do metal de sua posição de equilíbrio e no caso da borracha (estiramento) e do gás (compressão) a deformação provoca uma diminuição da entropia e o sistema libera calor (aquece).

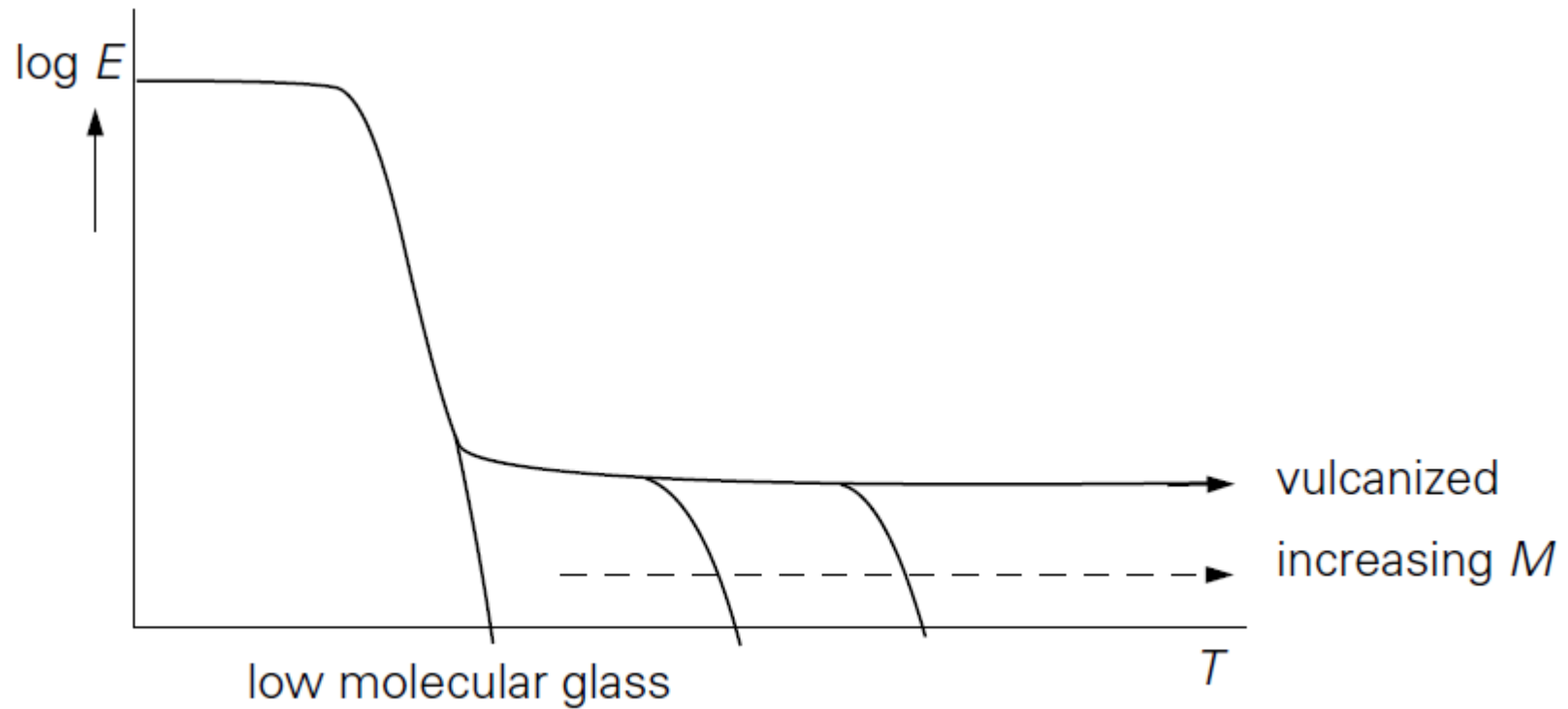
Table 9.1 Corresponding concepts in ideal gases and ideal elastomers

$PV = nRT$	$G = nRT$
Entropy calculated from probabilities of finding n molecules in a given volume	Entropy calculated from probability of finding end-to-end distance r at r_0
Probability of the gas volume spontaneously decreasing $(\partial U/\partial V)_T = 0$; internal energy assumed zero	Probability of an elastomer strip spontaneously elongating $(\partial U/\partial V)_{T,V} = 0$; internal energy assumed constant
Molar volume of gas assumed zero	Elastomer assumed incompressible (molar volume is constant)
Pressure P given by $-(\partial F/\partial V)_T$	Retractive force f given by $-(\partial F/\partial V)_{T,V}$

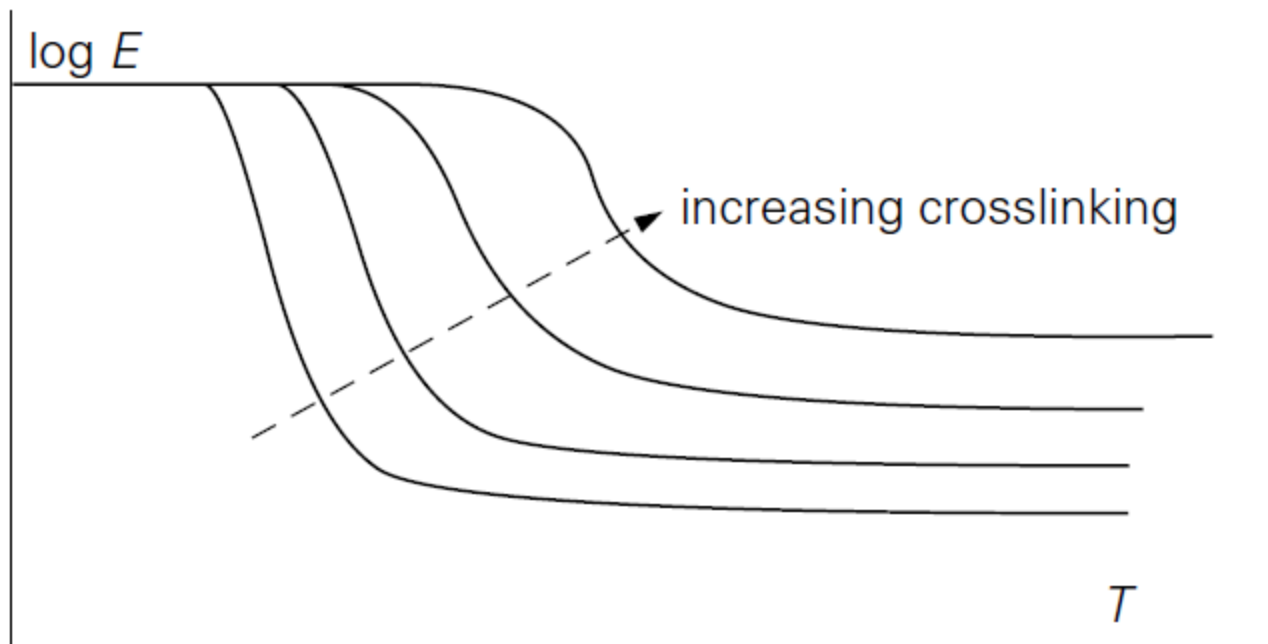
Sperling pg. 442

Relações Estrutura/Propriedade (Módulo em função da temperatura)

Efeito da vulcanização do aumento da massa molar e da (reticulação) no estado borrachos



Efeito do Grau de reticulação (crosslinking)



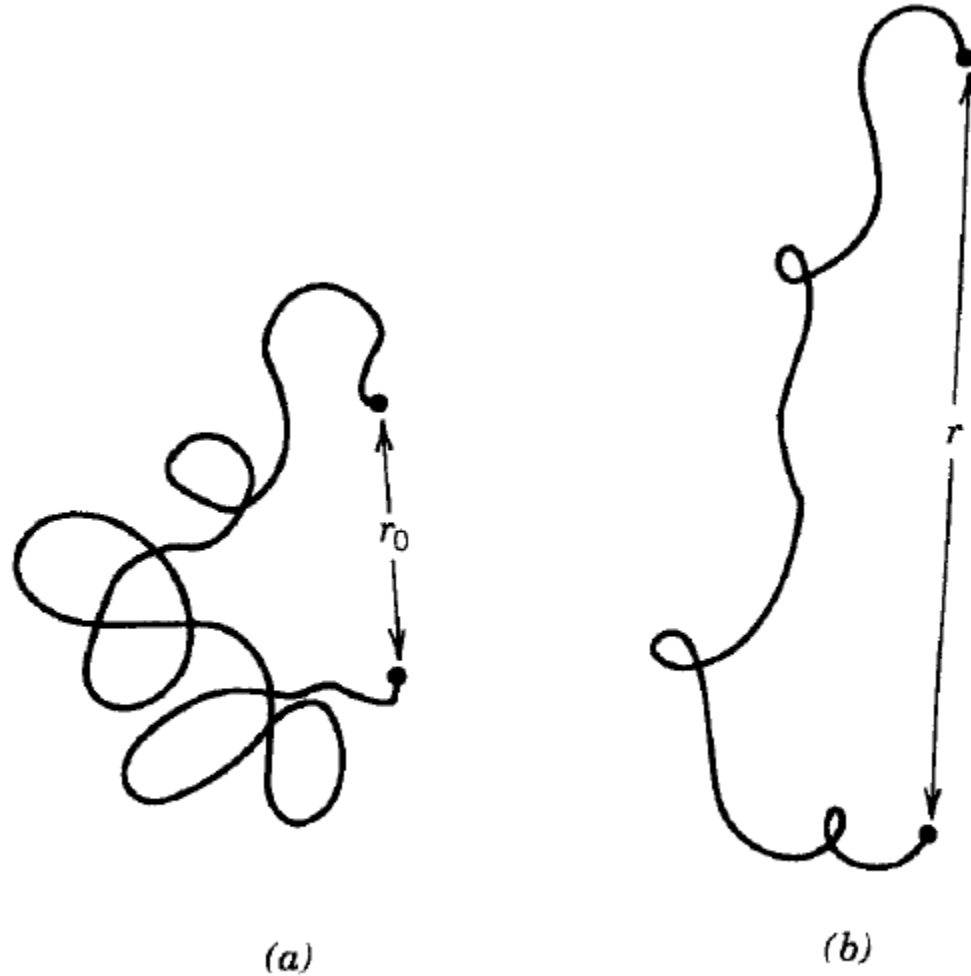


Figure 9.4 A network chain segment: (a) relaxed, with a random coil conformation, and (b) extended, owing to an external stress.

Tensão de retração, σ em função da taxa de extensão (deformação) α

$$\sigma = nRT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right)$$

Note a similaridade com:
 $P = nRT/V$ da Lei dos Gases

$$\alpha = L/L_0$$

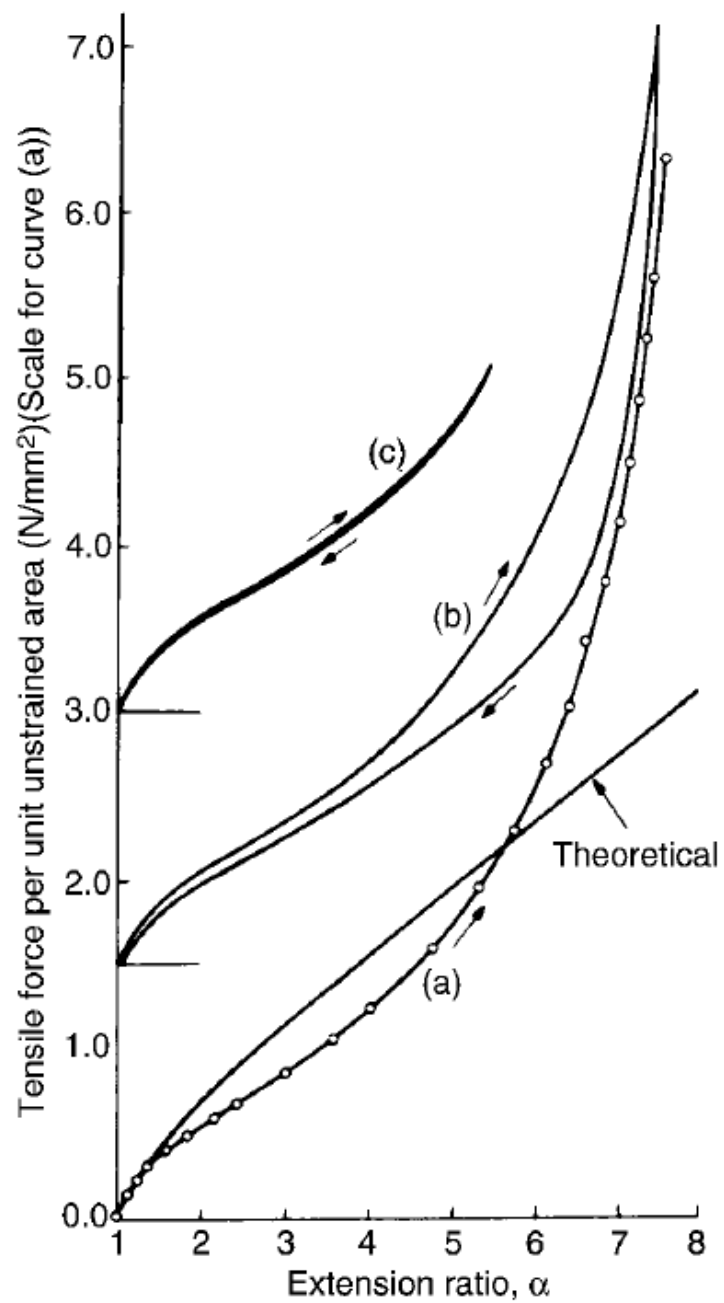
RT = Constante dos gases x temperatura absoluta

n = número de segmentos por unidade de volume

$n = \rho/M_c$ (densidade/massa molar entre os pontos de reticulação)

$$\sigma = nRT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right)$$

$$\alpha = L/L_0$$



Fim